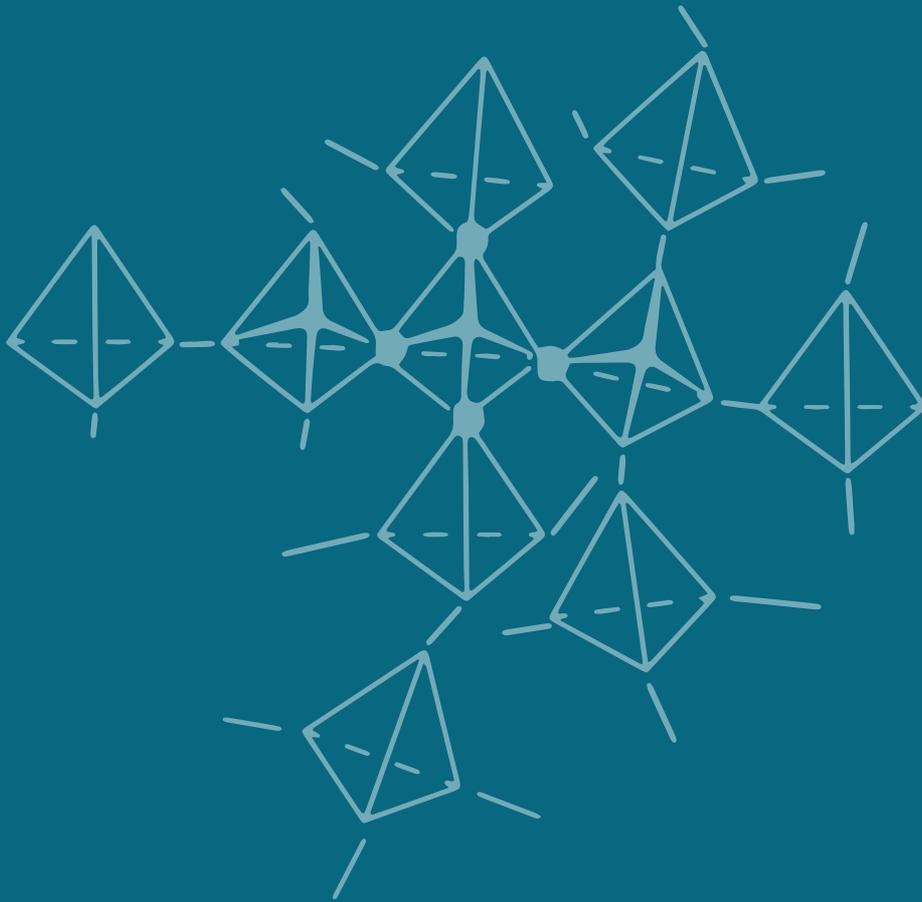


Francesco P. Vetere

Elementi di petrologia sperimentale




FIRENZE
UNIVERSITY
PRESS


USiena
PRESS

Ricerca
Didattica
Terza missione
all'Università di Siena

UNIVERSI

UNiverSI
Ricerca – Didattica – Terza missione
all'Università di Siena

- 2 -

UNiverSI. Ricerca – Didattica – Terza missione
all'Università di Siena

Direttrice di collana

Roberta Mucciarelli, Università degli Studi di Siena, Italia

Comitato scientifico

Guido Badalamenti, Università degli Studi di Siena, Italia

Federico Barnabè, Università degli Studi di Siena, Italia

Riccardo Castellana, Università degli Studi di Siena, Italia

Emilia Maellaro, Università degli Studi di Siena, Italia

Giovanni Minnucci, Università degli Studi di Siena, Italia

Federico Rossi, Università degli Studi di Siena, Italia

Francesco P. Vetere

Elementi di petrologia sperimentale

FIRENZE UNIVERSITY PRESS | USIENA PRESS

2024

Elementi di petrologia sperimentale / Francesco Pasqualino Vetere. – Firenze : Firenze University Press ; Siena : USiena PRESS, 2024.
(UNIVerSI. Ricerca – Didattica – Terza missione all'Università di Siena ; 2)

<https://books.fupress.com/isbn/9791221502473>

ISBN 979-12-215-0246-6 (Print)

ISBN 979-12-215-0247-3 (PDF)

ISBN 979-12-215-0248-0 (XML)

DOI 10.36253/979-12-215-0247-3

Graphic design: Alberto Pizarro Fernández, Lettera Meccanica SRLs

Volume published with the support of the Programme for Open Access Publications, University of Siena and the Department of Environment, Earth and Physical Sciences.



Peer Review Policy

Peer-review is the cornerstone of the scientific evaluation of a book. All FUP - USiena PRESS's publications undergo a peer-review process by external experts under the responsibility of the Editorial Board and the Scientific Boards of each series (DOI 10.36253/fup_best_practice.3).

Referee List

In order to strengthen the network of researchers supporting FUP - USiena PRESS's evaluation process, and to recognise the valuable contribution of referees, a Referee List is published and constantly updated on FUP - USiena PRESS's website (DOI 10.36253/fup_referee_list).

USiena PRESS Editorial Board

Roberta Mucciarelli (President), Federico Barnabè (Economics Sciences), Giovanni Minnucci (Law and Political Science), Emilia Maellaro (Biomedical Sciences), Federico Rossi (Technical Sciences), Riccardo Castellana (Humanities), Guido Badalamenti (Head of Library System), Marta Bellucci (Managing editor).

Best Practice in Scholarly Publishing (DOI 10.36253/fup_best_practice)

The online digital edition is published in Open Access on www.fupress.com.

Content license: except where otherwise noted, the present work is released under Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0 International (CC BY-SA 4.0: <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/legalcode>). This license allows you to share any part of the work by any means and format, modify it for any purpose, including commercial, as long as appropriate credit is given to the author, any changes made to the work are indicated and a URL link is provided to the license.

Metadata license: all the metadata are released under the Public Domain Dedication license (CC0 1.0 Universal: <https://creativecommons.org/publicdomain/zero/1.0/legalcode>).

© 2024 Author(s)

Published by Firenze University Press and USiena PRESS

Powered by Firenze University Press
Università degli Studi di Firenze
via Cittadella, 7, 50144 Firenze, Italy
www.fupress.com

*This book is printed on acid-free paper
Printed in Italy*

A mia moglie Stephanie che si è sempre messa in secondo piano per favorire chi le sta vicino.

A Giulia e Serena, *feeding ingredients* di questa meravigliosa storia.

Sommario

| | |
|---|----|
| Prefazione | 11 |
| Introduzione | 13 |
| 1. Struttura e composizione dell'interno della Terra | 15 |
| 2. Crosta, mantello e nucleo | 17 |
| 3. Nascita della petrologia sperimentale | 19 |
| 4. La petrologia sperimentale negli ultimi cinquant'anni | 26 |
| Capitolo 1 | |
| Distribuzione della pressione e del calore all'interno della Terra e formazione delle rocce | 27 |
| 1.1 Distribuzione della pressione all'interno della terra | 27 |
| 1.2 Gradiente di temperatura e flusso di calore nella litosfera | 29 |
| 1.3 Calore all'interno della Terra e la geoterma | 30 |
| 1.4 Temperature nella litosfera | 31 |
| 1.5 Formazione delle rocce ignee | 33 |
| 1.6 Fusione del mantello: le cause principali | 34 |
| 1.7 Effetto della pressione sulla fusione | 35 |
| 1.8 Raffreddamento dei corpi ignei e flusso di calore | 37 |
| 1.8.1 Introduzione | 37 |
| 1.8.2 Teoria generale della conduzione di calore | 38 |
| 1.8.3 Conduzione di calore attraverso un piano di contatto | 40 |
| 1.8.4 Raffreddamento dovuto a irraggiamento | 42 |
| Capitolo 2 | |
| Proprietà chimico-fisiche dei magmi | 45 |
| 2.1 Struttura dei sistemi silicatici | 46 |
| 2.2 Temperatura del magma | 57 |
| 2.3 Densità del magma | 58 |

| | |
|---|-----|
| 2.4 Fugacità dell'ossigeno (fO_2) nei processi magmatici | 61 |
| 2.4.1 Variazione della fO_2 con la temperatura e la pressione | 62 |
| 2.5 Solubilità dei volatili nel magma | 65 |
| 2.5.1 Solubilità dell' H_2O | 66 |
| 2.5.2 Solubilità di $H_2O + CO_2 + Cl + S + F + N +$ gas nobili | 70 |
| 2.5.3 Solubilità dei volatili e modellistica | 72 |
| 2.6 Diffusione degli elementi nei magmi | 73 |
| Capitolo 3 | |
| Reologia dei sistemi magmatici | 77 |
| 3.1 Introduzione | 77 |
| 3.2 Viscosità e viscoelasticità | 80 |
| 3.3 Viscosità: composizione e temperatura | 86 |
| 3.4 La temperatura di transizione vetrosa (T_g) | 89 |
| 3.5 τ , tempo di rilassamento strutturale | 94 |
| 3.6 Concetto di strong e fragile nei fusi silicatici | 96 |
| 3.7 Reologia del magma | 97 |
| 3.8 Interazione fra particelle sferiche e non nei fluidi | 102 |
| 3.9 Modelli reologici per sistemi multifase | 107 |
| Capitolo 4 | |
| La progettazione sperimentale: metodologie e applicazioni | 113 |
| 4.1 Preparazione del campione, contenitori e tecniche di fusione | 115 |
| 4.2 Termocoppie | 116 |
| 4.3 Tecnica delle alte pressioni: autoclave a riscaldamento esterno (EHPV) ed interno (IHPV), e presse a mezzo solido (PC, MA, DAC) | 116 |
| 4.4 Alcune tecniche sperimentali utilizzate per la determinazione della viscosità dei magmi | 124 |
| 4.4.1 <i>Falling sphere</i> | 124 |
| 4.4.2 Viscosimetro | 127 |
| 4.4.3 Dilatometri e metodologia <i>creep</i> e <i>micro-penetration</i> | 130 |
| 4.5 Tecniche sperimentali per il monitoraggio della fO_2 | 132 |
| Capitolo 5 | |
| Tecniche di microanalisi in petrologia | 135 |
| 5.1 Diffrazione ai raggi X | 135 |
| 5.2 Microsonda a scansione elettronica (EPMA) e microscopia a scansione elettronica (SEM) | 138 |
| 5.2.1 EPMA | 138 |
| 5.2.2 SEM | 143 |
| 5.2.3 Elettroni retrodiffusi (<i>backscattered electrons</i>) e immagini BSE | 143 |
| 5.3 TEM | 144 |
| 5.4 Sistemi di ablazione laser: LA-ICP-MS | 145 |

| | |
|--|-----|
| 5.5 Tecniche spettroscopiche | 145 |
| Capitolo 6 | |
| Analisi d'immagine applicata alle rocce magmatiche | 149 |
| 6.1 Tecniche di analisi delle tessiture delle rocce ignee | 149 |
| 6.2 Stereologia: da osservazioni 2D a 3D | 152 |
| 6.3 La distribuzione delle taglie dei cristalli: Crystal Size Distribution (CSD) | 153 |
| 6.4 Software dedicati all'analisi d'immagine e CSD | 156 |
| Capitolo 7 | |
| La petrologia sperimentale applicata a sistemi extraterrestri | 159 |
| 7.1 Introduzione | 159 |
| 7.2 Approccio sperimentale | 162 |
| 7.3 Approccio analitico | 166 |
| Conclusioni e prospettive future | 171 |
| APPENDICE | |
| Esempio di analisi d'immagine tramite ImageJ | 177 |
| Riferimenti bibliografici | 185 |
| Ringraziamenti | 207 |

Prefazione

Poter direttamente investigare i processi che governano il formarsi, l'interazione e la risalita dall'interno della Terra dei magmi è, tutt'oggi, quasi del tutto impossibile. Quello che i ricercatori hanno a disposizione sono dei sistemi e delle macchine che simulano tali processi magmatici che generalmente, avvengono ad alte temperature e pressioni. I processi chimico-fisici imputati per la differenziazione magmatica, come ad esempio la cristallizzazione frazionata o i processi di mixing (quali responsabili dell'interazione di magmi composizionalmente diversi), sono studiati ormai da decenni e hanno dato modo di costruire modelli che, seppur in parte, possono considerarsi come una finestra dalla quale è possibile studiare e capire quello che dovrebbe accadere all'interno della Terra. L'uso del condizionale è dettato dal fatto che, alcune volte, i dati sperimentali risultano, per una serie di ragioni che tratteremo nel seguito di questo testo, fuorvianti e quindi non rispecchiano appieno i sistemi naturali. I modelli matematici disponibili e oggi molto utilizzati, sono stati arricchiti, nel corso degli anni, da dati derivati dallo studio sperimentale e che rappresentano l'unica fonte in mano agli studiosi che permette di avere un'idea di ciò che

effettivamente avviene quando del materiale di natura magmatica viene sottoposto ad elevate pressioni (profondità), temperature e diverse condizioni redox.

La petrologia sperimentale è una scienza abbastanza giovane ed in continua evoluzione. Basti ricordare gli studi pionieristici di Reaumur (1726) e di Sir James Hall (1761-1832) che è da considerarsi il 'padre' della petrologia sperimentale. Nei primi del 1900 N. L. Bowen (con lo studio della reazione tra forsterite, diopside e SiO_2 del 1914) diede un grande apporto per l'interpretazione dei dati sperimentali applicati a sistemi di interesse geologico. Gli studi di Ikuo Kushiro che negli anni 1960 lavorò in diversi laboratori come il prestigioso Geophysical Laboratory of the Carnegie Institution di Washington ed il Geological Institute della University of Tokyo, hanno contribuito a migliorare le nostre conoscenze sui magmi, sulla loro evoluzione e sui processi di trasferimento dal luogo di formazione fino sulla superficie terrestre. Il suo lavoro insieme ad altri scienziati del calibro di Hat Yoder (chi studia petrologia conosce bene gli studi di Yoder e Tilly sull'origine dei basalti del 1962) sono ancor oggi di fondamentale importanza e spesso vengono utilizzati come punti di partenza per nuovi

studi atti ad una migliore comprensione dei processi che governano i magmi e che seppur indirettamente, consentono la vita sul nostro pianeta.

Il libro si propone di fornire una panoramica completa di questa disciplina fondamentale della geologia che utilizza l'esperimento per comprendere la formazione e l'evoluzione delle rocce. Grazie alle tecniche sperimentali, i petrologi sono in grado di riprodurre le condizioni di pressione, temperatura e composizione chimica presenti nelle profondità della Terra, al fine di studiare come le rocce si formano e si trasformano.

La petrologia sperimentale ha svolto un ruolo cruciale nella comprensione della dinamica interna del nostro pianeta, fornendo informazioni sulle condizioni termodinamiche e sulla composizione delle rocce che si trovano a decine/centinaia di chilometri sotto la superficie terrestre. Inoltre, ha permesso di comprendere l'origine delle rocce ignee, metamorfiche e sedimentarie, nonché la loro interazione con l'ambiente circostante.

Questo libro è destinato a quanti vogliono approfondire la loro conoscenza della petrologia sperimentale e delle sue applicazioni nella geologia e in altre discipline scientifiche. Nel corso del libro, saranno presentati i principali strumenti e le tecniche utilizzate dai petrologi sperimentali, accompagnati da esempi di esperimenti e dati raccolti in laboratorio.

Tutto quanto riportato in questo testo ha il fine di fornire agli studenti/ricercatori una possibile traccia da seguire ed integrare, senza alcuna pretesa di completezza. La maggior parte delle nozioni riportate sono frutto di un'esperienza diretta pluriennale in diversi laboratori sperimentali europei e dalla collaborazione internazionale che lo stesso autore ha avuto la fortuna di avere nel corso degli ultimi decenni.

Dopo una breve introduzione si farà un *excursus* sulla nascita della petrologia sperimentale, i principi ed i suoi limiti. Nel primo capitolo si farà una breve introduzione sui processi di formazione dei magmi e tratterà della formazione delle rocce ignee. Il secondo capitolo verterà su alcuni dei più importanti parametri fisico-chimici

dei fusi silicatici (densità, diffusione, solubilità, fugacità dell'ossigeno) in relazione alla chimica dei sistemi silicatici ed i relativi modelli utilizzati. Nel terzo capitolo sarà trattata la reologia dei sistemi magmatici e relativi modelli reologici per sistemi multifase. Il quarto capitolo verterà su alcune macchine per la simulazione delle alte temperature e pressioni e per il controllo della fO_2 e sulle principali metodologie applicate per lo studio delle proprietà fisiche dei magmi e, più in generale, sulla progettazione sperimentale. Nel quinto capitolo saranno elencate e descritte le più comuni tecniche analitiche per lo studio dei prodotti naturali e sperimentali. Il sesto capitolo darà una breve descrizione delle tecniche di analisi d'immagine applicate alla petrologia. Nel settimo capitolo si discuterà di possibili applicazioni della petrologia sperimentale a pianeti del nostro sistema solare. Nelle conclusioni finali si metteranno in luce le possibili direzioni da intraprendere per migliorare le nostre conoscenze sulle dinamiche petrologiche sia sulla Terra che a livello planetario.

Siena, 30 giugno 2023

Introduzione

Prima di parlare di come la petrologia sperimentale sia entrata autoritariamente nelle Scienze della Terra e come abbia consentito di risolvere alcune importanti problematiche sia della storia composizionale che evolutiva della Terra, è necessario, seppur brevemente, richiamare alcuni concetti riguardo l'origine e la suddivisione interna del nostro Pianeta ed ancor prima del nostro sistema solare.

Il sistema solare (Figura 1) è nato circa 4,6 miliardi di anni fa dalla contrazione di una grande nube di gas e polveri, chiamata nebulosa solare. La teoria più accreditata suggerisce che la nebulosa sia stata 'disturbata' da una supernova nelle vicinanze, che ne ha innescato la sua contrazione.

La nebulosa iniziò a ruotare e aumentando la sua velocità di rotazione, la maggior parte della massa si concentrò al centro, formando il Sole. La pressione e la temperatura al centro del Sole raggiunsero livelli tali da avviare reazioni nucleari che causarono la fusione dell'idrogeno in elio, dando inizio alla sua vita come stella. Successivamente, intorno al Sole, la nebulosa si condensò in dischi di gas e polveri che circondavano la neonata stella. Questi dischi si aggregarono gradualmente in oggetti di dimensioni simili ai nostri attuali pianeti (i planetesimi), ma compo-

sti principalmente da ghiaccio, roccia e metalli. Attraverso ulteriori processi di agglomerazione, questi planetesimi si unirono per formare i pianeti del sistema solare (Figura 1).

Ogni pianeta ha una storia unica di formazione e sviluppo, ma tutti condividono un'origine comune: la nebulosa solare.

La maggior parte di quello che sappiamo sulla composizione della Terra deriva dagli studi classici sulle rocce terrestri (magmatiche metamorfiche e sedimentarie, vedi sotto) che la petrografia ha consentito di fare e dalle meteoriti (per una breve descrizione si rimanda al cap. 7).

Per ciò che concerne lo studio delle rocce, ci si avvale delle scienze petrologiche e petrografiche. Per definizione possiamo dire che la petrografia è una disciplina della geologia che si occupa della descrizione e dell'analisi delle rocce, al fine di comprendere la loro origine, la loro composizione, la loro struttura e la loro storia geologica. Gli obiettivi principali della petrografia sono quindi l'identificazione e la classificazione delle rocce e delle loro strutture, la ricostruzione dei processi geologici che hanno portato alla loro formazione e la valutazione delle loro proprietà fisiche e chimiche. Per raggiungere questi obiettivi, la petrografia si avvale di diverse tecniche di analisi,

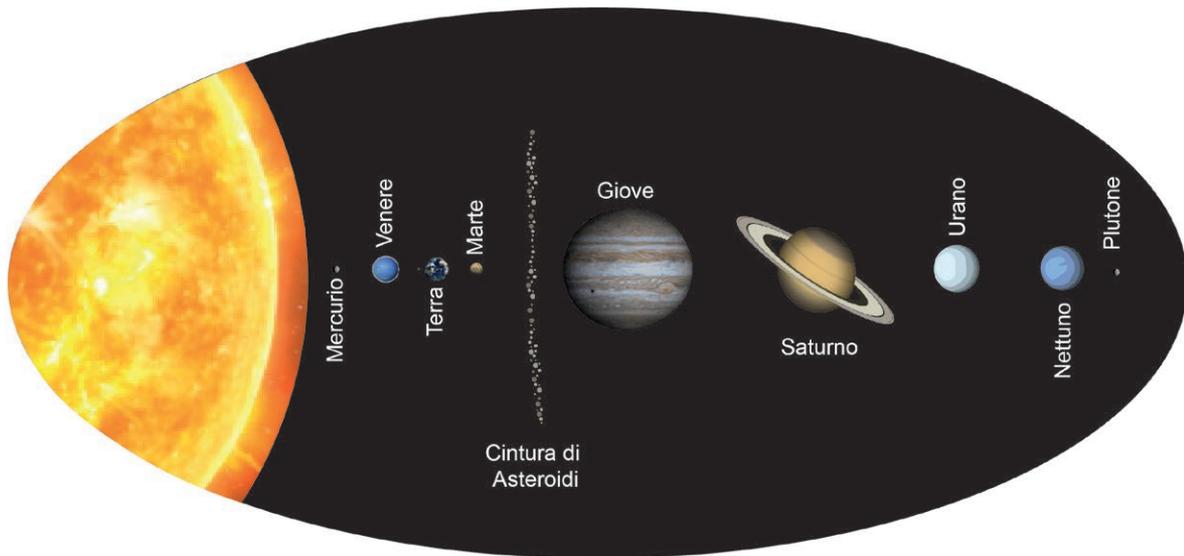


Figura 1 – Illustrazione non in scala del sistema solare come lo conosciamo oggi con i quattro pianeti interni, (Mercurio, Venere, Terra e Marte) e di quattro nella parte esterna (Giove, Saturno, Urano e Nettuno). Infine Plutone il più lontano dal Sole. Probabilmente la grande differenza composizionale fra pianeti esterni ed interni è stata dettata dal Sole che ha modificato la nube primordiale impoverendola di elementi volatili nella parte più prossima ad esso. Per la legge di Titus-Bode (ogni pianeta è due volte più distante dal Sole di quello immediatamente più interno) mancherebbe un pianeta fra Giove e Marte. Al suo posto c'è la 'cintura degli asteroidi'.

tra cui l'osservazione al microscopio ottico delle sezioni sottili di rocce, la microscopia elettronica a scansione, l'analisi chimica e isotopica e l'utilizzo di tecniche geochimiche.

La petrografia può essere suddivisa in diverse sotto-discipline, a seconda dell'ambito di interesse. Ad esempio, la petrografia ignea si occupa delle rocce magmatiche, ovvero delle rocce che si sono formate attraverso la solidificazione del magma. La petrografia sedimentaria, invece, si concentra sulla descrizione delle rocce sedimentarie, ovvero quelle rocce che si sono formate per deposizione di sedimenti, come sabbia, argilla e detriti organici. La petrografia metamorfica, infine, studia le rocce che sono state modificate dalla pressione e dalla temperatura anche attraverso trasformazioni allo stato solido di rocce preesistenti a seguito di variazioni delle condizioni di temperatura e pressione.

In sintesi, la petrografia rappresenta un'importante disciplina della geologia, che consen-

te di acquisire conoscenze fondamentali per la comprensione della storia geologica del nostro pianeta e per lo sfruttamento delle sue risorse naturali. Essa, quindi, studia le rocce per la parte che riguarda la descrizione, il riconoscimento e la classificazione sistematica.

Non essendo questo un libro di petrografia si rimanda a testi dedicati per dettagli e classificazione delle rocce.

Petrografia e petrogenesi si possono unire in un unico termine: petrologia. La petrologia è anch'essa una disciplina che si occupa dello studio delle rocce, ma con alcune differenze rispetto alla petrografia. Entrambe le discipline sono strettamente correlate ma la petrologia si occupa della formazione e dell'evoluzione delle rocce, studiando i processi geologici che le hanno formate, come la cristallizzazione del magma, la deposizione di sedimenti o la metamorfosi. La petrologia applica i principi di mineralogia e geochimica allo studio delle rocce per comprender-

ne la loro origine ed evoluzione nel tempo. Infine, la petrologia sperimentale riproduce in laboratorio le condizioni chimico-fisiche che controllano la petrogenesi, ma si estende anche a materiali sintetici non esistenti in natura ma di grande interesse industriale come le vetroceramiche.

1. Struttura e composizione dell'interno della Terra

La Terra ha un raggio medio di 6371 km ed una massa equivalente a 1/332000 di quella solare. Un'analisi sulle densità delle rocce affioranti sulla superficie terrestre porta a valori massimi di 3300 kg/m³ ed appare ovvio che, essendo la densità media della Terra prossima a 5500 kg/m³, l'interno della Terra debba contenere sistemi (rocciosi o meno) più densi. È evidente che le pressioni e le temperature aumentino con la profondità ed è anche evidente che il 'gradiente geotermico' ($\Delta T/\Delta z$), come vedremo in seguito, non è costante al variare della profondità. Si pone come gradiente medio il valore di 25 °C/km. È anche vero che tale gradiente varia da zona a zona sulla Terra con alti valori in corrispondenza delle dorsali oceaniche o in prossimità dei punti caldi o, in generale, dove sia presente un vulcanismo attivo. La pressione all'interno della Terra è essenzialmente legata al peso delle rocce sovrastanti (o carico litostatico) ed in questo caso si parla di 'gradiente geobarico' ($\Delta P/\Delta z$). Si può utilizzare una semplice relazione per calcolare la pressione in relazione alla profondità:

$$P = \rho g z \rightarrow \text{densità (kg/m}^3) \times \text{accelerazione di gravità (9,8 m/s}^2) \times \text{profondità (m)} \quad (1)$$

Con una densità media crostale di 2700-2800 kg/m³ e mantellica di ca. 3300 kg/m³ la pressione all'interno della Terra cresce mediamente di ca. 30 MPa km⁻¹. Ci si aspetta, quindi, che alla base della crosta continentale media (35 km) la pressione sia dell'ordine di 1 GPa.

La maggior parte delle informazioni dell'interno della Terra derivano da dati geo-

fisici. Gli studi sulla sismica hanno portato ad avere un quadro delle densità all'interno della Terra abbastanza definito con il nucleo interno composto da Fe e Ni e, molto probabilmente, da altri elementi quali O, S, Si, C, H. Le onde sismiche (generate da diversi eventi, naturali o antropici come le esplosioni delle bombe nucleari) sono essenzialmente di due tipi: P (*prime*) e S (*secunde*). Le onde *prime* sono le più veloci e quindi le prime a raggiungere le stazioni sismiche mentre le seconde arrivano, come il nome stesso suggerisce, dopo. Le onde *prime* si trasmettono attraverso compressione e dilatazione della roccia che attraversano (vibrazione parallela alla direzione di propagazione dell'onda delle particelle del mezzo che si attraversa) e perciò vengono anche dette 'compressionali'. Le onde *secunde* si trasmettono con vibrazione delle particelle del mezzo che si attraversa perpendicolare alla direzione di propagazione dell'onda e sono dette di taglio. In dettaglio per il calcolo delle V_p e V_s si utilizzano le equazioni (2) e (3):

$$v_p = \sqrt{\frac{K+4/3\mu}{\rho}} \quad (2)$$

$$v_s = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \quad (3)$$

Dove K è il 'modulo di incompressibilità', μ è il 'modulo di rigidità' e ρ la densità. Si noti che K , μ e ρ variano al variare della composizione mineralogica e che quindi diverse rocce avranno valori diversi e di conseguenza le velocità delle onde S e P varieranno al variare dei sistemi rocciosi che attraversano. Quindi una variazione della velocità è imputabile ad una variazione chimica, o chimico-mineralogica. Inoltre, dalla (3) risulta che per mezzi attraversati dalle onde che presentano rigidità pari a zero (cioè i liquidi), V_s sarà nulla!

In generale sia V_p che V_s aumentano con la profondità ma non in modo regolare. Le Figure 2 e 3 mostrano le loro variazione con la profondità e quello che si può immediatamente notare è la loro netta variazione in dipendenza del 'guscio' che attraversano.

In particolare, le zone dove avvengono repentine variazioni delle velocità delle onde sismiche, vengono chiamate discontinuità sismiche e rappresentano, come detto, delle variazioni nelle proprietà meccaniche e chimiche del mezzo attraversato. Una delle più importanti è quella di Mohorovičić o Moho ad una profondità di circa 35 km sotto i continenti mentre sotto gli oceani a ca. 8 km. Qui avviene una variazione sia chimica che mineralogica delle rocce per cui le velocità delle onde S passano da circa 3,5 a 4,5 km/s e le P da ca. 6,5 a ca. 8,4 km/s.

Il volume di roccia che si trova sopra la Moho è chiamato 'crosta' mentre al di sotto c'è il 'mantello' (Figura 2).

La 'discontinuità di Gutenberg' si trova a 2900 km e delimita il mantello dal nucleo. Qui, le V_s smettono di propagarsi e le V_p subiscono una forte decelerazione e questo indica il passaggio da un mezzo solido ad uno liquido. Sotto la discontinuità di Gutenberg c'è il nucleo. È chiaro che, come per la Moho, anche la discontinuità di Gutenberg è dovuta alla variazione sia della mineralogia che della chimica del mezzo che si attraversa.

In conclusione, possiamo, da quanto finora detto, suddividere la Terra in tre principali involucri: crosta, mantello e nucleo, con i primi due allo stato solido mentre il terzo, nella sua parte esterna è liquido per poi ritornare solido nella parte interna (vedi variazione delle velocità delle onde S della Figura 2). Oltre alle principali discontinuità sismiche che abbiamo visto, ne esistono altre di minore entità che meritano però di essere trattate. La 'discontinuità di Conrad' si manifesta alcune volte nella crosta continentale e va a delimitare una crosta superiore granitica da una crosta inferiore basaltica, evidenziando come cambiamenti minero-petrografici possano far variare sia le V_p che le V_s . Nel mantello superiore tra 410 e 660 km di profondità si assiste ad anomalie delle V_p e V_s . Questa zona viene chiamata zona di bassa velocità (LVL, Low Velocity Layer).

In particolare, a circa 410 km si trova una discontinuità che divide il mantello superiore da una zona di transizione, mesosfera, e a 660 km

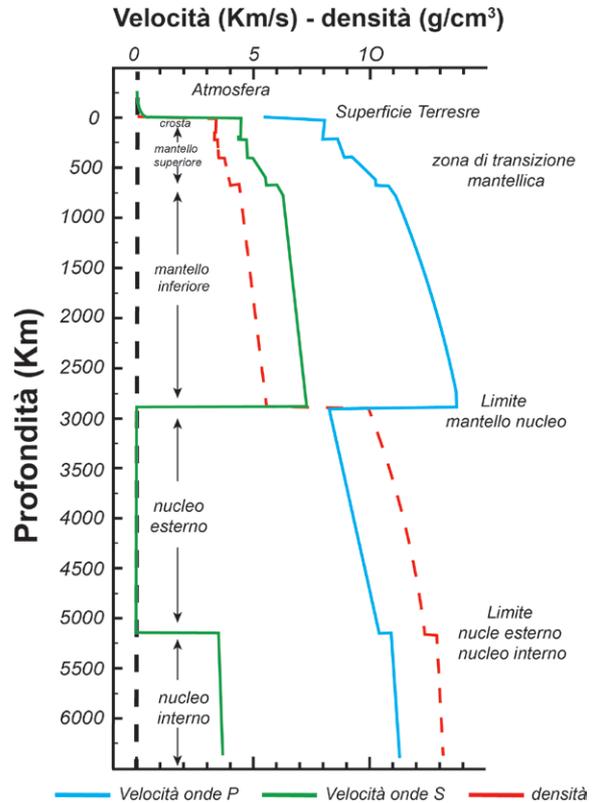


Figura 2 – Variazione della velocità delle onde P, S e della densità all'interno della Terra. Nota a 2900 km la transizione dal mantello al nucleo con relativo brusco decremento delle velocità delle onde P e l'assenza della onde S che evidenzia un passaggio in un mezzo liquido.

abbiamo evidenze della discontinuità della mesosfera dal mantello inferiore (vedi Figura 3).

Il rilascio di acqua potrebbe qui innescare un processo di fusione parziale e la generazione dell'LVL. Sebbene il mantello superiore sia la fonte più probabile della maggior parte dei magmi basaltici, anche la zona di transizione può svolgere lo stesso ruolo e lo studio su inclusioni in diamanti indica che il possibile rilascio di acqua da questa zona può svolgere un ruolo nel formare il LVL.

Ad una profondità molto più vicina al centro della Terra, si trova la 'discontinuità di Lehmann' che divide il nucleo esterno dal nucleo interno (vedi Figura 2).

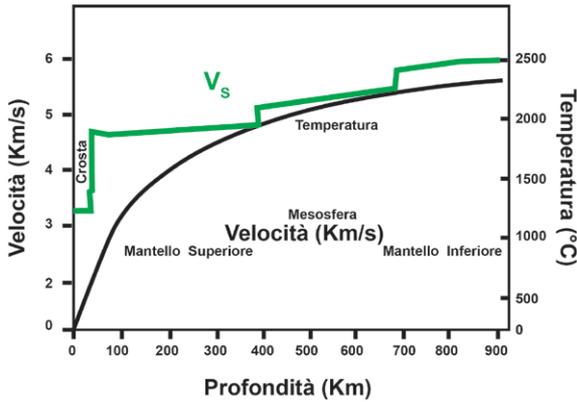


Figura 3 – Variazione della velocità delle onde S e della Temperatura nei primi 900 km di profondità (ridisegnato da Peccerillo 2003).

2. Crosta, mantello e nucleo

La crosta, delimitata dalla discontinuità di Mohorovičić si suddivide in una crosta continentale (che quindi forma i continenti) e in una crosta oceanica (che forma i fondi oceanici; Figura 4). Di composizione che vede Si e Al fra gli elementi più abbondanti, veniva chiamata SIAL (oggi termine poco usato). La crosta oceanica ha spessore dell'ordine degli 8 km ed età non superiore a ca. 200 Ma mentre la sua densità media è ca. 3000 kg/m^3 (3 g/cm^3). Si possono ritrovare frammenti di vecchia crosta oceanica in affioramento in diverse zone orogeniche dove formano le cosiddette serie ofiolitiche e cioè una successione di sedimenti pelagici al top poi basalti, gabbri e infine peridotiti più o meno alterate.

La crosta continentale, invece, ha, a causa della sua composizione mineralogica, una densità di ca. 2750 kg/m^3 e età fino a 4 miliardi di anni. Lo spessore medio è ca. 35 km ma raggiunge anche i 70 km sotto orogeni importanti quale la catena Himalaiana. Se presente la discontinuità di Conrad (vedi sopra) questa va a suddividere una crosta superiore con una mineralogia costituita da quarzo (SiO_2) e feldspati alcalini (albite- $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ e ortoclasio- KAlSi_3O_8) ricca in elementi quali Si, Na, K Rb, Th, U ed una inferiore ricca in Fe, Mg, Ni, Cr (essenzialmente con minerali quali i pirosseni e i feldspati) evidenziando nel-

la parte superiore delle rocce granitiche mentre nella parte inferiore dei basalti.

Il mantello può essere suddiviso in: mantello superiore, intermedio o mesosfera e mantello inferiore, e copre circa il 67% del volume terrestre (Figura 4). Con una chimica abbastanza diversa da quella crostale gli elementi dominanti sono il Si ed il Mg mentre Al, Na e K sono presenti in minori quantità. L'ipotesi più accreditata porta ad una composizione peridotitica ossia 'olivina magnesiaca' [$(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$] con 'pirosseno diopside' [$\text{MgCa}(\text{SiO}_3)_2$] ed 'enstatite' (MgSiO_3) e questa composizione è compatibile con le velocità delle onde sismiche riscontrate in questa zona. Questa ipotesi trova riscontro negli xenoliti riportati in superficie da magmi in risalita attraverso la crosta. Sull'omogeneità del mantello in termini composizionali non c'è ad oggi una completa condivisione scientifica. Alcuni optano per una variazione importante fra mantello superiore ed inferiore; molti altri per una composizione più omogenea. Il fatto che ci siano delle variazioni evidenti nelle velocità delle onde sismiche è imputabile a cambiamenti dovuti essenzialmente a transizioni mineralogiche strutturali dettati dalla pressione e, quindi, senza variazione chimica. Ricordando quanto detto sopra, le peridotiti sono composizionalmente simili alle condriti, equivalenti composizionali del mantello terrestre. Andando più in profondità, raggiungendo la LVL (tra i 410 e 660 km di profondità), arriviamo ad una zona di transizione dove la crescita della velocità delle onde sismiche è imputata al fatto che l'olivina, non essendo più stabile, si trasforma nei suoi polimorfi (stessa chimica ma struttura diversa): wadsleyite e ringwoodite ed a 660 km si passa eventualmente a bridgmanite [$(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$] e magnesiowüstite [$(\text{Mg,Fe})\text{O}$]. La parte del mantello superiore (detta LID) e la crosta solida vengono identificate col termine 'litosfera' che secondo la teoria della tettonica delle placche, è appunto suddivisa in zolle o placche mobili che si spostano reciprocamente e con velocità variabili (qualche cm/anno) e con comportamento plastico. Lo spessore delle zolle è variabile e dipende se la crosta è di tipo oceanico

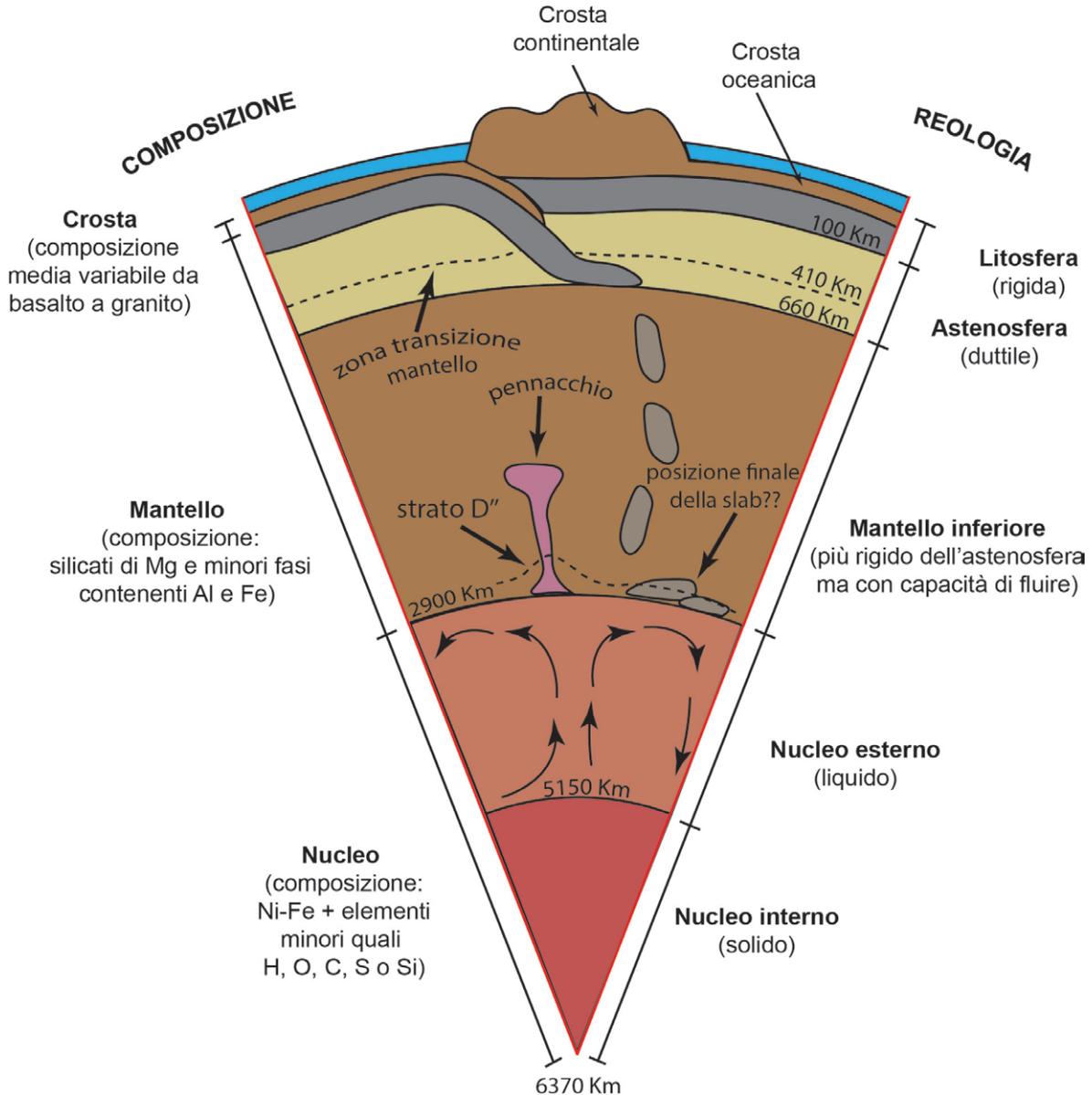


Figura 4 – Suddivisione dell'interno della Terra e relative composizioni (sinistra) e reologia (destra). Ricostruito da Palin et al. 2017.

co (ad esempio la placca di Nazca) oppure continentale (ad esempio la placca Euroasiatica). Sotto la litosfera e prima della mesosfera si trova l'astenosfera. Infine, il nucleo è essenzialmente composto da Ni e Fe (Figura 4) ed è interessante notare l'analogia con certi tipi di meteorite (sideriti, vedi sopra). Il nucleo esterno liquido ed il

suo movimento ('convezione') causa il magnetismo terrestre, mentre quello interno è solido. È inoltre indubbio che data l'alta densità di questi due elementi, contribuiscono in maniera evidente alla densità totale della Terra.

I movimenti delle placche (ossia pezzi di crosta e di mantello superiore, ovvero la litosfera)

possono essere ‘divergenti’, ‘convergenti’ o ‘trascorrenti’ e nel caso dei divergenti è dove il mantello riesce più facilmente a risalire mentre ai limiti convergenti il mantello discende. Nei casi trascorrenti si ha un movimento laterale di una placca rispetto ad un’altra. Tali movimenti sono quantificabili in pochi cm/anno prima di affondare all’interno del mantello (Figura 4).

Infatti, si ritiene che proprio l’intrusione della *slab* nel mantello (ossia l’immersione di una placca a maggiore densità al di sotto di un’altra meno densa in un processo chiamato di ‘subduzione’ in margini convergenti; vedi Figura 4) ne determini, per trascinamento, i movimenti al suo interno. Questo processo porta ad un riscaldamento e ad un processo di fusione parziale. Inoltre, parte della placca che non viene fusa, può raggiungere il limite mantello-nucleo. I fenomeni di risalita dei pennacchi (Figura 4), si pensa possano derivare proprio da questo limite da un ipotetico strato D¹. A supporto di tale teoria ci sono le enormi eruzioni che hanno ricoperto km² di superficie terrestre in diversi periodi della storia della Terra. Tali colossali eruzioni prendono il nome di LIPs (Large Igneous Provinces) e identificano i famosi plateaux basaltici quali, ad esempio, Deccan, Etiopia o Parana che hanno ricoperto 600.000, 800.000 e 1200.000 km².

I margini divergenti delle placche si ritrovano essenzialmente sotto gli oceani e sono il luogo di produzione di quel magma che andrà a costruire la crosta oceanica. Siamo in corrispondenza delle dorsali medie oceaniche

3. *Nascita della petrologia sperimentale*

La petrologia sperimentale nasce dall’esigenza di aprire una finestra su quei processi magmatici che altrimenti sarebbe impossibile

investigare e studiare per via diretta. Essa, ha a che fare con le indagini condotte in laboratorio sulle relazioni chimico-fisiche di rocce e minerali sotto condizioni geologiche rilevanti. Con tale definizione si vuole specificare che le temperature e le pressioni e non per ultimo le condizioni di redox, sono quelle relative a condizioni cristalli e/o di mantello. Naturalmente bisogna che si facciano diverse assunzioni prima di applicare i risultati sperimentali a problemi petrologici naturali a causa delle limitazioni dei metodi che si usano in laboratorio e dei modelli da essi derivati.

Il concetto dominante della petrologia sperimentale è quello di riprodurre in laboratorio le condizioni naturali sotto le quali si sono formati e si formano i magmi e di seguire la loro evoluzione dalla loro genesi più o meno profonda, fino in superficie.

Anche se Sir James Hall è considerato il padre fondatore della petrologia sperimentale (1761-1832), già nel 1726, Reamur aveva cercato di rispondere a domande di interesse geologico grazie ad esperimenti di cristallizzazione condotti su metalli e su questioni inerenti la ‘devittrificazione’ di vetri naturali (Antonelli 1836). Da non dimenticare sono gli esperimenti condotti da Gregory Watt (figlio del più famoso e inventore della macchina a vapore) il quale dimostrò che durante il raffreddamento, un basalto può produrre strutture simili ai giunti prismatici dei basalti naturali. Gli esperimenti di Hall furono comunque quelli che più degli altri dimostrarono il valore reale delle applicazioni delle tecniche di laboratorio per la risoluzione di problemi geologici. Tra tutti basti ricordare gli esperimenti di raffreddamento condotti su basalti (Hall 1805, 1812, 1826) che supportarono la visione Plutonista di James Hutton in opposizione a quella della scuola nettunista¹.

1 Proposta del geologo scozzese James Hutton il ‘plutonismo’ è una teoria secondo la quale nei processi generatori di rocce, dovevano essere presi in considerazione anche quelli magmatici, attribuibili cioè al ‘calore sotterraneo’. Il nome deriva da Plutone, l’antica divinità della mitologia romana, signore dell’Ade, il sotterraneo mondo degli Inferi. Secondo il ‘nettunismo’, invece, il centro della Terra sarebbe stato freddo e solido ed il suo nucleo composto di pietra dura. Le rocce e le montagne avrebbero avuto origine da processi di sedimentazione marina ed il materiale eruttato dai vulcani non avrebbe avuto origine dalle profondità della litosfera ma sarebbe stato alimen-

È del 1905 la fondazione del primo laboratorio geofisico presso il Carnegie Institution of Washington, grazie al lavoro di Norman L. Bowen. Considerata oggi come fondamentale per la comprensione dei processi magmatico/vulcanici ed anche per lo studio di materiali a più largo uso industriale (ceramiche, componentistica, elettronica...), prima del 1940 (come riporta anche lo storico delle scienze, Geschwind 1995), la petrologia sperimentale non era presa molto in considerazione dalla comunità scientifica ed il lavoro di Bowen, in gran parte, ignorato e sottovalutato. Il laboratorio del Carnegie Institution of Washington è stato istituito in un periodo in cui i migliori studiosi della petrologia ignea avevano come scopo principale quello di acquisire un più alto prestigio che scienze quali la fisica e la chimica possedevano già. Con la leadership del primo direttore, Arthur L. Day, il laboratorio di Geofisica scelse una base più sperimentale per la ricerca rispetto allo studio sul campo. I primi esperimenti erano incentrati sullo studio delle fasi minerali derivati da liquidi silicatici ed alla comprensione di quelle condizioni per cui i liquidi risultavano essere stabili in un dato sistema chimico, e, per questo, prendendo in seria considerazione e prestando molta attenzione alla temperatura ed alla composizione chimica.

A partire dal 1909, i primi dati relativi ai diagrammi di fase (temperatura-composizione)

venivano prodotti tramite il metodo di raffreddamento veloce (*fast cooling*). Per fare ciò, una piccola quantità di materiale ridotto in polvere e di composizione nota veniva riscaldata fino ad una certa temperatura che mantenuta poi costante nel tempo faceva sì che il materiale raggiungesse il suo 'equilibrio chimico'. Il campione poi veniva raffreddato rapidamente fino a temperatura ambiente. Questo processo va a bloccare le relazioni di fase che avvengono ad alta temperatura in modo che, il prodotto finale, si possa considerare come un'istantanea che permetta di quantificare le differenti fasi del sistema col solo utilizzo di un microscopio.

Questi esperimenti venivano fatti utilizzando miscele semplici a due o tre componenti, invece che magmi naturali che contengono almeno otto-dieci elementi maggiori. A questo proposito si riporta la ben nota frase pronunciata da Day: «one must begin with the simplest problems, and then proceed in an orderly way to those more complicated» ed ancora

first, the properties of single materials of the entire range of their stable existence; then combinations of two, in which both remain stable; then similar combinations in which exceptional phenomena occur; then simple rocks of three components, etc. [...] the general principle of effective progress being

tato da un processo di 'cottura' di strati di carbonio. Secondo il nettunismo, infatti, tutti i materiali presenti sulla crosta terrestre sarebbero stati depositati in seguito al ritirarsi di un grande mare che originariamente ricopriva tutta la Terra. Lo scozzese James Hutton (1726-1789) si inserisce nel dibattito sorto alla fine del Settecento, fra nettunisti, che attribuiscono prioritaria importanza all'acqua come fattore di cambiamento geologico e vulcanisti che privilegiano le cause ignee, in particolare i vulcani. Espone la sua teoria in una memoria letta nel 1785 alla Royal Society di Edimburgo dal titolo: *The theory of the earth; or an investigation of the laws observable in the composition, dissolution and restoration of land upon the globe*. Come Buffon, Hutton insiste su trasformazioni lente e regolari che hanno agito in passato ma sono tuttora operanti; per lui i continenti attuali sono soltanto formazioni transitorie nell'immensità del tempo geologico: non esistono vestigia di un inizio né prospettive di una fine. Il nettunismo è una teoria affermata alla fine del XVIII secolo, soprattutto grazie all'opera del geologo tedesco Abraham Gottlob Werner, secondo la quale tutte le rocce avevano un'origine marina. L'etimologia si riallaccia a Nettuno, nella mitologia romana il dio delle acque e del mare. In base a questa teoria, il centro della Terra sarebbe stato freddo e solido ed il suo nucleo composto di pietra dura. Le rocce e le montagne avrebbero avuto origine da processi di sedimentazione marina ed il materiale eruttato dai vulcani non avrebbe avuto origine dalle profondità della litosfera ma sarebbe stato alimentato da un processo di 'cottura' di strati carboniosi. Secondo il nettunismo, infatti, tutti i materiali presenti sulla crosta terrestre sarebbero stati depositati in seguito al ritirarsi di un grande mare che originariamente ricopriva tutta la terra.

to meet and study the unknown phenomena one at a time (Day et al. 1905, 26).

Questo approccio, atto alla comprensione dei sistemi silicatici di alta temperatura, seppur all'inizio stringato, andava a chiaro vantaggio di industrie quali quella del cemento, della ceramica e del vetro.

Agli inizi del '900 si migliorarono e perfezionarono le tecniche sperimentali dando alla comunità scientifica la possibilità di formulare, dai dati sperimentali ottenuti, nuove teorie. Il lavoro di cui Norman L. Bowen iniziò ad occuparsi, poteva essere paragonato a quello di altri ricercatori che lavoravano sugli equilibri di fase. A partire dal 1912, però, dalla cooperazione con Olaf Anderson, Bowen iniziò a lavorare su materiali fino ad allora quasi del tutto sconosciuti e il lavoro sulla clino-enstatite e sugli effetti dovuti al riassorbimento della forsterite diede linfa alle teorie della differenziazione magmatica.

Nel 1914 Bowen definì una nuova linea di ricerca al fine di dimostrare il *settling out* di alcuni minerali da magmi basici, è il processo dominante che controlla la differenziazione della maggior parte delle rocce ignee. Questo fu chiaramente riportato nel suo più famoso lavoro, *The Evolution of the Igneous Rocks* (Bowen 1928), dove evidenziò tutte le possibili strade percorribili da un magma durante la differenziazione.

A cavallo degli anni 1920 e 1930, gli studi sperimentali iniziavano a farsi strada, seppur a gran fatica, tra la comunità scientifica. La maggior parte degli studiosi di petrologia ignea americani rimanevano dell'idea che uno studio completo ed esaustivo su un sistema di rilevanza petrologica doveva essere fatto solo ed esclusivamente con dati raccolti in campagna. In sostanza consideravano l'approccio sperimentale troppo semplicistico da applicare allo scopo ultimo della petrologia, cioè la piena comprensione dei sistemi magmatici intrusivi ed effusivi e le loro intrinseche relazioni, manifestando così un chiaro dissenso per lo studio sperimentale e per i dati che da esso ne derivavano.

Un altro importante punto a sfavore della ricerca sperimentale derivava dalla mancanza di studi e tecniche che evidenziassero e dessero la possibilità di definire il ruolo dei volatili quali H_2O , Cl, S, F, CO_2 nei sistemi magmatici. Infatti, lo stesso Bowen credeva che i volatili avessero un ruolo marginale e che soltanto quantità più piccole dell'1% in peso fossero disciolte nei magmi. Questo fece credere che non fosse possibile influenzare processi quali equilibri di fase dettati dalla cristallizzazione tantoché, la maggior parte dei petrologi, rimase abbastanza scettica a riguardo. Ed ancora, forse uno dei punti nodali che ne impediva il decollo, la mancanza di capitali (un po' come succede ancor oggi, purtroppo!).

La rivalse della petrologia sperimentale americana partì dagli anni 1940 quando il successore di Day, L. H. Adams, cercò di trovare una correlazione fra lo sperimentale e i dati ottenuti dallo studio diretto di campagna. Il grande passo stava per essere fatto: sperimentare non soltanto ad alte temperature ma anche ad alte pressioni. Fu proprio O. F. Tuttle che avviò la costruzione di macchine che permisero di sperimentare condizioni di alte temperature e pressioni. Il suo *set-up* sperimentale consisteva nel controllare separatamente T e P e questo approccio si rivelò vincente. Lo studio di sistemi magmatici, in presenza di volatili, poteva iniziare. A partire dagli anni 50, le pubblicazioni scientifiche iniziarono a contenere anche dati sperimentali che evidenziavano l'importanza degli equilibri di fase sotto temperature e pressioni controllate. La petrologia sperimentale iniziava a farsi largo fra la comunità scientifica.

Gli anni 60 offrono ulteriori spunti. Gli studi di Yoder e Tilley sull'origine dei basalti sono ancor oggi di fondamentale importanza insieme a quelli di Ikuo Kushiro che hanno fornito un contributo fondamentale alle nostre conoscenze sulla differenziazione dei basalti e sulla loro evoluzione. Infatti, lo studio della curva di fusione (liquidus) sia della forsterite che dell'enstatite che gli esperimenti sulla fusione dell'eclogite, a 1GPa di pressione, sono di questo periodo. È del 1962 il famoso lavoro di Yoder e Tilley sulla

genesi dei basalti che include dati sperimentali a bassa ed alta pressione, in condizioni idrate, ed una discussione a riguardo. Questi ultimi suggerirono, quindi, che i basalti alcalini fossero generati a profondità maggiori rispetto a quelli tholeiitici anche se da un comune magma primitivo, seguendo un processo di cristallizzazione frazionata. Allo stesso tempo, Kushiro iniziò a studiare l'evoluzione dei basalti. Egli ebbe l'intuizione che i magmi tholeiitici, molto probabilmente, non potessero formarsi a profondità superiori ai 30 km dalla fusione della peridotite. Il modello concettuale di Kushiro prevedeva lo studio di sistemi relativamente semplici e quindi sintetici che gli permisero di studiare le relazioni tra forsterite-diopside-SiO₂, forsterite-nefelina-SiO₂ e forsterite-CaAl₂SiO₆-SiO₂. Il risultato di questo lavoro dimostrò che, all'aumentare della pressione, il campo del liquidus della forsterite si riduceva rispetto a quello dell'ortopirosseno. I risultati indicarono che il fuso che coesisteva con forsterite e ortopirosseno diveniva ancor più sottosaturo in silice e ricco in forsterite all'aumentare della pressione. Inoltre, nel sistema forsterite-nefelina-SiO₂, il liquido risultava essere ricco nel componente nefelinitico al crescere della pressione fino a diventare nefelina normativa per pressioni dell'ordine di 1,5 GPa (Kushiro 1965, 1968). Questi risultati supportavano qualitativamente le ipotesi del professor H. Kuno (supervisore di Kushiro presso l'Università di Tokyo), il quale affermava che i magmi tholeiitici si formassero a profondità inferiori rispetto a quelli alcalini e dalla fusione parziale della peridotite. In realtà, le profondità per la formazione dei magmi tholeiitici risultano essere più superficiali rispetto alle ipotesi di Kuno (<~50 km vs <~200 km di Kuno). D'altra parte, ricercatori come O'Hara (1965, 1968) erano fermamente convinti che tutti i basalti subissero un processo di cristallizzazione frazionata durante la loro ascesa, e che il magma primario, per la maggior

parte dei basalti, fosse di composizione picritica². Il modello e le argomentazioni proposte da Kushiro non furono accettati da O'Hara. Nello stesso periodo, D. H. Green e A. E. Ringwood, condussero uno studio sperimentale anche loro sulle origini dei magmi basaltici e da questi studi proposero che:

- 1) la genesi di quarzo-tholeiiti normativi implicasse una profondità di circa 15 km;
- 2) olivin-tholeiiti con alti contenuti di Al si generassero ad una profondità tra 15 e 35 km;
- 3) basalti alcalini avessero origine a profondità comprese tra 35 e 70 km.

Ancora una volta queste profondità risultano essere molto più superficiali di quelle proposte da Kuno. D'altro canto, D. H. Green, T.H Green e A. E. Ringwood, suggerivano che i diapiri mantellici che risalgono avessero origini alle profondità suggerite da Kuno (<~200 km); da questi diapiri il magma poi sarebbe stato segregato. In generale, da questi studi pionieristici, si evince una certa consistenza tra le relative profondità di formazione dei diversi basalti tholeiitici ed alcalini, anche se i valori assoluti ed i meccanismi di formazione risultano essere differenti. Durante la permanenza di Kushiro a Washington, insieme a Yoder, fu ottenuto uno dei risultati più importanti da esperimenti condotti su basalti. Essi dimostrarono che la forsterite reagisce con l'anortite per formare ortopirosseno, clinopirosseno e spinello a circa 1GPa ed in prossimità del solidus. Questo implicava che i basalti o i gabbri olivini non fossero stabili a profondità superiori ai 30 km e a temperature relativamente alte (>1000 °C). Inoltre, nel caso in cui la forsterite fosse stata più abbondante dell'anortite, la peridotite a plagioclasio (Iherzolite) si sarebbe trasformata, a profondità superiori ai 30 km, nella peridotite a spinello (Kushiro e Yoder 1964, 1966). Lo studio della fusione della peridotite in presenza di acqua venne condotto

2 Un basalto ricco in olivina o microbasalto con MgO>18 in peso% è chiamato 'picrite' se NaO+K₂O=1-3 in peso%, mentre 'komatiite' se NaO+K₂O<1 in peso% con tenori di TiO₂ bassi e generalmente < 1 in peso %.

dallo stesso Kushiro nel 1965. Fu interessante scoprire che la peridotite fonde a temperature relativamente basse in presenza di H_2O ed a pressioni di 4 GPa (in condizioni anidre la fusione della peridotite inizia a circa 1700 °C; Kushiro et al., 1968). Questo implicava che un fuso, seppur in modesta quantità, poteva originarsi alle profondità del mantello superiore in presenza di acqua e questo poteva essere messo in relazione alla zona di attenuazione delle onde sismiche, che era uno dei problemi irrisolti per i geofisici dell'epoca. Esponenti della comunità scientifica quali D. H. Green, I. A. Nicholls e A. E. Ringwood (solo per citarne alcuni) manifestarono il loro disappunto riguardo questa teoria anche se sia Nicholls che Ringwood confermarono che i magmi quarzotholeiitici potevano formarsi nel mantello superiore in condizioni idrate (Nicholls e Ringwood 1972; Ringwood 1974). La petrologia sperimentale aveva innescato un forte dibattito riguardo alla genesi di magmi andesitici nel mantello superiore in condizioni idrate. Una parziale conferma di questa teoria arrivò dagli studi condotti da Y. Tatusmi, H. Sato e S. Umino. Questi studi confermarono la possibilità che magmi andesitici con contenuti rilevanti in magnesio (boninitici ma non andesiti calcoalcanine classiche) potessero formarsi a profondità di mantello superiori più superficiali, in condizioni idrate.

Nello stesso periodo, le missioni NASA, Apollo 11 ed Apollo 17, portarono sulla Terra campioni di roccia lunare che in qualche modo diedero alla petrologia sperimentale voce anche nelle scienze planetarie. Da qui, ne risultò che i dibattiti sulla formazione dei magmi in condizioni idrate, nella parte superficiale del mantello superiore, perdessero, per così dire, di importanza rispetto ai più suggestivi studi sulla formazione dei basalti lunari con età di ca. 3,5 M di anni.

È degli anni 70 l'inizio delle determinazioni delle proprietà fisiche dei sistemi magmatici. Fu proprio Kushiro che sperimentò il metodo delle sfere cadenti ad alte pressioni e temperature (*falling sphere method*) utilizzando il pistone cilindro su un campione di $NaAlSi_2O_6$, jadeite. Ne risultò una diminuzione della viscosità al crescere della

pressione (Kushiro 1976). Questo successo sperimentale aprì il dibattito sul perché della diminuzione della viscosità all'aumento della pressione. In un primo tempo si pensò ad un possibile cambiamento nel numero di coordinazione dell'alluminio che da 4 passasse a 6 ma, successivamente, grazie agli studi sugli stessi campioni fatti tramite spettroscopia RAMAN, alcun cambio di coordinazione dell'Al venne rilevato ma si evidenziò una diminuzione nell'ampiezza dell'angolo fra Si-O-Si per pressioni superiori ai 3 GPa. Ulteriori studi sperimentali su differenti fusi silicatici sintetici, sottolinearono una maggiore mobilità per i magmi più profondi. Kushiro, Mysen e Yoder misurarono la viscosità di basalti naturali a condizioni di alta pressione con lo stesso metodo delle sfere cadenti (questa volta non potendo utilizzare sfere di Pt come fatto per il fuso jadeitico, visto la velocità di discesa della sfera, utilizzarono sfere di diopside). Anche per il basalto la viscosità, seppur minore rispetto alla Jadeite, diminuiva al crescere della pressione. Negli anni successivi, l'interesse per la variazione della viscosità con la pressione crebbe. Chris Scarfe misurò la viscosità di fusi di differente composizione, $CaMgSi_2O_6$ (diopside), $NaSiO_3$, $Na_2Si_2O_5$, ancora utilizzando il metodo delle *falling sphere*. Questa volta, però, i risultati mostrarono un incremento della viscosità al crescere della pressione. Da questi esperimenti si dedusse che i liquidi reagiscono sotto pressione in modo differente in dipendenza del loro grado di polimerizzazione: fusi relativamente più polimerizzati tipo basalti diminuiscono la viscosità con la pressione mentre fusi molto depolimerizzati, come quelli peridotitici, tendono ad aumentarla. Furono anni di intensa collaborazione fra ricercatori quali Kushiro, Scarfe, Mysen, Virgo che diedero un contributo fondamentale alla ricerca scientifica. In questo stesso periodo, e sullo stesso argomento, ricercatori di altre discipline (chimici, fisici...) mostrarono il loro interesse. C. A. Angell, iniziò a studiare la diffusione degli elementi in sistemi $NaAlSi_2O_6$ quali Si, Al, O al variare della pressione. Tramite simulazione di dinamica molecolare per pressioni fino a 200 GPa e temperature di 6000 K concluse che le viscosità

di questi fusi dovessero diminuire all'aumentare della profondità e queste affermazioni erano corroborate dal fatto che le velocità di diffusione degli elementi aumentavano con l'aumentare della pressione (Angell 1982). Viceversa, le diffusività di Si ed O diminuivano all'aumentare della pressione per fusi diopsidici ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$). Le simulazioni furono confermate da dati sperimentali sull'interdiffusione dell'ossigeno in sistemi diopsidici e jadeitici (Shimizu e Kushiro 1984). Da questi studi e da altri successivi si ebbe in generale la conferma che la maggior parte dei magmi seguono il comportamento dei cosiddetti fusi anomali nel senso che la loro viscosità diminuiva all'aumentare della pressione. Interessante notare che anche l'acqua mostra un comportamento anomalo a pressioni di circa 2 kbar. Come specificò Kushiro, «i due liquidi più abbondanti in prossimità della superficie terrestre, acqua e fusi, mostrano lo stesso anomalo comportamento» (Kushiro 2010). Le *falling sphere* vennero utilizzate anche per avere informazioni sulle densità dei sistemi fusi ad alte pressioni. Ad esempio, Fujii e Kushiro, utilizzando due sfere con diversa densità, misurarono la variazione della densità dell'olivina con la pressione. Per pressioni inferiori a 0,7 GPa, la densità dell'olivina risultava essere inferiore rispetto a quella del plagioclasio mentre per pressioni maggiori di 0,7 GPa, i dati si invertivano ed il plagioclasio risulta essere più denso dell'olivina. Questo suggerì che il galleggiamento dei plagioclasii può avvenire a profondità maggiori di circa 20 km e quindi camere magmatiche basaltiche, situate a questa profondità, possono mostrare un accumulo di plagioclasio al tetto della camera stessa (accumuli di anortosite al tetto della camera).

Una delle discussioni scientifiche più accese fra gli anni 60 e 90, si incentrò sull'origine dei MORB ed in particolare sulla loro profondità di formazione. Essenzialmente, esistevano due scuole di pensiero:

- 1) la prima (Kushiro, Green, Ringwood, Presnall e collaboratori) suggeriva la formazione dei MORB a profondità di circa 25 km.

Questa conclusione era supportata dal fatto che risultati sperimentali a pressioni di circa 8 kbar su MORB magnesiaci, mostravano la coesistenza di fuso con olivina e pirosseni poveri in Ca (ortopirosseni). Quindi, questi MORB si sarebbero formati per fusione parziale o equilibrati con la peridotite a profondità di circa 25 km. Allo stesso tempo esperimenti su $\text{CaO-Mg-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mostrano una coesistenza dei liquidi silicatici con minerali costituenti la peridotite (forsterite, ortopirosseno e clinopirosseno; Kushiro 1973; Green and Ringwood 1967; Presnall et al. 1979).

- 2) O'Hara e collaboratori, sostenevano che i MORB fossero il risultato di un frazionamento spinto di sistemi picritici a profondità dell'ordine dei 100 km e questa idea era supportata da diversi ricercatori (O'Hara 1968; Walker et al. 1979; Green et al. 1979; Stolper 1980).

In conclusione, un primo gruppo dava la formazione dei MORB a profondità di circa 20-30 km con un minimo, o addirittura assente, frazionamento, mentre, il secondo gruppo supportava un processo di frazionamento importante da magmi picritici. Il problema principale risiedeva nel capire se la composizione del fuso prodotto per fusione parziale della peridotite di mantello (ca. 1GPa) fosse simile a quella dei MORB. Esperimenti di raffreddamento rapidi, erano abbastanza difficili da eseguire all'epoca e per questo motivo la risoluzione al problema non era semplice. Al fine di trovare una soluzione, Kushiro e Takahashi ed in seguito anche Ed Stolper, fecero esperimenti tipo 'panino' (*sandwich*) con differenti composizioni di basalti ed in mezzo posizionata la peridotite in polvere, oppure utilizzando il metodo della *peridotite-capsule*. I risultati dimostrarono che la composizione del pacchetto tipo sandwich si omogeneizzava dopo un certo lasso di tempo e da questo si dimostrò che il fuso era relativamente in equilibrio con la peridotite. Si determinarono, quindi, le composizioni dei fusi in equilibrio con olivina ed ortopirosseno con o senza clinopirosseno

per un ampio campo di pressioni e temperature (Stolper 1980). I risultati di Takahashi e Kushiro (1983) e successivamente Fujii e Bougaults (1983) e Fujii e Scarfe (1985) mostrarono che il fuso che si formava a pressioni di 8 kbar, vicino al solidus della peridotite, era in composizione simile a quella dei MORB. Anche se la formazione abbastanza superficiale dei MORB era dimostrata da questi esperimenti, rimaneva ancora la possibilità di una origine più profonda, e la discussione era destinata a continuare. Negli anni si utilizzarono diversi approcci come quelli utilizzati da Klein e Langmuir (1987), McKenzie e Bickle (1988) che si basarono sulla composizione degli elementi maggiori dei MORB e la comparazione con i dati ottenuti da studi precedenti quali quelli di Jaques e Green (1980) e Fujii e Scarfe (1985). Questi studi davano come risultato una fusione dell' 8-20% in peso della peridotite di mantello ad una pressione compresa fra 5 e 16 kbar alla temperatura di circa 1280 °C. Queste condizioni avrebbero il potenziale di creare una crosta di circa 7 km di spessore. Tali condizioni potevano consentire la formazione un liquido con un contenuto in MgO < 11% in peso. A tal proposito, Johnson e Kushiro (1992) e Kushiro e Hirose (1992), Hirose e Kushiro (1993) e Kushiro (1996) riuscirono a separare (tramite la tecnica del *melt trapping*) il liquido derivato dalla fusione parziale della peridotite. I risultati ottenuti con questa tecnica insieme a quella discussa precedentemente del sandwich, produssero un dataset composizionale dalla fusione parziale di diverse peridotiti per temperature e pressioni diverse. Dalla comparazione dei dati risultò che la composizione della peridotite e soprattutto il rapporto Fe/Mg sono fondamentali per generare i basalti di tipo MORB (Kushiro 2001).

Naturalmente non si sono tralasciati, in questo contesto, i sistemi granitici. Il termine granito è stato attribuito a Caesalpinus e fu usato per definire una roccia granulare (Johannsen 1932 e Troger 1935). Una delle prime se non la prima descrizione di tali rocce fu data dal nettunista Werner, nel 1787, che ne mostrò la differenza

tessiturale a confronto con gneiss ed altre rocce cristalline. Nel 1794, Hutton realizzò che la sua origine fosse magmatica. La petrologia dei graniti, basata su dati sperimentali, ha inizio con lo studio del sistema Qz-Ab-Or-H₂O da parte di Tuttle e Bowen (1958). Questo studio stimolò petrologi, geochimici, geologi strutturali e geofisici ad interagire su problemi relativi al magmatismo granitico e all'evoluzione della crosta continentale. Infatti, la crosta continentale è formata per la maggior parte da rocce granitiche e di conseguenza il magmatismo acido deve essere considerato come un importante fenomeno nel processo di differenziazione magmatica. Con uno spessore medio di 40 km ed una massa di circa 2,4 x 10¹⁹ t (Soller et al. 1982) si è stimato che circa il 57% di questa massa è imputabile alla crosta continentale inferiore, composta sostanzialmente da granuliti (60% felsica 40% mafica; Wedephol 1991) la crosta continentale superiore è composta da rocce sedimentarie, metamorfiche e magmatiche in proporzione 1:4:4. Le rocce sedimentarie sono essenzialmente composte dal 52% scisti, 17% grovacche, 12% arenarie quarzose, e 22% da calcari. Queste percentuali indicano che la maggior parte di queste rocce sono una sorgente potenziale, per la generazione tramite fusione parziale, di magma a composizione granitica (Wedephol 1981, 1991). La mappatura litologica di vaste aree ha portato ad una stima delle rocce che compongono la crosta continentale superiore che consta tra il 86-88% di graniti e 12-14% di altre rocce tipo gabbro, diorite, sieniti, peridotiti ed anortositi (Wedephol 1969). Anche se questi dati derivano da studi fatti 50 anni fa, oggi sono ancora stime plausibili. Le rocce metamorfiche della crosta continentale sono per lo più composte da ortogneiss granitici, metapeliti, metagrovacche che suggeriscono una composizione primaria 'granitica'. Si può quindi ragionevolmente concludere che dalla media delle composizioni dei tre principali gruppi di rocce della crosta continentale, magmatiche, metamorfiche e sedimentarie, che la crosta continentale superiore è granitica. Questo dato è anche avvalorato da studi geofisici che danno una percentuale dell'86% (0,9x10¹⁹ t) di

componente granitica della crosta continentale superiore³.

Sono tre i punti nodali per la formazione dei graniti, la loro composizione nella crosta continentale superficiale: la composizione della roccia madre, la temperatura e la quantità di acqua presente nel sistema durante il processo di fusione parziale. In questo contesto risulta quindi irrinunciabile l'utilizzo della petrologia sperimentale al fine di investigare l'effetto dell'acqua, della CO₂ e di tutti gli altri volatili di interesse magmatico nella produzione di fuso a composizione granitica.

4. La petrologia sperimentale negli ultimi cinquant'anni

L'evoluzione della petrologia sperimentale va di pari passo con le strumentazioni analitiche e gli apparati sperimentali che sono state progettati e costruiti ad hoc al fine di studiare i processi magmatici alle alte temperature e pressioni. Inoltre, le tecniche analitiche che permettono dettagliate analisi su campioni di rocce naturali hanno oggi una risoluzione notevole sia in termini di quantificazione degli elementi, e quindi della chimica dei magmi, sia in termini di immagini che vengono poi utilizzate per quantificare le fasi presenti con la tecnica dell'analisi d'immagine.

Raggiungere alte pressioni quali quelle della crosta e del mantello è ormai routine nei laboratori di petrologia sperimentale. Lo sviluppo della tecnologia delle alte pressioni e alte temperature è dovuto, non soltanto alla forte richiesta da parte dei ricercatori che operano nel campo delle Scienze della Terra, ma anche da chi opera nel campo della Scienza dei Materiali o della Chimico-Fisica. Le apparecchiature sperimentali si distinguono in base alla loro applicazione e, nel caso in cui siano in grado di esercitare una pressione sul campione di riferimento, dal mezzo che viene utilizzato per generare la pressione stessa. Possiamo quindi sud-

dividere queste apparati in due grandi categorie: sistemi che operano a pressione ambiente e sistemi che operano sotto pressione. I primi sono sostanzialmente delle fornaci, alcune con sistema a raffreddamento rapido ed in grado di controllare lo stato redox del sistema, mentre gli altri vengono comunemente chiamati autoclavi, in cui il mezzo di pressione può essere un liquido o un gas o un mezzo solido ed in alcuni casi, anche sotto pressione e con le dovute precauzioni, è possibile imporre una ben determinata fO₂.

I gruppi di ricerca che possono vantare laboratori di alte pressioni e temperature sono oggi distribuiti nelle Università e nei Centri di Ricerca europei, americani, asiatici, russi, australiani. Dato il costo elevato di alcune strumentazioni e soprattutto dei costi di manutenzione nonché di personale dedicato, alcuni apparati si trovano solo in pochi centri di ricerca. Ciò non toglie che, oggigiorno, chiunque (dagli studenti universitari ai dottorandi agli assegnisti etc....) possa usufruirne. D'altronde i bassi costi della mobilità odierna fanno sì che le distanze si riducano notevolmente.

Lo studio della magmatologia include diverse discipline quali la Geologia, la Vulcanologia, la Petrologia, la Geofisica, la Chimica, la Fisica ed anche la Scienza dei Materiali. Naturalmente, per avere un quadro più esaustivo possibile, ricopre un ruolo importante lo studio di campagna, l'analisi degli elementi e dei loro isotopi, esperimenti di fusione, misurazione delle proprietà fisiche dei liquidi e dei magmi (viscosità, densità, diffusività...) a condizione di temperatura, pressione, fugacità diverse, senza dimenticare l'approccio termodinamico e le simulazioni. Unendo tutte le suddette discipline e le tecniche (adeguate ed innovative) si potrà far proseguire gli studi di magmatologia che sono di fondamentale importanza per capire appieno l'evoluzione del nostro pianeta e, per quanto possibile, decifrare i segreti dell'evoluzione di altri pianeti.

3 Per una trattazione dettagliata si rimanda a Johannes and Holtz 1996 e alla letteratura presentata in questo libro; nello stesso testo sono anche riportati casi di separazione di liquidi granitici da restiti metasedimentarie della zona di Ivrea come pure *facies* granulitiche calabresi.

Distribuzione della pressione e del calore all'interno della Terra e formazione delle rocce

1.1 Distribuzione della pressione all'interno della terra

Le rocce sottoposte ad alte pressioni non hanno grandi forze di taglio (*shear strength*) specialmente se si considerano lunghi periodi. Possiamo considerare questi sistemi come dei liquidi molto viscosi che riescono a fluire. La profondità a cui questo fenomeno avviene (circa 15 km) è conosciuta come 'transizione fragile-duttile' ed è per questo che la maggior parte dei terremoti avviene a profondità minori dei 15 km. Come ben noto, i terremoti si possono generare anche a profondità maggiori; qui, però, la roccia è ancora solida e la risposta delle rocce allo stress può essere fragile. Inoltre, le reazioni metamorfiche, ad esempio in zone di subduzione, possono liberare rilevanti quantità di acqua che (a causa del veloce aumento della pressione dei fluidi) possono innescare il propagarsi di fratture in sistemi porosi. Sforzi creati dall'intrusione di magma 'fresco' dal profondo possono innescare la fratturazione delle rocce (come in alcune aree registrato alla profondità di circa 60 km). Se immaginiamo che l'intrusione avvenga in una frattura che si propaghi verso la superficie, avremo una deformazione delle rocce incassanti o dello stesso serbatoio magmati-

co. Questo processo è dovuto all'energia elastica delle rocce o dello stesso magma.

In generale possiamo calcolare la pressione a qualsiasi profondità allo stesso modo con cui si calcola la pressione idrostatica (da ricordare che il termine corretto è 'pressione litostatica' che descrive appunto il carico litostatico). Da considerare il fatto che a profondità relativamente modeste, e con la presenza di fratture che vengono riempite da fluidi, quindi in regime di alta permeabilità, la pressione nella roccia può essere più alta della pressione dell'acqua nelle fratture o pori; in questi casi la pressione litostatica risulta essere maggiore di quella idrostatica. D'altro canto, l'essoluzione di acqua dal liquido magmatico, dovuta essenzialmente a processi di cristallizzazione, potrebbe causare un aumento della pressione idrostatica rispetto a quella litostatica e quindi innescare un'eruzione con caratteristiche esplosive.

Una semplice relazione fra profondità e pressione litostatica, all'interno della Terra, si può derivare assumendo, come sopra specificato, che la nostra roccia sia paragonabile ad un sistema capace di fluire se sottoposto ad alte pressioni.

Consideriamo la forza che agisce su un piccolo volume di roccia come nella Figura 1. Per con-

venienza diamo a questo volume le dimensioni dx , dy , dz , dove x e y sono le direzioni perpendicolari ad un piano orizzontale e z verticale quindi con valore positivo per misure che vanno verso il basso ($+z =$ profondità). La roccia circostante eserciterà le pressioni P_1 - P_6 sul nostro volume di roccia (Figura 1). Sia P la pressione al centro del nostro volume e definiamo un gradiente di pressione verticale dP/dz . Se non ci sono movimenti orizzontali si può ragionevolmente affermare che P_3 , P_4 , P_5 e P_6 siano delle pressioni che si bilanciano essendo cioè uguali e contrarie e quindi da considerare nulle.

Le forze che agiscono sulla verticale risultano dalle pressioni, P_1 e P_2 , e dalla forza di gravità (g). Ricordiamo che in accordo con la seconda legge di Newton la forza è il prodotto della massa per l'accelerazione: $F = ma$. Sommando le due forze avremo:

$$P_1 dx dy + (-P_2 dx dy) + mg = 0 \quad (1.1)$$

dove m è la massa del volume di roccia considerato. Si noti che P_2 risulta essere negativa per il semplice motivo che agisce dal basso verso l'alto.

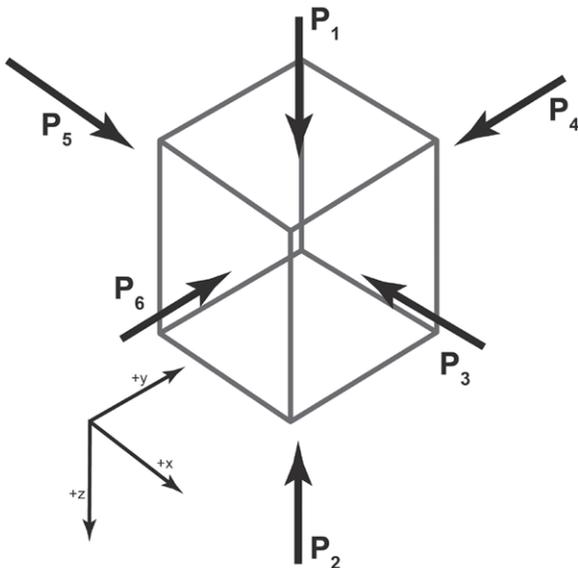


Figura 1 – Pressioni litostatiche esercitate su un piccolo volume di roccia.

La massa del piccolo volume dipende naturalmente dalla taglia dello stesso. Possiamo quindi esprimere la massa in termini di dimensioni ossia, del volume e della sua densità (ρ) che ci permetterà di scrivere:

$$mg = \rho \cdot dx \cdot dy \cdot dz \cdot g \quad (1.2)$$

Le due pressioni, P_1 e P_2 , possono essere relazionate alla pressione P al centro del volume di roccia considerato, dal gradiente di pressione (dP/dz). Essendo la distanza dal tetto e dal letto del nostro volume è $\frac{1}{2} dz$ le pressioni P_1 e P_2 saranno date da:

$$P_1 = P - \frac{1}{2} dz \left(\frac{dP}{dz} \right) \quad (1.3.1)$$

e

$$P_2 = P + \frac{1}{2} dz \left(\frac{dP}{dz} \right) \quad (1.3.2)$$

Sommando le due forze otterremo:

$$\left[P - \frac{1}{2} dz \left(\frac{dP}{dz} \right) \right] dx dy - \left[P + \frac{1}{2} dz \left(\frac{dP}{dz} \right) \right] dx dy + \rho \cdot dx \cdot dy \cdot dz \cdot g \quad (1.4)$$

La (1.4) può essere semplificata in:

$$\frac{dP}{dz} = \rho \cdot g \quad (1.5).$$

La (1.5) asserisce che il gradiente di pressione ad una particolare profondità, è il prodotto della densità del materiale e dell'accelerazione di gravità.

Per avere la pressione a questa profondità, bisogna integrare la seguente espressione:

$$\int_{P_0}^{P_z} dP = \int_0^z \rho g dz \quad (1.6)$$

e

$$P_z = \int_0^z \rho g dz \quad (1.7)$$

Per integrare il termine di destra dobbiamo prima determinare se la densità del materiale che prendiamo in considerazione (ρ) e l'accelerazione dovuta alla gravità (g), sono delle costanti o se

variano al variare con la profondità z . Partendo dal presupposto che la maggior parte dei minerali risultano incomprimibili, non incorriamo in grandi errori dicendo che la densità rimane pressoché costante, almeno alle pressioni riscontrate nel mantello superiore e nella crosta.

La variazione del valore di g con la profondità merita una discussione leggermente più complessa. Sopra la superficie terrestre il valore di g varia in maniera inversamente proporzionale col quadrato della distanza dal centro della Terra. All'interno della Terra, invece, la sua variazione è relativa solo alla massa di roccia sottostante. In altre parole, andando verso il centro della terra sempre meno massa rimane disponibile all'attrazione. Questo, è parzialmente compensato da un aumento della densità della roccia con la profondità. Il risultato è che g rimane sostanzialmente costante nella crosta e nel mantello superiore.

Assumendo quindi costante sia la densità che l'accelerazione di gravità, possiamo scrivere:

$$P = \rho g z \quad (1.8)$$

Per illustrare la (1.8) si consideri una crosta di composizione granitica spessa 30 km con una densità media di 2700 kg/m^3 . Se si sostituiscono questi valori all'equazione (1.8), avremo:

$$P = 2700 \times 9.80 \times 30 \times 10^3 \text{ Kg m}^{-3} \times \text{m s}^{-2} \times \text{m} = 0.79 \times 10^9 \text{ Pa}$$

Ricordiamo che un kg m s^{-2} è l'unità della forza in newton (N) e quindi il tutto si riduce a N m^{-2} che è l'unità di misura della pressione conosciuta come Pascal (Pa). Risolvendo l'equazione si trova che la pressione alla base di una crosta granitica di 30 km di spessore è di $0.79 \times 10^9 \text{ Pa}$ o 0.79 GPa. In unità cgs questo valore sarà di 7.9 kilobars.

1.2 Gradiente di temperatura e flusso di calore nella litosfera

La stima della temperatura all'interno della Terra non può essere determinata facilmente

come fatto per la pressione. I pozzi più profondi danno indicazioni sulla variazione della temperatura con la profondità solo per pochi km (il pozzo più profondo mai perforato è di circa 12 km, penisola di Kola, Russia, alla cui base sono stati misurati 180°C , temperatura troppo alta per proseguire con la perforazione). Considerando che la Terra ha un raggio prossimo ai 6400 km, non sorprende il fatto che in letteratura si trovino numerose stime della variazione della temperatura con la profondità e quindi diversi modelli (geoterma). Nel diciannovesimo secolo grazie a Lord Kelvin, si iniziò ad avere un certo interesse nella stima della temperatura all'interno della Terra. Egli focalizzò i suoi studi per calcolare l'età della Terra in base al tasso di raffreddamento della stessa. Naturalmente, in quel periodo, non si conosceva la sorgente più significativa di calore che, come oggi ben sappiamo, risiede nel processo di decadimento radioattivo di elementi quali U, Th, etc... che oggi viene preso in considerazione; nonostante ciò, differenze sostanziali nel calcolo del gradiente geotermico non sono rare. Fortunatamente, grazie alla petrologia sperimentale (in particolare agli esperimenti ad alta pressione sul comportamento della fusione di roccia crostale e di mantello) si possono avere informazioni molto più accurate del gradiente geotermico. Vicino alla superficie si è stimato che dT/dz va da 10 a 60°C km^{-1} con un valore, in regioni non orogeniche, di circa 25°C km^{-1} . Considerando tale gradiente, ad una profondità di 25 km (6,5 kbar) risulta una temperatura di circa 625°C . Gli esperimenti confermano che la presenza dell' H_2O fa sì che si inneschi il processo di fusione che potenzialmente potrebbe originare del magma granitico a queste condizioni. Dati sismici, d'altro canto, confermano che tale processo a queste profondità non è un fenomeno frequente. A 40 km di profondità un gradiente geotermico di 25°C km^{-1} dà una temperatura di 1000°C e la peridotite, tipica roccia di queste profondità, nel caso in cui ci sia un eccesso di H_2O , inizia a fondere. Continuando con questo gradiente, arriveremo ad avere una temperatura di 1300°C a 52 km di profondità che è una tempe-

ratura che va oltre il punto di fusione della stessa peridotite. Ancora una volta dati sismici non indicano roccia fusa a queste profondità. Quindi, il gradiente misurato in superficie deve, per ovvie ragioni, diminuire con la profondità. La domanda è: perché il gradiente dovrebbe diminuire? Si riesce a calcolare e/o predire questa variazione?

Gli esperimenti hanno mostrato che a 1000 °C e 20 kbar (~70km) di pressione, peridotiti saturate in H₂O, fondono e le velocità delle onde sismiche subiscono un decremento dell'ordine del 10% a profondità comprese fra 60 e 100 km. Questo probabilmente avviene al contatto fra una peridotite solida ed una peridotite che ha iniziato un processo di fusione (quest'area è conosciuta come LVZ, Low Velocity Zone). Ciò fa presupporre che anche un film di fuso peridotitico faccia drasticamente diminuire la velocità delle onde sismiche. Il top della LVZ è il limite fra la litosfera e astenosfera mentre la base della LVZ (250 km) è marcata da un piccolo incremento delle velocità delle onde sismiche con la profondità. Questo è interpretato come il livello cui la curva P-T ripassa la geoterma; se ne deduce che, per profondità maggiori di 250 km, il mantello è da considerarsi solido e possiamo definire un limite superiore di 1500 °C per 250 km di profondità.

1.3 Calore all'interno della Terra e la geoterma

Il calore trasferito per conduzione è proporzionale all'inverso del gradiente di temperatura (- dT/dx), cioè: più velocemente la temperatura decresce in una certa direzione x, maggiore sarà l'ammontare di calore trasferito in quella direzione. Questo viene espresso tramite la quantità di 'flusso di calore' che è definito come la quantità di energia termica che passa lungo la direzione x attraverso una superficie unitaria nell'unità di tempo:

$$J_{Qx} = -k \left(\frac{dT}{dx} \right) \quad (1.9)$$

dove k è il coefficiente di conduttività termica.

A titolo di esempio, con un k di $2,0 \text{ J m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ un gradiente di 25°C km^{-1} si ha un flusso di calore

di $50 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2} \text{ s}^{-1}$; ma un joule per secondo non è altro che un watt, quindi il flusso di calore è $50,0 \text{ mW m}^{-2}$. Ancora, un gradiente di 60°C km^{-1} che è tipico nelle dorsali oceaniche (Mid Ocean Ridges) da un flusso di calore dell'ordine di 120 mW m^{-2} considerando una k simile. Nell'unità cgs il flusso di calore è misurato in $\mu\text{cal cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ che comunemente si riferisce ad 1 unità di flusso di calore (HFU – heat flux units; $1 \text{ HFU} = 41,84 \text{ mW m}^{-2}$)

Nelle dorsali oceaniche, il flusso di calore della crosta di età più giovane di 4 Ma, raggiunge valori di 250 mW m^{-2} che man mano che si raggiunge crosta oceanica più 'vecchia' (200 Ma) si arriva a circa 38 mW m^{-2}

Nelle regioni oceaniche si è visto che il flusso di calore è inversamente proporzionale alla radice dell'età della crosta. Questa variazione è interpretata principalmente come effetto del raffreddamento della litosfera dovuto all'allontanamento della stessa dalla dorsale. La crosta diventa più densa a mano a mano che si raffredda ed il riaggiustamento isostatico causa uno sprofondamento della stessa che aumenta all'aumentare dell'età.

Allo stesso modo nei continenti il flusso di calore decresce fino almeno ad una età di 800 Ma. Naturalmente questa è un'approssimazione che ha delle variazioni dovute all'erosione, al *reworking*, agli elementi radioattivi concentrati nella parte superiore della crosta giovane.

Nelle cinture orogeniche giovani il flusso di calore può raggiungere valori dell'ordine dei 150 mW m^{-2} , ma nella crosta più vecchia di 800 Ma questo valore scende fino a circa 40 mW m^{-2} che è simile al valore della crosta oceanica più vecchia.

Uno degli aspetti più importanti nello studio del flusso di calore, è la relazione fra il flusso di calore superficiale e la concentrazione del calore generato radiogenicamente. Il flusso di calore di un corpo plutonico eroso di rocce ignee è da ritenersi lineare e può essere espresso tramite:

$$J_Q^0 = J_Q^r + D A_0 \quad (1.10)$$

dove: J_Q^0 è il flusso di calore superficiale (profondità = 0), J_Q^r è l'intercetta al valore $A_0 =$

0 e A_0 è la produzione locale radiogenica di calore, infine D è la pendenza della retta.

La pendenza della retta indica lo spessore dello strato che genera il calore. Possiamo calcolare allora il flusso di calore come composto da due parti: J_Q' che arriva da sotto lo strato (l'intercetta della retta, Figura 2) e il flusso di calore generato dal decadimento radioattivo nello strato stesso. Questo tipo di relazione è noto come bilancio di energia o equazione di conservazione. In altre parole, l'energia che esce dal tetto dello strato deve essere uguale all'energia che entra nello strato addizionata all'energia creata all'interno dello strato stesso:

$$J_Q \Big|_{z=0}^{out} = J_Q \Big|_{z=D}^{in} + \int_{z=0}^{z=D} A_z dz \quad (1.11)$$

J_Q' è noto come 'flusso di calore ridotto' ed è caratteristico per ciascuna area geologica presa in considerazione. Per esempio, (come riportato in Philpotts 2022) negli stati uniti orientali tale valore è 33 mW m^{-2} , nella Basin and Range province (Ovest Stati Uniti) è 59 mW m^{-2} mentre nello scudo precambriano sia Baltico che Canadese il valore è di 22 mW m^{-2} .

Il valore di D, lo spessore degli strati che contengono gli elementi radioattivi, nelle stesse province è rispettivamente 7,5, 9,4, 8,5, 12,4 km. (per ulteriori dettagli si rimanda a Oxburgh 1980).

Nella crosta il calore è generato del decadimento radioattivo di ^{235}U , ^{238}U , ^{232}Th ^{40}K . Siccome la concentrazione di tali elementi nella crosta

oceanica è molto bassa, il calore generato da tale processo va dal 10 a massimo il 25%. Nella crosta continentale tale processo è da considerare come la maggiore fonte di energia termica.

La percentuale di calore radiogenico prodotto per unità di volume di roccia, A, è la somma dei prodotti di decadimento di tutti gli isotopi presenti, e_i , e la concentrazione degli isotopi presenti nella roccia, c_i . Possiamo scrivere:

$$A = \rho \sum_i e_i c_i \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{s}} \frac{\text{kg}}{10^6 \text{kg}} \text{ o } \frac{\mu\text{W}}{\text{m}^3} \quad (1.12)$$

(la concentrazione è data in parti per milione: $\text{kg}/10^6\text{kg} = \text{ppm}$).

La tabella 1 riassume la produzione di calore delle rocce più comuni della litosfera.

1.4 Temperature nella litosfera

Abbiamo visto che l'estrapolazione della geoterma da valori del gradiente di temperatura relativi alla parte superficiale della crosta terrestre, fa sì che si raggiungano temperature altissime a modeste profondità che non risultano essere in alcun modo relazionabili con 1) la composizione della crosta e 2) coi dati geofisici disponibili. Quindi è necessario che tale gradiente diminuisca con la profondità. Infatti, diversi fattori contribuiscono a spianare il gradiente. Nelle regioni continentali, il largo contributo di calore radiogenico al flusso totale di calore è la causa maggiore del decremento del gradiente. La *convezione* del mantello al di sotto della litosfera mantiene la

Tabella 1 – Tasso di produzione di calore radiogenico da parte delle più comuni rocce presenti nella litosfera. Dati riportati in Philpotts 2022.

| | Concentrazione (ppm) | | | Densità kg m^{-3} | Tasso della produzione di calore radiogenico A (mW m^{-3}) | Conducibilità termica K ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) |
|----------------------|----------------------|-------|--------|-------------------------------|--|---|
| | U | Th | K | | | |
| Granito | 4,70 | 20,00 | 36.000 | 2.650 | 2,95 | 2,93 |
| Basalto | 0,90 | 2,20 | 15.000 | 2.800 | 0,56 | 2,09 |
| Crosta (comp. media) | 1,55 | 5,75 | 15.000 | 2.800 | 1,00 | 2,51 |
| Peridotite | 0,02 | 0,05 | 59 | 3.150 | 0,01 | 3,35 |

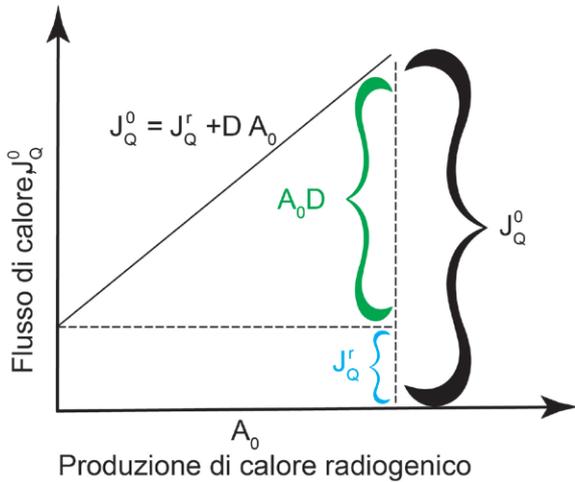


Figura 2 – Flusso di calore in funzione della produzione di calore radiogenico (Birch et al. 1968).

temperatura vicina a quella del gradiente adiabatico di circa $0,6 \text{ }^\circ\text{C}/\text{km}$. Per temperature sopra i $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, l'aumento della trasparenza dei minerali silicatici del mantello alla radiazione infrarossa fa sì che una quantità significativa di calore possa essere trasferita via radiazione, andando così a diminuire il gradiente geotermico nel mantello inferiore. C'è la necessità di una estrapolazione molto più accurata del gradiente geotermico con la profondità. Anche se risulta difficile un'extrapolazione per zone litosferiche vicine ai margini delle placche tettoniche, può essere fatto molto semplicemente per le 'vecchie' aree continentali ed oceaniche, dove la geoterma si è stabilizzata su valori pressoché costanti e non varia significativamente col tempo.

Se consideriamo la geoterma come invariante nel tempo, allora possiamo ragionevolmente supporre che la temperatura vari con la profondità (z) ossia che T sia funzione di z :

$$T = T(z) \quad (1.13)$$

Se T è una funzione derivabile, possiamo espandere la stessa utilizzando la serie di Taylor. Fisicamente questa espansione ci dice che la variazione della temperatura con la profondità avviene in modo graduale e senza cambi repen-

tini. essendo T_{z_0} la temperatura sulla superficie terrestre, possiamo espandere la serie di Taylor da $z=0$ a $z=z$:

$$T_z = T_{z_0} \frac{dT}{dz} (z - z_0) + \frac{1}{2!} \frac{d^2T}{dz^2} (z - z_0)^2 + \dots + \frac{1}{n!} \frac{d^n T}{dz^n} (z - z_0)^n \quad (1.14)$$

in ogni equazione più o meno complessa, è bene avere un chiaro riferimento dei termini che la compongono. Il primo termine della serie di Taylor è la temperatura sulla superficie terrestre (T_{z_0}); il secondo $\left[\frac{dT}{dz} (z - z_0) \right]$ include il gradiente termico che mostra la variazione della temperatura con la profondità (derivata prima); il terzo $\left[\frac{1}{2!} \cdot \frac{d^2T}{dz^2} (z - z_0)^2 \right]$ dà indicazione del cambio dello stesso gradiente con la profondità (derivata seconda). Si noti che il simbolo ! indica un fattoriale ossia $1 \times 2 \times 3 \times \dots \times n$. La serie include anche altri ordini derivativi ma una buona approssimazione si ottiene fermandosi ai primi tre termini. Risolviamo le derivate. Dall'equazione 1.9:

$$\frac{dT}{d(-z)} = -\frac{J_Q^z}{K} \text{ o } \frac{dT}{dz} = \frac{J_Q^z}{K} \quad (1.15)$$

il segno - su z indica che il gradiente di temperatura ha la direzione del flusso di calore che è verso l'alto ($-z$). Consideriamo, quindi, dT/dz come quantità positiva.

Possiamo allora scrivere la seconda derivata come:

$$\frac{d^2T}{dz^2} = \frac{1}{K} \frac{dJ_Q^z}{dz} \quad (1.16)$$

Se assumiamo che la concentrazione degli elementi che producono calore è costante nell'intervallo considerato (per esempio da z a D), allora l'equazione di conservazione diventa:

$$J_Q^z = J_Q^D = A(D - z) \quad (1.17.1)$$

e

$$\frac{dJ_Q^z}{dz} = -A \quad (1.17.2)$$

quindi,

$$\frac{d^2T}{dz^2} = -\frac{A}{K} \quad (1.18)$$

e l'approssimazione della serie di Taylor si semplifica a:

$$T_z = T_{z_0} + \frac{J_{\theta}^0}{K} (z - z_0) - \frac{A_0}{2K} (z - z_0)^2 \quad (1.19)$$

1.5 Formazione delle rocce ignee

Considerando che le rocce ignee sono le più abbondanti sulla crosta terrestre, uno studio approfondito su come esse si siano formate è di fondamentale importanza per una piena comprensione dei processi di formazione e di risalita dei magmi. Domande quali: dove avviene a fusione? Perché le rocce fondono? Qual è la composizione del fuso quando le rocce fondono?

Tutte queste domande trovano risposta anche, in quella che è la petrologia sperimentale, ove, grazie all'utilizzo di strumentazioni e metodi all'avanguardia, si riesce ad investigare processi di alta temperatura e pressione. Innanzitutto, il fatto che il magma non derivi dal nucleo, è un fatto! Infatti, il nucleo esterno, fuso, è composto di Fe e Ni mentre i magmi sono essenzialmente composti silicatici. Quindi dobbiamo sicuramente allocare la loro origine fra mantello e crosta ed a profondità dell'ordine di ca. 100-200 km (fino anche a 400 km, si pensi a fusi comatitici). In ultima analisi, il fatto che le rocce ignee abbiano contribuito alla differenziazione del nostro pianeta e quindi alla nascita della vita sulla Terra, rende il tutto ancora più intrigante. Infatti, è stato il trasporto di elementi chimici essenziali alla vita che ha reso il nostro pianeta così come lo conosciamo oggi. Nel corso del tempo geologico, la risalita dei magmi ha contribuito in modo essenziale a formare la crosta terrestre, la cui composizione rispecchia quella dei magmi che la hanno generata.

Risulta pertanto ragionevole dire che anche se all'interno della crosta le temperature sono relativamente alte, queste non sono sufficienti a innescare il processo di fusione delle rocce. Infatti,

le rocce della crosta e del mantello sono generalmente solide. Ciononostante, il passaggio delle onde S (o onde sismiche trasversali) attraverso crosta e mantello ci confermano che il materiale attraverso cui passano, è solido. Le onde S non sono più presenti all'interfaccia mantello-nucleo esterno, confermando che quella zona è liquida. Come sopra detto, essendo composto da Ni e Fe, il nucleo non può essere l'origine dei magmi che hanno tutt'altra composizione. Fra i 70 e i 220 km (astenosfera) la lentezza delle onde S è possibilmente imputata ad un sottile film di fuso che si forma lungo i bordi dei minerali. Questo sottile film liquido è intrappolato nelle rocce e, grazie alla tensione superficiale, rimane confinato ma allo stesso tempo va ad indebolire la roccia da cui si è formato e crea la zona su cui si muovono le placche litosferiche. Tuttavia, è evidente che ci siano delle zone particolari dove il magma che vediamo eruttare in superficie si formi.

In questo contesto di alte temperature e pressioni, il magma basaltico si forma nel mantello superiore ed il magma granitico per la quasi totalità, nella crosta inferiore.

Concentriamoci sul basalto.

La peridotite è una roccia composta da pochi minerali: olivina, ortopirosseno e clinopirosseno. Inoltre, possono essere presenti plagioclasio ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), spinello (MgAl_2O_4) e granato ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) in dipendenza della profondità da cui essa deriva. I dati sperimentali dimostrano che con l'incremento di pressione il plagioclasio reagisce per formare spinello e infine lo stesso spinello reagisce e forma granato. Alcune volte il magma in risalita porta con se degli xenoliti che possono derivare da profondità mantelliche ed hanno composizione appunto peridotitica (il tipico xenolite di mantello).

La peridotite ha un range di temperatura di fusione di circa 600 °C. La sua temperatura di inizio fusione dipende da molteplici fattori ma a pressione ambiente e quindi con contenuti in acqua molto bassi, inizia a fondere fonde a 1130 °C (T_{solidus}). La Figura 3 è costruita su base di dati sperimentali e ci mostra l'evoluzione della temperatura di solidus (T_s) anidro e quando è presente dell'ac-

qua. Come si intuisce ci sono delle circostanze per cui T_s diminuisce drasticamente in caso di un sistema idrato e questo decremento permette, in alcune particolari circostanze, una fusione della roccia e la formazione di magma. Tali considerazioni si devono fare insieme all'evoluzione della geoterma che sostanzialmente mostra di quanto la temperatura aumenta con la profondità sotto la superficie terrestre. Si noti come la geoterma non incontra mai la curva di solidus anidro mentre interseca quella idrata con la possibilità, quindi, di fondere parzialmente la roccia.

Un ruolo estremamente importante è dato dalla quantità di calore necessaria affinché la peridotite inizi a fondere. A temperatura costante, quando si converte un solido in liquido, è necessaria una quantità di calore nota come calore latente di fusione, che per una roccia è circa 400 kJ kg^{-1} . In sostanza per fondere un kg di basalto si necessita di circa 1200 kJ kg^{-1} e di questo calore, un terzo serve per convertire il solido in liquido. Ne deriva che se la peridotite avesse a disposizione una fonte di calore tale da portarla a fusione completa, il liquido che ne deriverebbe sarebbe di composizione peridotitica cioè la stessa della roccia di partenza. Tuttavia, proprio il calore latente di fusione impedisce alla peridotite di fondere completamente impedendo alla temperatura di aumentare tanto sopra il solidus. Pertanto, la peridotite fonde solo parzialmente ed infatti, il liquido che ne deriva ha composizione che non è quella della peridotite ma sarà un basalto. La peridotite contiene circa il 40% in silice mentre il basalto che ne deriva dalla sua parziale fusione ne contiene circa il 50% in peso. Questo processo di fusione parziale è dovuto principalmente al calore latente di fusione. Quest'ultimo ha quindi avuto un ruolo fondamentale nel raffreddamento e nella differenziazione del nostro pianeta.

Concludendo possiamo sottolineare tre punti:

- 1) il calore latente di fusione per le rocce è molto grande e non consente di raggiungere temperature molto al di sopra della temperatura di solidus;

- 2) a causa del punto 1), i liquidi che quindi derivano da questa fusione parziale, sono liquidi all'eutettico o al peritettico, ossia quelli col punto di fusione più basso possibile;
- 3) la crosta terrestre si è formata dal raffreddamento di questi liquidi basso fondenti che risalendo hanno formato quelle che oggi chiamiamo rocce ignee.

1.6 Fusione del mantello: le cause principali

Ad una profondità di circa 150 km, la temperatura della peridotite di mantello anidra è di circa 400 °C più alta di quella definita dalla geoterma (vedi Figura 3). Tuttavia, sia alle Hawaii che sotto le dorsali medio oceaniche ed anche in contesti geologici particolari (per esempio, vulcanismo in aree di subduzione) avviene, senza dubbio un 'processo di fusione'. La fusione delle rocce può avvenire in tre modi diversi:

- 1) aumento della temperatura: è quello che avviene nei punti caldi (Hawaii) dove la peridotite di mantello, grazie al movimento

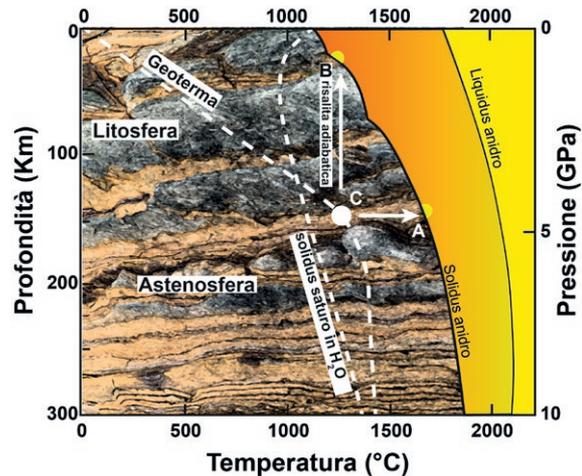


Figura 3 – Profondità, pressione e temperature all'interno della Terra: le due cuspidi a 20 e 70 km per la curva di solidus anidro, riflettono il passaggio della peridotite a plagioclasio che diventa a spinello e la peridotite a spinello che si trasforma in peridotite e granato. Figura ricostruita dai dati presenti in Klein and Philpotts (2018).

- delle placche tettoniche viene portata sopra un pennacchio di mantello che innesca quindi la fusione parziale della stessa. Una volta oltrepassato il solidus, il calore latente di fusione impedisce che la temperatura aumenti troppo ma il calore viene consumato dal passaggio di solido a liquido. Infatti il magma che ne deriva è basaltico;
- 2) diminuzione della pressione-decompressione lungo i margini di placca divergenti: la diminuzione dello spessore della litosfera nelle aree di divergenza delle placche innesca una risalita dell'astenosfera. La velocità di risalita dell'astenosfera è maggiore della velocità di raffreddamento del sistema. Siamo in presenza di un processo adiabatico dovuto alla bassa conduttività termica delle rocce. Avviene in questo caso il processo descritto al punto B nella Figura 3. L'intersezione del solidus della peridotite con l'astenosfera che risale ne determina la fusione parziale. Le profondità di intersezione fra il solidus e la peridotite sono in questo caso più superficiali rispetto ad un punto caldo e questo fa sì che il magma che ne deriva sia leggermente più ricco in silice rispetto ai basalti tipo Hawaii con un contenuto in silice di circa 52% in peso;
 - 3) fusione per aggiunta di acqua al sistema: se facciamo riferimento ancora alla Figura 3, la temperatura del solido idrato della peridotite ad una profondità di 150 km è 500 °C più bassa rispetto al solidus anidro. Di norma, il mantello contiene pochissima acqua. Per aggiungere acqua in quantità importanti ci deve quindi essere un modo per introdurla nel sistema. Questo avviene nei margini di placca convergenti: zone di subduzione. La periodicità delle eruzioni in zone di subduzione è molto probabilmente dettata dalla quantità di acqua immessa grazie ai processi di deidratazione dei minerali. Infatti, dopo la loro formazione, e grazie alle ingenti quantità d'acqua presente negli oceani, i minerali vengono sottoposti a processi metamorfici che, sostanzialmente, li idratano. Il rilascio di questa acqua, durante il processo di subduzio-

ne e la velocità con cui questa viene rilasciata dipende quindi dalla velocità con cui la placca oceanica scende sotto quella continentale. È interessante notare che i sistemi vulcanici che si formano in questi contesti siano collocati dove la placca in subduzione raggiunge 100 km di profondità con angolo di subduzione > 25°. Questa profondità sembra essere quella necessaria a produrre le reazioni metamorfiche che producono l'acqua necessaria alla fusione. In queste condizioni, la fusione della peridotite produce un magma che è più ricco rispetto ai basalti e con un contenuto di silice dell'ordine di 50-60% in peso. La roccia vulcanica che ne deriva prende il nome di andesite.

Quindi, la produzione di basalto più voluminosa avviene nei margini di placca divergenti per decompressione legata alla risalita dell'astenosfera. Questo processo produce un magma basaltico relativamente ricco in silice (circa il 52% in peso). La seconda sorgente più produttiva è l'area dove le placche oceaniche vanno in subduzione ossia nel cuneo di mantello sopra le stesse. Il magma che ne deriva è più ricco in silice e forma rocce andesitiche. Il terzo processo per produrre magma è associato al riscaldamento ossia ai punti caldi dove l'aumento di calore e la decompressione legata alla risalita di pennacchi di mantello producono un magma basaltico con poco meno di 50% in peso di silice.

1.7 Effetto della pressione sulla fusione

Analizziamo ora l'effetto della pressione sulla produzione di magma e quindi sulle reazioni di fase. La fusione di una qualsiasi roccia comporta un aumento del suo volume pari a circa il 10%. Di conseguenza la sua entropia aumenta ($S_L > S_S$) a causa del maggior disordine molecolare/atomico nel liquido rispetto al solido. L'equazione di Clepeyron fornisce la soluzione per quantificare la curva di fusione della roccia ($\Delta S/\Delta V$). ΔS e ΔV sono entrambi positivi e quindi la pendenza della curva di fusione è positiva: più alta la pressione

più alta la temperatura di fusione. Ciononostante, è importante ricordare che questo avviene solo in caso di sistemi anidri. In presenza di acqua, la temperatura diminuisce con l'aumentare della pressione e, di conseguenza, diminuisce la temperatura del punto di fusione. Concentriamoci sulla Figura 4. A pressione ambiente il granito inizia a fondere ad una temperatura di 950 °C. Ricordiamo che se il granito avesse composizione eutettica, il punto di solidus e di liquidus coinciderebbero. In questo caso però, grazie alla presenza di alcuni feldspati, la temperatura del suo liquidus aumenta di circa 100 °C. Quello che si nota che sia la temperatura di liquidus che di solidus aumentano linearmente con la profondità seguendo la legge di Clepeyron in modo che la fusione inizi a 1100 °C ad una pressione di 1,5 GPa, ossia a circa 50 km di profondità.

Prendiamo in considerazione un fuso eutettico formatosi da questo granito, a 30 km di profondità (punto A nella Figura 4). di solito i magmi risalgono abbastanza rapidamente senza perdere calore (risalita adiabatica). Durante la risalita, la decompressione produce un raffreddamento adiabatico di circa 0,3 °C/km. Il magma che si è formato al solidus potrebbe, però, contenere dei cristalli che andrebbero verso un processo di dissoluzione durante la risalita andando a raffreddare il sistema grazie al calore latente di fusione dei minerali. Quindi la traiettoria nella risalita dai 30 km cadrà sotto la traiettoria adiabatica. Quindi il magma risalirebbe in modo costante sopra il solidus, ma probabilmente non raggiungerebbe il liquidus e se eruttato conterrebbe quindi dei fenocristalli di forma arrotondata che evidenziano processi di riassorbimento avvenuti durante la risalita. Quindi, i fusi anidri formati ad alte profondità hanno punti di fusione più alti di quelli formati più in superficie e durante la risalita possono riassorbire cristalli. questo processo è tipico di sistemi che si trovano in aree di divergenza.

La solubilità dell'acqua con la pressione aumenta per tutti i magmi. In particolare, i magmi acidi riescono a solubilizzare più acqua rispetto a quelli basaltici. Infatti, esperimenti di solubilità

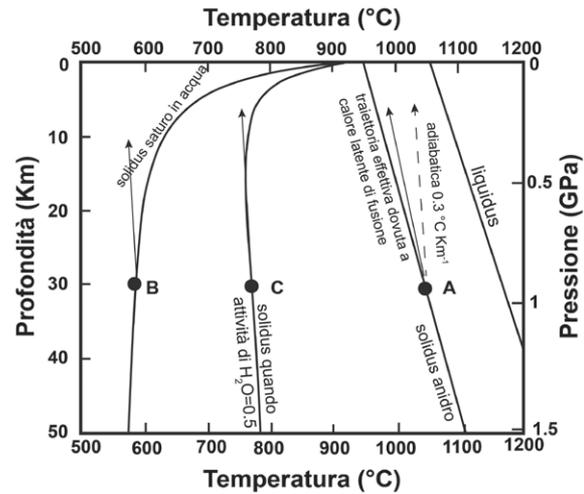


Figura 4 – Profondità, pressione e temperature per ipotetici batch magmatici durante le loro risalite verso la superficie. Si noti come l'H₂O influenzi drasticamente le temperature di solidus dei magmi riducendole anche di ca. 500 °C. Figura ricostruita dai dati presenti in Klein and Philpotts (2018).

indicano che alla pressione di 5 kbar un basalto riesce ad incorporare circa 8,5% in peso di H₂O mentre una riolite circa il 10% in peso. A pressione atmosferica la solubilità è praticamente nulla e si limita da poche decine a qualche centinaio di ppm. A relativamente basse pressioni l'acqua si scioglie nel magma sotto forma di ioni ossidrili (OH⁻) e sotto forma molecolare (H₂O), ma a pressioni elevate la forma molecolare prevale.

Lo ione H⁺ si lega ad un ossigeno condiviso fra due tetraedri di silice e, sostanzialmente, li divide: rompe un raggruppamento tetraedrico completo. L'ossidrile OH⁻ completa l'altro tetraedro. Questo processo avviene fino a che la pressione non raggiunge 0,1 GPa (circa 4% in peso H₂O è solubilizzata nel fuso). A pressioni maggiori l'acqua viene solubilizzata come molecola e va ad occupare gli spazi creati dai difetti della struttura del fuso seguendo una funzione lineare con la pressione. Questo processo depolimerizza il fuso abbassando drasticamente la viscosità e abbassando la temperatura a cui i fusi iniziano a fondere. Si deduce che la temperatura di inizio fusione di un granito passa da 950 °C in condi-

zioni anidre a 600 °C quando il fuso è saturo in acqua alla pressione di 0,5 GPa. La maggior parte del decremento di temperatura indotto dall'acqua avviene a basse pressioni dove la solubilità dell'acqua è maggiore. Al di sopra dei 5 kbar, l'aumento di solubilità dell'acqua è moderato e anche l'abbassamento del punto di fusione risulta solo lieve. A pressioni decisamente alte il punto di fusione inizia ad aumentare in quanto l'acqua diventa poco solubile. Consideriamo un magma saturo in acqua che si formi alla profondità di 30 km (punto B nella Figura 4). Appena il magma comincia a risalire, si ha una perdita per essoluzione dell'acqua in eccesso a causa della diminuzione della pressione. Questo fa sì che il magma raggiunga aree che sono al di sotto del solidus e quindi lo stesso inizia a raffreddare e solidificare. In questo caso anche se inizialmente il magma era saturo in acqua, la sua perdita farà in modo che non possa mai raggiungere la superficie. Sappiamo che oltre all'acqua, la CO₂ è parte dei volatili che compongono un sistema magmatico. Infatti, acqua e CO₂ sono le specie più abbondanti. La CO₂ è presente insieme all'acqua nei sistemi magmatici ma questa risulta essere poco solubile per $P < 2\text{GPa}$ e quindi ha un effetto minore sulla temperatura di fusione delle rocce. Nonostante ciò, quando è miscelata con H₂O, la CO₂ ne limita la solubilità di quest'ultima e ne abbassa la concentrazione nel magma. Per capire meglio l'impatto che ha sulla solubilità dell'acqua dobbiamo sapere come un sistema H₂O-CO₂ si comporta in un magma e come al variare delle proporzioni dei due volatili varia il comportamento di un fuso durante la sua risalita. Per fare un paragone, possiamo pensare all'umidità dell'aria e del concetto di umidità relativa nella meteorologia. Se abbiamo il 100% di umidità, il sistema aria risulta saturo e goccioline di pioggia si formano e probabilmente sta piovendo. Allo stesso modo se l'umidità è 50% questo significa che l'aria contiene solo il 50% dell'acqua che potrebbe contenere ad una determinata temperatura. Quando parliamo dei magmi invece che di umidità parliamo di attività dell'acqua e usiamo le frazioni anziché le percentuali. Così, il 100%

di umidità corrisponderà ad una attività pari ad 1 mentre lo 0% ad attività = 0. Il 50% di umidità corrisponde ad un'attività dell'acqua pari a 0,5. Nella Figura 4 il solidus anidro corrisponde ad un magma con attività dell'acqua pari a 0 (pressione parziale di H₂O = 0). Il solidus idrato presuppone una attività dell'acqua pari a 1 e così via si potrebbero creare una serie di curve di fusione tra il solidus anidro e quello idrato. Prendiamo in considerazione una curva di solidus con attività dell'acqua pari a 0,5 (punto C nella Figura 4). Se abbiamo le stesse condizioni di pressione del punto B la prima cosa che si nota è che la temperatura è molto più alta rispetto ad un sistema saturo in acqua. Inoltre, la pendenza della curva di solidus del sistema con attività 0,5 ha pendenza inversa rispetto al sistema con attività 1 almeno fino a circa 10 km di profondità. Questo significa che la risalita dal punto C di un magma sarà (anche se non di molto) sopra la curva del solidus e quindi continua a risalire almeno per circa 15 km prima di incontrare il solidus e solidificare. Se avessimo preso in considerazione un magma con una attività dell'acqua minore, questo avrebbe avuto buone possibilità di risalire fino a profondità molto vicine alla superficie. Magmi con attività di 0,25 riescono a risalire molto vicini alla superficie della Terra. Solo in questi casi (attività dell'acqua relativamente ridotta) i magmi riescono ad arrivare vicinissimi alla superficie dove incontrano il solidus e iniziano a cristallizzare. Questo processo porta all'essoluzione dei volatili e quindi alla formazione di bolle nel sistema magmatico che avrà alte probabilità di eruttare.

1.8 Raffreddamento dei corpi ignei e flusso di calore

1.8.1 Introduzione

Il tasso di perdita di calore da un corpo magmatico gioca un ruolo importante in molti processi petrologici come la nucleazione e la crescita dei cristalli, convenzione magmatica, tasso di intrusione e reazioni chimiche fra il magma e le rocce incassanti. Il trasferimento di calore dai corpi magmatici alle rocce che si trovano lungo

il loro percorso e/o che vanno a delimitarne il volume occupato dalle camere magmatiche, può innescare quel processo che va sotto il nome di metamorfismo di contatto. Questi processi prevedono una trattazione matematica di alto livello che non è lo scopo principale di questa breve introduzione, e quindi tratteremo il problema in modo molto semplificato. Molte delle derivazioni matematiche sono complicate cosicché faremo uso di semplificazioni, utilizzando direttamente i risultati. Il calore, che è energia termica, può essere interpretato come un flusso che da regioni ad alte temperature passa a regioni di più basse temperature. Questo trasferimento può avvenire in tre differenti modi:

- 1) Conduzione, in cui l'energia termica è trasmessa attraverso sostanze grazie al trasferimento di energia cinetica da un atomo o una molecola ad un altro;
- 2) Avvezione, un particolare caso di conduzione dove il calore può essere trasferito lateralmente (per esempio un flusso d'aria che porta via il calore nella direzione del flusso stesso); nella petrologia l'avvezione può essere attuata dalla risalita di fluidi magmatici insieme allo stesso magma; i fluidi come l'acqua hanno la capacità di sottrarre notevoli quantità di calore e trasferirlo molto più efficientemente di altri processi quale la conduzione statica.
- 3) Convezione, in cui il calore viene trasferito grazie al movimento fisico di materiale caldo verso zone fredde. Esempio classico l'acqua messa a scaldare in un tegame. Si pensi anche ad un magma in raffreddamento che va in contatto con un altro magma che risale. Differenza di densità, temperatura etc... fanno sì che si inneschi il processo che porta il magma più caldo a risalire e farsi strada in quello più freddo;
- 4) Irraggiamento, in cui l'energia è trasmessa direttamente da un posto all'altro da radiazioni elettromagnetiche. Il Sole!

In molti contesti geologici, la conduzione risulta essere il processo più importante, ma

in corpi magmatici imponenti, o in parti relativamente voluminose del mantello, la convenzione può giocare un ruolo estremamente importante. Perdita di calore per irraggiamento è l'ultimo dei processi da tener in considerazione durante il raffreddamento di masse magmatiche; soprattutto per la relativa opacità delle maggior parte delle rocce e magmi interessate da tali processi. In alcuni casi, vedi colate di lava, questo processo fa sì che il raffreddamento della parte superficiale sia repentino. Naturalmente il processo di perdita di calore per irraggiamento, gioca un ruolo importantissimo nel raffreddamento di flussi lavici e se il flusso si muove in regime turbolento, questo processo risulta essere molto efficace.

1.8.2 Teoria generale della conduzione di calore

Consideriamo due piani paralleli di area A che differiscono in temperatura di una quantità ΔT e sono separati da una distanza Δx . L'ammontare di calore Q trasferito da una superficie all'altra è direttamente proporzionale alla differenza di temperatura ed al tempo durante il quale il calore fluisce; risulta, invece, essere inversamente proporzionale alla distanza fra i piani. Il tutto è espresso dall'equazione (1.9), come visto nel par. 1.3 che può essere riscritta come:

$$Q = -KA \frac{\Delta T t}{\Delta x} \quad (1.20)$$

Se i piani sono molto vicini, allora $\Delta T/\Delta x$ è $\partial T/\partial x$, ossia il gradiente di temperatura in quel punto. La derivata parziale usata sta ad indicare che in generale il gradiente di temperatura è da considerarsi anche nelle altre due direzioni ($\partial T/\partial y$; $\partial T/\partial z$). Nel caso specifico in cui il calore è trasferito solo lungo la direzione x , sono usate le derivate ordinarie. Se il gradiente termico è preso nella direzione del flusso di calore, questo sarà negativo. Il tasso di flusso di calore che è un numero positivo è dato differenziando la (1.20):

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = -KA \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (1.21)$$

questo è noto come 'flusso di calore':

$$J_x = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = -KA \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (1.22).$$

La (1.22) è nota anche come legge di Fourier dove, come visto, K è il coefficiente di conduttività termica.

La conduttività termica esprime il tasso a cui il calore può essere trasferito in una sostanza, ma non indica il decremento o l'incremento di temperatura come risultato di un flusso di calore (parametro più importante per molti problemi petroligici). Per esempio, la temperatura ci può indicare l'inizio del processo di cristallizzazione in un magma, o quando si innesca una reazione metamorfica, ma non dà l'ammontare del flusso di calore necessario affinché questi processi si attuino. Il cambiamento di T può essere calcolato solo conoscendo la capacità termica (C_p , misura dell'energia termica capace di far crescere la temperatura di una quantità unitaria in un certo intervallo di tempo ed a pressione costante) della sostanza attraverso la quale il flusso passa. Se la densità del materiale è r , la quantità di calore necessaria per aumentare la temperatura di un grado è $C_p \times r$.

Il tasso del flusso di calore è dato dalla conduttività termica (K) che è la quantità di calore che fluisce nell'unità di tempo attraverso un'area unitaria verso un'altra di spessore unitario con una differenza unitaria fra le pareti (Figura 5). Se si divide K per ($C_p \times r$) avremo il cambio di temperatura cui è soggetto il nostro volume unitario causato dalla quantità di calore che lo attraversa. Questo processo è conosciuto come 'diffusività termica' di una sostanza ed è definita come:

$$\kappa = \frac{K}{C_p \rho} \quad (1.23)$$

La (1.21) ci permette di calcolare il ΔT prodotto dal flusso di calore che attraversa la sostanza in esame. Fortunatamente per i geologi in generale e per petroligici e vulcanologi in particolare, la diffusività termica κ è (per la maggior parte delle rocce e dei magmi) approssimabile a $10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

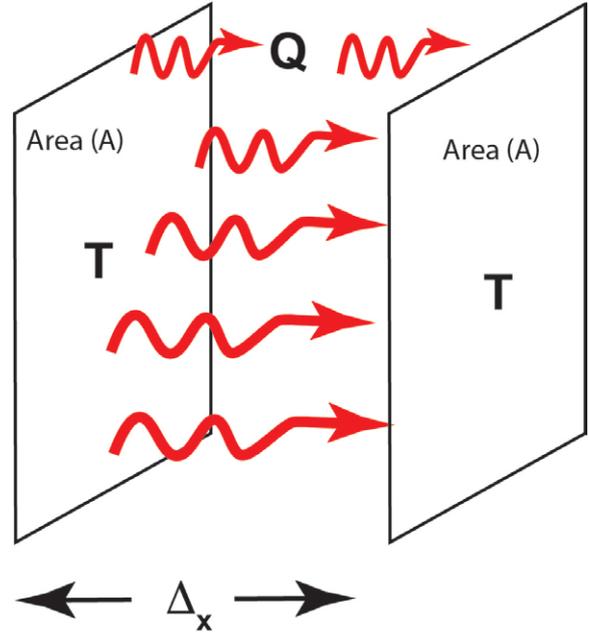


Figura 5 – Trasferimento di calore attraverso due facce parallele.

Consideriamo, ora, un piccolo volume di roccia di sezione A (Figura 6) e lunghezza Δx , attraverso cui il flusso di calore da considerare è solo quello che va nella direzione x . La temperatura al centro di tale volume è T . Supponiamo di avere un gradiente termico in direzione x che sia dT/dx . La T sulla faccia destra (T_D , Figura 6) sarà:

$$T_D = T + \frac{1}{2} \Delta x \frac{dT}{dx} \quad (1.24)$$

mentre su quella sinistra:

$$T_S = T - \frac{1}{2} \Delta x \frac{dT}{dx} \quad (1.25).$$

Il flusso di calore attraverso la faccia destra sarà:

$$\frac{dQ_D}{dt} = -KA \frac{dT_D}{dx} = -KA \frac{d}{dx} \left(T + \frac{1}{2} \Delta x \left(\frac{dT}{dx} \right) \right) = -\frac{1}{2} KA \Delta x \left(\frac{d^2 T}{dx^2} \right) \quad (1.26)$$

mentre sulla faccia sinistra:

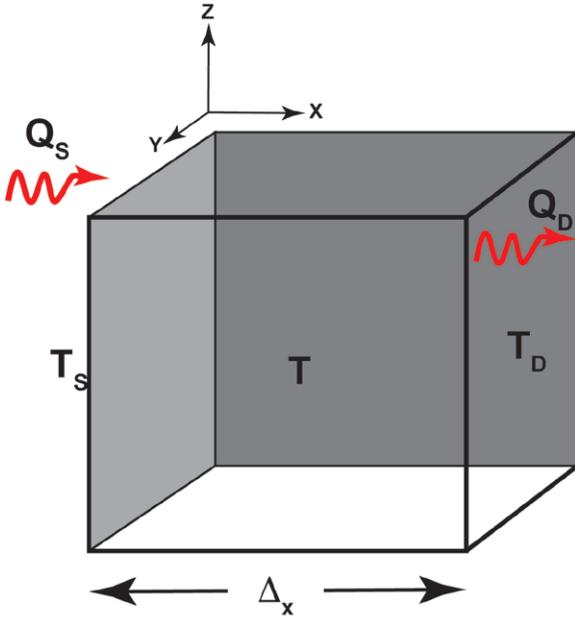


Figura 6 – Trasferimento di calore attraverso un piccolo volume.

$$\begin{aligned} \frac{dQ_s}{dt} &= -KA \frac{dT_s}{dx} = -KA \frac{d}{dx} \left(T - \frac{1}{2} \Delta x \left(\frac{dT}{dx} \right) \right) = \\ &= \frac{1}{2} KA \Delta x \left(\frac{d^2 T}{dx^2} \right) \end{aligned} \quad (1.27)$$

La differenza fra il flusso di calore di destra e di sinistra del piccolo volume considerato è la quantità di calore guadagnata nell'unità di tempo del volume di materiale considerato:

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{dt} &= \frac{1}{2} KA \Delta x \left(\frac{d^2 T}{dx^2} \right) - \left(-\frac{1}{2} KA \Delta x \left(\frac{d^2 T}{dx^2} \right) \right) = \\ &= KA \Delta x \left(\frac{d^2 T}{dx^2} \right) \end{aligned} \quad (1.28)$$

Il tasso di riscaldamento di un volume V può, d'altra parte, essere espresso da C_p . Se si moltiplica la massa del volume considerato ($\rho \times A \times \Delta x$) per la capacità termica (C_p) avremo l'ammontare di calore necessario ad aumentare la temperatura del volume considerato di un grado.

Se inoltre moltiplichiamo ($\rho \times A \times \Delta x \times C_p$) per l'incremento di temperatura (dT/dt) avremo il

tasso di riscaldamento del volume che può essere espresso come:

$$C_p \rho A \Delta x \left(\frac{dT}{dt} \right) = KA \Delta x \left(\frac{d^2 T}{dx^2} \right) \quad (1.29)$$

ed ancora:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{K}{C_p \rho} \left(\frac{d^2 T}{dx^2} \right) = \kappa \left(\frac{d^2 T}{dx^2} \right) \quad (1.30)$$

Naturalmente, nel caso generale, non solo si deve considerare il flusso nella direzione x ma anche in y e z e quindi sommare le risultanti delle tre direzioni:

$$\frac{dT}{dt} = \kappa \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (1.31)$$

Quest'ultima è conosciuta come equazione di Fourier e dimostra che la variazione di temperatura di una sostanza in dipendenza del tempo è data dal prodotto della diffusività termica per le derivate del gradiente termico in funzione della distanza. Il significato della (1.31) è espresso nella Figura 7, dove si evidenzia la distribuzione della temperatura nelle vicinanze di un contatto fra un ipotetico magma e la roccia incassante qualche tempo dopo l'intrusione.

1.8.3 Conduzione di calore attraverso un piano di contatto

Consideriamo ora un semplice problema, quello del raffreddamento di un magma nelle vicinanze del piano di contatto, in altre parole quello che può succedere ai margini di un dicco o di un sill con una superficie di contatto non molto curva. Per semplicità nei calcoli consideriamo la temperatura della roccia incassante = 0°C . Dopo l'intrusione questa sarà la temperatura che troveremo ad una distanza abbastanza grande dall'intrusione stessa. Il fatto che la temperatura della roccia incassante non sia zero viene preso in considerazione 'correggendo' le 'altre temperature' in funzione di essa. La temperatura del magma sarà T_0 (temperatura modificata in dipendenza di quanto detto sopra); dopo l'intrusione e/o anche durante, il magma inizia a perdere calore attra-

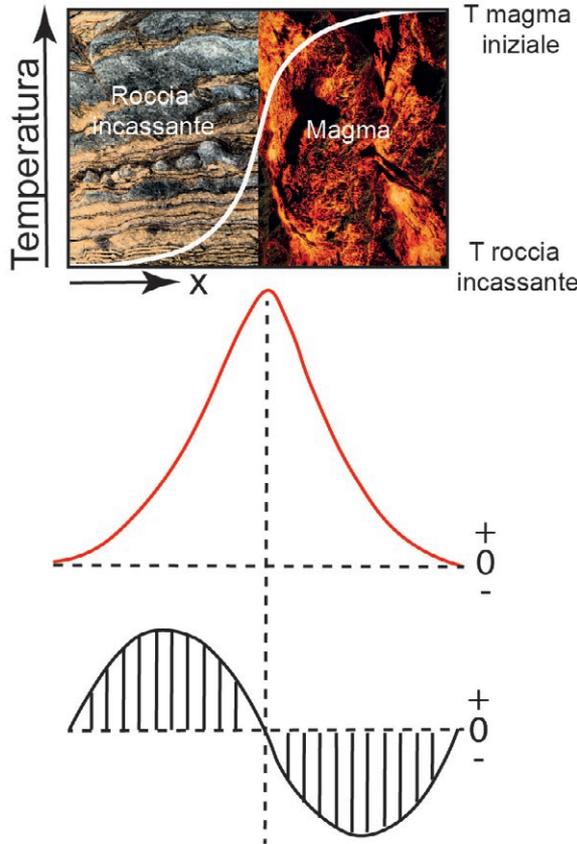


Figura 7 – La distribuzione della temperatura nelle vicinanze di un contatto igneo qualche tempo dopo l'intrusione è mostrata al top della figura; la figura centrale mostra la derivata prima e sotto ancora la derivata seconda della temperatura rispetto alla distanza. In accordo con la legge di Fourier, il massimo tasso di raffreddamento avviene dove la derivata seconda ha il suo minimo negativo ed al contrario il massimo riscaldamento si ha dove c'è il massimo positivo.

verso il contatto con la roccia incassante. Il corpo igneo sarà di dimensioni tali che, anche dopo l'intrusione, ad una certa distanza dal contatto la sua temperatura sarà ancora quella iniziale. Naturalmente, la distanza cresce al crescere del tempo di permanenza dopo l'intrusione e, dopo un certo tempo t , non ci sarà più magma alla temperatura iniziale!

Questo implica che le condizioni al contorno siano cambiate. Matematicamente tali condizio-

ni a contorno si possono esprimere come segue: se la distanza dal contatto è x , con valori negativi nella roccia incassante e valori positivi nel magma o corpo igneo, si ha che per $x > 0$, il rapporto T/T_0 tende all'unità e per $x < 0$, T/T_0 tende a 0. Per trovare la temperatura T alla distanza x ed al tempo t (e quindi post intrusione) deve essere trovata una soluzione della legge di Fourier applicata alla conduzione di calore. Questo implica l'uso della serie di Fourier e degli integrali e l'uso di equazioni conosciute come funzione d'errore o, in inglese, *error functions* (erf):

$$erf(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-u^2} du \quad (1.32)$$

Fortunatamente, i valori della funzione d'errore sono disponibili in tabelle matematiche disponibili e facilmente reperibili.

Si noti che $erf(-y) = -erf(y)$.

Una derivazione della soluzione del problema è stata data da Carslaw e Jaeger (1958). La soluzione (che si basa sulla diffusività termica k del magma e della roccia incassante) è data dalla seguente relazione:

$$\frac{T}{T_0} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} erf\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}}\right) \quad (1.33)$$

si verifichi che la soluzione soddisfi le condizioni a contorno del problema. Per esempio, quando $x \gg 0$, la funzione d'errore tende all'unità e quindi T/T_0 tende ad 1; ma quando $x \ll 0$ cosa succede?

La soluzione per $x=0$ rivela che la più alta temperatura raggiungibile nella roccia incassante al contatto con l'intrusione magmatica, $x = 0$, è $T = 0,5 T_0$, ossia, metà della temperatura iniziale del magma. Non si può in alcun caso incrementare tale temperatura a meno che non ci sia un input di nuovo magma che ceda ulteriormente calore al sistema. L'equazione (1.33), inoltre, ci dà la possibilità di seguire l'isoterma che corrisponde ad un particolare evento quale quello della completa solidificazione del magma stesso. Se chiamiamo tale temperatura T_1 , allora T_1/T_0 diviene una costante e quindi $x = cost \times \sqrt{kt}$. Ne

risulta che, la distanza dell'isoterma dal contatto è proporzionale alla \sqrt{t} .

Al fine di illustrare l'equazione (1.33), determineremo il tempo necessario per un magma che si intrude a 1200 °C in un di un dicco di larghe dimensioni, alla distanza di 1m dal contatto con la roccia incassante (la cui temperatura sia di 100 °C), di raffreddarsi fino a 900 °C. La diffusività termica della roccia incassante e del magma è, come visto sopra, approssimabile al valore di $10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Affinché la temperatura della roccia incassante sia 0°C aggiustiamo le altre temperature: $T_0 = 1100 \text{ °C}$ $T = 800 \text{ °C}$ e quindi $T/T_0 = 800/1100 = 0,727$. Questo da un valore della funzione d'errore¹ pari a $x = 0,427$. Se x è 1m, il tempo per il raffreddamento sarà di circa 16 giorni ma se x si trova a 2m di distaza dal contatto, il tempo per il raffreddamento sarà di circa 62 giorni e, nel caso si consideri $x=4$ m il risultato dà circa 254 giorni².

In questi calcoli non è stato preso in considerazione il calore latente di cristallizzazione. Quando il magma cristallizza cede calore che causa un raffreddamento più lento rispetto a quello dato dalla (1.33). Come fatto per la temperatura, possiamo migliorare il modello e considerare il calore liberato dalla cristallizzazione semplicemente sostituendo ($T_0 + LCp$) a T_0 , dove L è il calore latente di cristallizzazione (per un basalto questo valore è di circa $4 \times 10^5 \text{ J} \times \text{kg}^{-1}$). I risultati danno buone approssimazioni per le T delle rocce incassanti mentre danno valori elevati per il magma.

1.8.4 Raffreddamento dovuto a irraggiamento

Il raffreddamento dovuto ad irraggiamento di una superficie è molto più rapido dalla conduzione di calore attraverso i corpi ignei. Come risultato molti flussi lavici si raffreddano rapidamente e formano una crosta sulla loro superficie

sotto la quale, la lava può continuare a scorrere essendo fluida. Il calore radiante Q emesso nel tempo t da una superficie A è comunemente chiamato *blackbody radiation* ed è dato dalla legge di Stefan-Boltzmann:

$$Q = \sigma AT^4 t \quad (1.34)$$

dove σ è la costante di Stefan-Boltzmann che vale $5,6696 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-4}$ e T è la temperatura assoluta. Per la maggior parte delle sostanze naturali che non sono dei perfetti mezzi irradianti possiamo però utilizzare:

$$Q = \epsilon \sigma AT^4 t \quad (1.35)$$

dove ϵ indica l'emissività (ossia la frazione di energia irradiata da quel materiale rispetto all'energia irradiata da un corpo nero che sia alla stessa temperatura). Si può quindi definire come misura della capacità di un materiale di irradiare energia e questa capacità risulta essere peculiare del materiale d'interesse che si trova ad una certa temperatura. Fino a poco tempo fa, i dati disponibili erano abbastanza pochi per le lave e, come approssimazione, si è utilizzato il valore di 0,5 introdotto da Shaw e Swanson nel 1970. Negli ultimi anni, in accordo con i dati presentati in Harris (2013), i valori di emissività per composizioni silicatiche (che vanno da basalto a riolite) mostrano delle modeste variazioni che mediano intorno a valori compresi fra 0,8 e 0,9. Molti basalti vengono eruttati a temperature dell'ordine dei 1200 °C (1473 K) e irradiano calore ad un tasso di circa 133 kWm^{-2} . È interessante considerare quale gradiente termico sarebbe necessario nella lava al fine di fornire, via conduzione, questa quantità di calore alla superficie di irraggiamento. Possiamo determinarlo dall'equazione del flusso di calore (1.22) assumendo per la conduttività termi-

1 Si vedano i calcoli del file "Cap.1_Raffreddamento di un corpo magmatico.xlsx" del materiale online al seguente link: <<https://doi.org/10.36253/979-12-215-0247-3>>.

2 Vedi nota precedente.

ca il valore ragionevole di 2 W m^{-1} , nel cui caso, $dT/dx = J/K = 133/2 = 665 \text{ }^\circ\text{C/m}$. Proprio per tale motivo subito dopo che il raffreddamento inizia, alla profondità di circa 2 cm il gradiente termico non è più grande abbastanza e quindi in grado di fornire calore e ristabilire le condizioni iniziali. Per tale motivo la crosta di un lago di lava o di un flusso diventa fredda, tanto che ci si può camminare sopra anche se al di sotto il sistema è liquido. Se invece il nostro sistema viaggia con moto turbolento, e quindi il calore viene perso per irraggiamento al contatto con l'aria, la perdita di tale calore viene immediatamente rimpiazzata dal processo di convezione (si ha un rimescolamento immediato).

Il tasso di raffreddamento di un flusso turbolento, e quindi nel caso in cui attraverso il flusso la T rimanga costante, può essere rappresentato da un flusso di cenere (*ash flow*) e matematicamente descritto dalla legge di Stefan-Boltzmann che espressa in forma differenziale prende la forma:

$$-\frac{dQ}{dt} = \epsilon \sigma A T^4 \quad (1.36)$$

Il segno negativo posto all'inizio, indica che il calore viene portato fuori dal flusso. La perdita di calore implica una diminuzione della T di una quantità proporzionale e determinata dalla capacità termica del materiale che si sta raffreddando. Siccome

$$dQ/dT = C_p \rho V \quad (1.37)$$

dove V è il volume del materiale preso in considerazione e ρ la densità dello stesso, $C_p \rho V dt$ può essere sostituito a dQ nell'equazione precedente (1.37) e quindi:

$$-\frac{dT}{dt} = \frac{\epsilon \sigma A T^4}{C_p \rho V} \quad (1.38)$$

Quest'ultima dà il cambiamento di temperatura nel tempo. L'integrazione di tale equazione dà il cambiamento totale in un dato intervallo di tempo t . Per fare ciò si moltiplica per dt e si divide per T^4 al fine di separare le variabili:

$$-\frac{dT}{T^4} = \frac{\epsilon \sigma A T^4}{C_p \rho V} dt \quad (1.39)$$

Se l'emissività e la capacità termica rimangono costanti nell'intervallo di temperatura scelto, possiamo scrivere:

$$-\int_{T_0}^T \frac{dT}{T^4} = \frac{\epsilon \sigma A T^4}{C_p \rho V} dt \quad (1.40)$$

che dopo l'integrazione diventa:

$$\frac{1}{T^3} - \frac{1}{T_0^3} = \frac{\epsilon \sigma A t}{C_p \rho V} \quad (1.41)$$

ed ancora:

$$T = \left(\frac{3\epsilon \sigma A t}{C_p \rho V} + \frac{1}{T_0^3} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.42)$$

La (1.42) ci dice di quanto un sistema si è raffreddato dopo un tempo t da una temperatura iniziale T_0 . Se per esempio la temperatura iniziale di 1 g di basalto è $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ (1423K), ϵ uguale a 0,5 e la capacità termica uguale a $0,8 \text{ KJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$, la temperatura dopo un'ora (3600 s) sarà diminuita di circa 450 K considerando una superficie di 1 cm^2 . Il tasso di raffreddamento calcolato in questo modo risulta essere probabilmente troppo grande, anche perché la turbolenza, anche se estrema, non riuscirebbe a rimpiazzare in toto il calore dissipato via irraggiamento. Inoltre non abbiamo considerato nessun'altra fonte di calore nel flusso, come per esempio il calore latente di cristallizzazione o la convezione. Naturalmente possiamo rimediare incrementando il valore della capacità termica di una quantità uguale a $L/\Delta T$, dove L è il calore latente di fusione e ΔT è il range di temperatura attraverso cui il calore viene liberato. Riscaldamento dovuto alla forza viscosa è di solito così piccolo da non essere influente in flussi che si muovono lentamente, ma nel caso in cui si abbia un flusso molto veloce (per esempio in ceneri che si muovono rapidamente) può causare un incremento di temperatura anche di qualche decina di gradi (Shaw 1969).

Proprietà chimico-fisiche dei magmi

I magmi sono sistemi naturali di alta temperatura (ca. 700-1200 °C) con una parte solida (cristalli) una parte fluida (fuso o *melt*) ed una parte gassosa.

Le rocce ignee si formano dal raffreddamento di materiale liquido o parzialmente liquido (magma) che, solitamente, è composto da una soluzione degli elementi più abbondanti presenti nella parte più esterna della Terra (crosta e mantello): principalmente Si e O e minor contenuti di Al, Ca, Mg, Fe, Na, K.

Nel 1825 il termine magma fu per la prima volta introdotto grazie a Scope che lo definì come un composto liquido costituito da particelle solide sospese nel liquido e lo paragonò al fango solo che le temperature di questi liquidi vicino alla superficie terrestre variano da circa 700 a

1200 °C. Nel 1851 anche Robert Bunsen (l'ideatore del bruciatore che viene ancor oggi utilizzato in chimica), definì tale materiale come una soluzione paragonabile a quella del sistema sale acqua, solo che le temperature, come visto sopra, erano molto più alte. La maggior parte dei magmi sono dei fusi silicatici ma ne esistono alcuni con quantità di silice minime ad altri che ne sono privi e producono dopo il raffreddamento delle particolari rocce ignee (e.g. Kimberliti¹, carbonatiti², sieniti³). Gli elementi presenti in un magma si combinano durante il raffreddamento per dar vita a quei minerali (quarzo, feldspati, feldspatoidi, pirosseni, olivine, ed anfiboli, miche in presenza di H₂O) che andranno a formare le rocce magmatiche che conosciamo. I minerali cosiddetti accessori, ossidi di ferro e titanio, apatite e

- 1 Kimberliti: rocce vulcaniche ultramafiche ricche in MgO (>25 wt%) e in volatili (H₂O, CO₂, F). Il termine kimberlite fu introdotto solo nel 1887 da Lewis, per descrivere le rocce diamantifere della regione di Kimberly, in Sud Africa (dettagli su <<http://www.alexstrekeisen.it/vulc/kimberliti.php>>, 2023-11-09).
- 2 Carbonatiti: sono rocce ignee con più del 50% di minerali carbonatici. Sono rocce associate a zone di rift continentale mentre su crosta oceanica sono state rinvenute solamente a Capo Verde e alle isole Canarie (per approfondimenti: <<http://www.alexstrekeisen.it/vulc/carbonatite.php>>, 2023-11-09).
- 3 Sieniti: rocce intrusive alcaline (particolarmente ricche in sodio e potassio), prive o poverissime di quarzo e ricche di ortoclasio.

zirconio e minerali dello zolfo si formano da elementi quali, Fe^{3+} , Ti, P, Zr e, appunto lo S.

Abbiamo imparato che le temperature più alte sono proprie di sistemi mafici che, quindi, contengono una relativamente bassa quantità di Si, mentre le temperature più basse evidenziano composizioni relativamente ricche in Si (felsiche o siliciche). Quando un magma viene estruso sulla superficie terrestre, nella maggior parte dei casi risulterà essere parzialmente cristallizzato. Solo raramente risulta essere povero di cristalli e, quando questo avviene, evidenzia temperature relativamente alte che ricercatori spesso indicano come *soprariscaldate* (*superheated*).

La storia di tutte le rocce ignee inizia da un liquido 'genitore' che, formatosi per fusione parziale del mantello o in alcuni casi derivato dalla fusione di rocce crostali, darà vita alla formazione di un magma ad una certa profondità sotto la superficie terrestre. Naturalmente, la regione di origine del magma e le rocce che ne fanno parte, influenzerà la composizione del magma che, una volta raggiunto un volume apprezzabile, grazie alla differenza di pressione con la roccia incassante, avrà la forza di risalire. Se per cause diverse le forze necessarie alla spinta di risalita non risultassero sufficienti, allora il magma stazionerà in profondità e col tempo andrà incontro al processo di cristallizzazione dettato da tassi di raffreddamento relativamente bassi (se paragonati ad un magma che solidifica sulla superficie terrestre o in acqua). Ne risulta, quindi, che il magma genitore subirà delle modifiche composizionali. In questo periodo di raffreddamento, il magma darà vita ad una 'tessitura'⁴ peculiare che rispecchierà il sistema in cui lo stesso si è formato ed evoluto.

Il magma è un materiale unico nel suo genere con un intervallo liquido solido che può raggiungere anche 500 °C ed una temperatura di liquidus che varia da circa 1000 a 2000 °C. Non solo è interessante a livello scientifico per carpire i segre-

ti della natura ma anche importante per quello che riguarda l'industria del vetro e delle vetroceramiche e della metallurgia nonché, negli ultimi anni, nell'industria che tratta fibre di vetro.

Da questa breve introduzione, risulta essere molto importante avere una opportuna conoscenza delle proprietà fisiche del magma prima di considerare la sua messa in posto e infine il processo di solidificazione. A disposizione abbiamo 1) laboratori naturali (i sistemi vulcanici attivi) che ci permettono di studiare in situ tali processi e 2) laboratori di alte pressioni e temperatura che ci permettono di simulare i processi magmatici dall'interno della crosta e fino alla superficie terrestre. Proprietà importanti dei magmi che possono essere direttamente misurate sono la temperatura, la densità la viscosità. Altre proprietà fisiche come la capacità termica, la conduttività e la compressibilità possono essere determinate solo in laboratorio e questo va ad evidenziare la sinergia che deve intercorrere fra lavoro di 'campagna' e lavoro 'sperimentale'. La completa interazione fra i due approcci darà in futuro la possibilità di carpire i segreti dei magmi e, magari, la possibilità di predire con largo anticipo possibili devastanti eruzioni vulcaniche e loro impatto sulle popolazioni sia vicine che lontane dai centri di emissione.

2.1 Struttura dei sistemi silicatici

Prima di addentrarci nel sistema magma, è necessario avere un'idea di quella che è la struttura dei liquidi silicatici e dei magmi in generale.

I fusi silicatici che risalgono dall'interno della terra sono l'essenza delle eruzioni vulcaniche. Il contenuto in SiO_2 è dominante in questi sistemi naturali e varia enormemente da circa il 40 all'80% in peso. Di conseguenza SiO_2 risulta essere secondo a nessuno in termini di influenza sulle proprietà fisiche di questi liquidi. Come visto sopra, sono circa una decina gli elementi

4 Tessitura (dimensione e posizione dei cristalli che compongono le rocce) dipende, nelle rocce ignee, dai tempi di raffreddamento del magma che determina la nucleazione e la crescita delle fasi solide.

che compongono i liquidi silicatici e tra questi H_2O e CO_2 che, ad alta pressione, devono essere considerati come parte integrante della struttura dei silicati. Tra gli elementi che meritano una particolare attenzione c'è il ferro. Tutti i vetri silicatici naturali contengono Fe da meno dell'1% a più del 10% in peso. Inoltre, questo elemento ha la peculiarità di esistere in differenti forme di ossidazione ossia, una più ridotta (FeO ferroso Fe^{2+}) ed una più ossidata (Fe_2O_3 ferrico Fe^{3+}). La presenza di questi due stati di ossidazione è una importante fonte di informazione sulla sorgente del magma in quanto monitora la pressione dell'ossigeno all'interno della Terra e influenza, come vedremo, le proprietà fisiche di questi liquidi. Infine c'è da evidenziare che l'intervallo del rapporto fra Fe^{2+} ed Fe^{3+} è abbastanza grande e varia da liquidi relativamente ridotti a liquidi relativamente ossidati.

Una caratteristica ben definita dei fusi silicatici è il grado di polimerizzazione o connettività tetraedrica. Con questa notazione ci si riferisce al fatto che i 'mattoni' costruttori di struttura di un fuso silicatico sono appunto i tetraedri SiO_4^{4-} . È da evidenziare il fatto che essendo la natura del legame solo parzialmente covalente, la carica ionica nei fusi silicatici è molto più piccola della carica formale (2- per l'O e 4+ per il Si, etc.).

Per liquidi di composizione SiO_2 , è stata derivata, da simulazioni *ab initio*, una carica pari a 2,76 per Si e -1,38 per O (Tangney and Scandolo 2002 e 2003). I silicati possono quindi essere considerati sostanze ioniche in cui un singolo anione, l'ossigeno, si lega a diversi cationi con cariche elettrica e taglia differenti. Se si parte dal presupposto che la carica di uno ione dipende dalla composizione totale del sistema e che quindi possa variare in dipendenza della posizione in cui esso si trovi, dobbiamo considerare tale approssimazione come l'unica via per definire la struttura dei silicati, sia essi cristallini che amorfi. Questo può essere giustificato dal fatto che il rapporto fra le cariche dei cationi e dell'ossigeno rimane vicino al valore nominale. In questo contesto, l'assunzione fondamentale è che, con l'eccezione delle regole imposte da strutture con

ordine a lungo raggio, il principio di Pauli per cristalli ionici (Pauling 1929) sia applicabile a strutture amorfe (Zachariansen 1932).

Decifrare la struttura di un silicato è paragonabile a descrivere come i cationi presenti in tale struttura si dispongono fra gli anioni ossigeno (Mysen and Richet 2005). Tale affermazione si evince dal fatto che O^{2-} ha un raggio ionico di 1,30 Å, così grande se messo a confronto con i raggi ionici degli altri cationi presenti in una struttura che ad esempio in SiO_2 puro o nelle olivine occupa uno spazio pari a 108 volte quello occupato dagli altri cationi. Questo si riflette sui poliedri in cui gli ossigeni occupano i vertici la cui coordinazione è determinata da un complesso gioco di interazioni elettrostatiche. Caratteristica fondamentale di tali poliedri è il numero di coordinazione ed inoltre, anche le distanze ossigeno-catione sono parametri fondamentali da tenere in considerazione (Figura 1).

A parità di condizioni a contorno, i cationi piccoli con carica elevata competono più efficace-

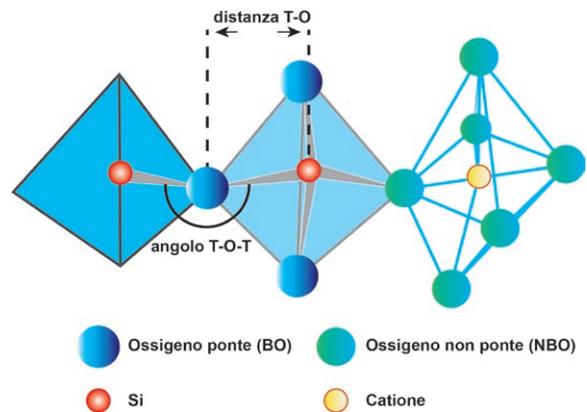


Figura 1 – Il silicio e l'ossigeno costituiscono insieme il 74% della massa della litosfera che è pari a quasi il 95% del suo. Con numero atomico 14 il silicio ha 14 protoni (ed altrettanti neutroni) e 14 elettroni esterni distribuiti su tre livelli energetici, ha la tendenza ad ottenere altri 4 elettroni al fine di saturare il guscio esterno. L'ossigeno ha numero atomico 8 con due elettroni nel il guscio interno e 6 in quello esterno. Ha bisogno quindi di altri due elettroni per saturare il guscio esterno.

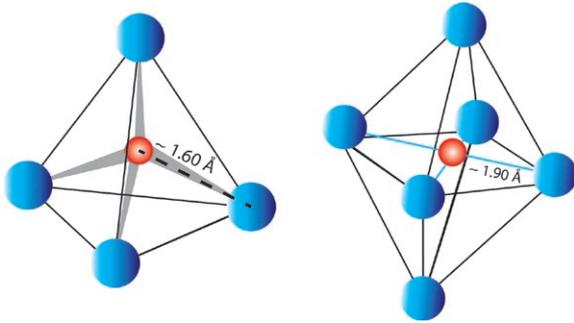


Figura 2 – Variazione del raggio ionico da bassa (SiO_4) ad alta (SiO_6) pressione.

mente a legarsi con l'ossigeno. Quindi, possiamo confrontare i cationi in termini di carica elettrica Z e raggio ionico r . Fra tutti i cationi presenti nei silicati, il Si ha la più alta carica formale (+4) e risulta essere il più efficiente a costruire la struttura silicatica. A bassa pressione la coordinazione ottimale dà vita a tetraedri SiO_4 con raggio ionico eguale a $0,34 \text{ \AA}$ ed una distanza Si-O di $1,60 \text{ \AA}$. Ad alta pressione si forma un ottaedro, SiO_6 , con $r = 0,48 \text{ \AA}$ e distanza Si-O = $1,90 \text{ \AA}$ (Figura 2).

Questa transizione abbastanza brusca nei cristalli (vedi transizione coesite-stishovite a circa 10 GPa di pressione) risulta essere progressiva nei fusi silicatici e molto probabilmente ha inizio a più basse pressioni (Waft 1975; Stolper and Ahrens 1987). Anche se Si^{4+} non è il catione più abbondante, i suoi poliedri costituiscono una struttura anionica la cui connettività dipende dal rapporto Si/O. Se consideriamo un fuso di SiO_2 i tetraedri SiO_4 devono necessariamente interconnettersi ossia 'polimerizzare' il sistema al fine di formare una struttura tridimensionale aperta in cui ogni O è un ossigeno ponte (BO) e quindi, condiviso fra due tetraedri vicini. D'altro canto, se si prende in considerazione il sistema Mg_2SiO_4 questa struttura impone che ci siano tetraedri SiO_4 isolati dove tutti gli ossigeni sono non-ponte (NBO). Siamo in presenza di due estremi dove il numero di ossigeni non-ponte (NBO) cresce da 0 a 4. Questi numeri indicano quello che viene definito come il 'grado di polimerizzazione' di un sistema: fortemente polimerizzato (0) e fortemente depolimerizzato (4). Al fine di meglio il-

lustrare tale situazione, Schramm et al. (1984) ha proposto le specie Q^n per identificare le strutture create da tetraedri SiO_4 dove n sono gli ossigeni ponte mentre $4-n$ sono quelli non ponte (Figura 3). La struttura silicatica a catena, peculiare dei cristalli di pirosseni (MgSiO_3), è ad esempio formata da specie Q^2 mentre nel corrispettivo fuso silicatico, la distribuzione delle specie Q (sistemi amorfi) è intorno al valore 2, anche se la composizione, in termini chimici, è identica (Etchepare 1972; Brawer and White 1975). La coordinazione dell'ossigeno, in dipendenza della posizione occupata nella struttura amorfa e dei cationi che sono presenti, può variare e crescere. Questo valore dipende dai cationi che lo circondano e legano l'ossigeno non ponte (NBO) fra i vari tetraedri SiO_4 . In particolare, ci si riferisce a tali cationi come cationi M (Figura 3). Nelle olivine tali cationi sono in coordinazione 6 con l'ossigeno che a sua volta è circondato da 4 cationi M, anche se il numero dei cationi che circondano l'ossigeno può variare, il raggio di O^{2-} varia solo da $1,27$ a $1,34 \text{ \AA}$ passando da coordinazione 2 a 8. Questa variazione di r risulta piccola se confrontata con la coordinazione cationica del Si^{4+} (Figura 2) o del Na^+ (con r che passa da $1,07$ a $1,40 \text{ \AA}$ se la coordinazione passa da 4 a 9). Visto che la carica cationica non è sempre minore della carica formale assunta, e quindi non costante per uno ione, la distribuzione delle cariche può variare nella struttura e di conseguenza i legami degli NBO con Si potrebbe lasciare una carica residua che può essere utilizzata nei legami con altri cationi. Le ricerche in questo senso necessitano di ulteriori sforzi e dati per dare delle risposte quantitative. Simulazioni di dinamica molecolare hanno evidenziato che il rapporto fra BO e NBO in silicati di Na e Ca varia da 1:5 a 1:10 per vetri raffreddati velocemente da temperature di ca. $6000 \text{ }^\circ\text{C}$ (Comack and Du 2001). Questi dati, anche se non rispecchiano temperature di interesse geologico, devono essere considerate quando si discute delle strutture dei silicati.

Quando ossidi alcalini vengono mescolati a SiO_2 pura la conseguente decrescita del rapporto Si/O causa una depolimerizzazione della strut-

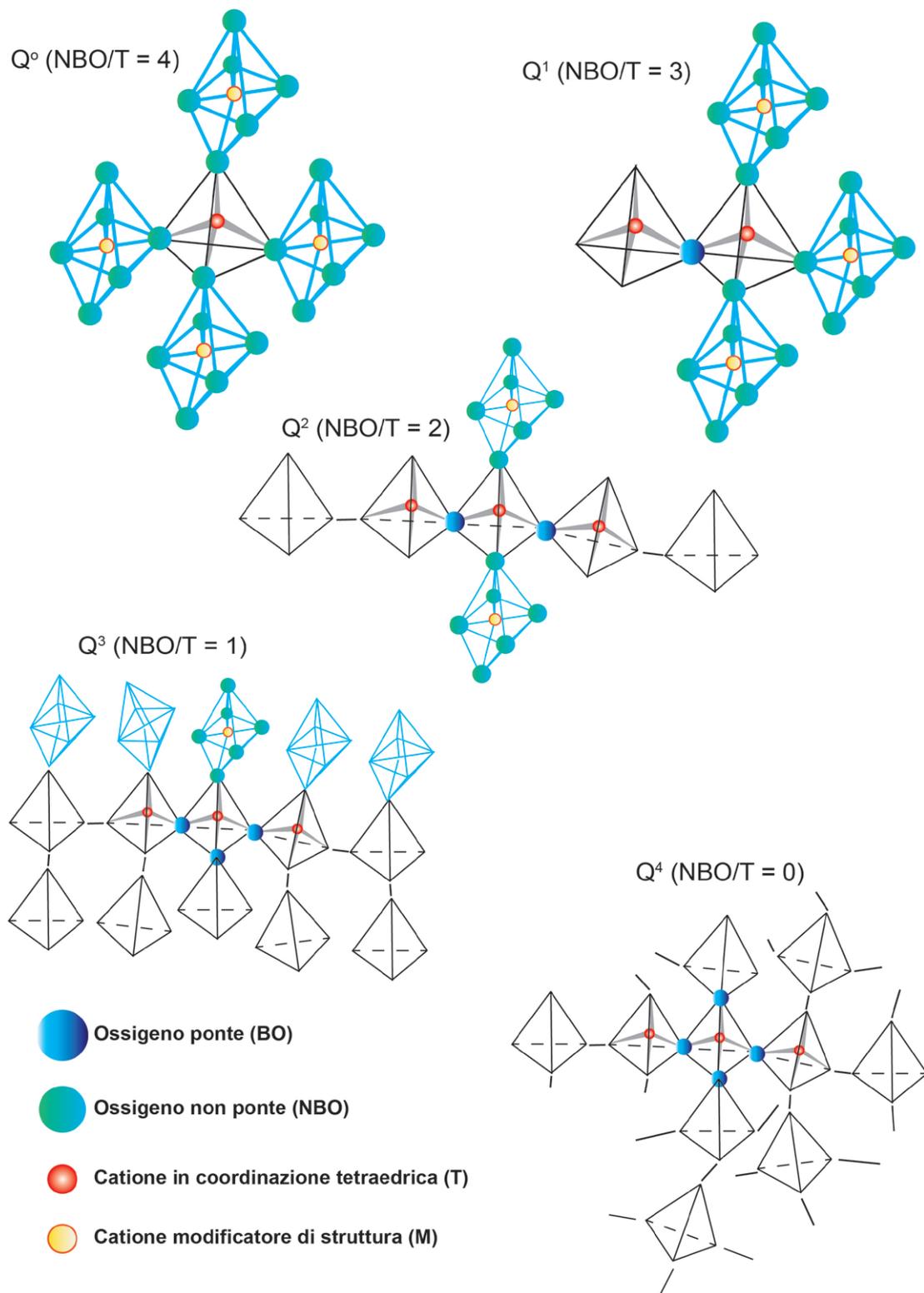


Figura 3 – Variazione degli ossigeni ponte nelle strutture silicatiche e relative specie Qⁿ.

tura del sistema. In accordo con la terminologia utilizzata da Warren and Pincus (1940), il silicio è un formatore di struttura mentre la maggior parte degli altri cationi sono modificatori di struttura.

Pochi elementi possono fungere sia da modificatori che da costruttori di struttura. Fra loro, Al è il più importante. A bassa pressione ha un raggio ionico equiparabile a quello del Si^{4+} (0,47 contro 0,34 Å) ma con carica formale +3. Ciò implica che può entrare nei siti tetraedrici solo associandosi a un catione che compensi tale differenza di carica per ottenere la carica formale 4+ del Si, richiesta. Questo è il ruolo che viene associato generalmente ad alcali monovalenti e alle terre alcaline (cationi bivalenti) che riescono a compensare per due Al^{3+} come succede nei cristalli di anortite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). P^{5+} , con raggio ionico di 0,25 Å, e Fe^{3+} ($r=0,57$ Å) sono altri due candidati che potrebbero sostituire il Si in coordinazione tetraedrica. Il boro può avere invece coordinazione tetraedrica come BO_4^{5-} (0,20 Å) o triangolare BO_3^{3-} (0,10 Å). Infine il Ti (0,61 Å) è solitamente circondato da più di 4 ossigeni ma ci sono comunque evidenze di una sua coordinazione tetraedrica. La forza del legame Ti–O dà indicazione sul Ti come formatore di struttura. Possiamo affermare che: coordinazione tetraedrica e ruolo di formatore di struttura non devono considerarsi sinonimi e, comunque, richiedono un bilancio di carica (compensazione

di carica) che è possibile solo dall'interazione con altri cationi presenti nelle vicinanze al fine di ottenere la carica formale 4+ del sito tetraedrico. Per convenzione tutti i cationi in coordinazione tetraedrica vengono denominati con la lettera T.

Il rapporto atomico NBO/T (*nonbridging oxygen, NBO, per tetrahedrally coordinated cation, T*) rappresenta il modo più semplice per caratterizzare il grado di polimerizzazione di un sistema silicatico. L'NBO/T può essere calcolato dalla composizione del fuso a condizione che sia nota la proporzione di cationi coordinati tetraedricamente⁵.

Attualmente, questo calcolo può essere effettuato a pressioni relativamente basse per le quali sono disponibili i dati necessari. Alle alte pressioni (Mantello) sia Si^{4+} che Al^{3+} possono variare la loro coordinazione e pertanto, con i dati attualmente disponibili, il parametro NBO/T non può essere utilizzato. Diverse proprietà dei fusi silicatici (viscosità, conduttività...) si correlano in modo abbastanza semplice con NBO/T, tanto che si possono fare delle previsioni abbastanza corrette, questo parametro risulta essere molto utile.

Risulta comunque abbastanza difficile descrivere correttamente la struttura dei materiali amorfi quando si ha abbondanza di cationi diversi. Infatti la distanza T–O fra catione in coordinazione tetraedrica e O sia come BO che NBO varia al variare del catione T preso in con-

5 Calcolo NBO/T: 1) si utilizza la composizione chimica ed in particolare l'abbondanza degli ossidi (colonna B del foglio xls sotto riportato); 2) tale abbondanza chimica verrà normalizzata non tenendo conto dell'acqua (colonna C del foglio xls sotto riportato); 3) si riportano nel foglio xls le masse molecolari dei relativi ossidi; e i relativi cationi ed ossigeni per ogni ossido; 4) si calcolano le proporzioni molecolari ossia Valore normalizzato/Massa molecolare. Si riporterà il totale a fine colonna; 5) si calcolano le proporzioni atomiche (proporzioni molecolari x i Cationi). Per O il valore sarà il totale dei prodotti delle proporzioni molecolari x gli Ossigeni; 6) si sommano Si+Ti+Al (proporzioni atomiche); 7) si sommano Na+K+2Ca+2Mg (proporzioni atomiche); 8) se Al^{3+} > del punto 7 allora si prende come valore di 7 altrimenti si utilizzerà il valore in I4. Excel prevede la seguente formulazione: =IF(I4>L3,L3,I4); 9) Si calcola (Na+K)-Al; 10) Si calcola l'eccesso per il bilancio di carica come: se il punto 9 > 0 allora si usa il valore di cui al punto 9; altrimenti 0: Excel prevede la seguente formulazione: =IF(L5>0,L5,0); 11) Si calcola se Fe^{3+} va in coordinazione tetraedrica: se il punto 10 ha un valore > di Fe^{3+} allora si utilizzerà il valore di Fe^{3+} altrimenti il valore calcolato in 10. Excel prevede la seguente formulazione: =IF(L6>I5,I5,L6); 12) Si calcola il totale T come: Si + Ti + P + Al^{3+} + Fe^{3+} ; 13) e quindi NBO=(2xO)-(4xT); 14) infine NBO/T= valore calcolato al punto 13 sul valore calcolato al punto 12. Per il calcolo si faccia riferimento al materiale online, in particolare al file "Cap.2_NBO-T.xlsx", al seguente link: <<https://doi.org/10.36253/979-12-215-0247-3>>.

siderazione. In un generico tetraedro TO_4 , la distanza di legame fra catione ed ossigeno può variare fino a circa il 10%. Questa variazione è spesso governata dalla sostituzione del Si^{4+} con altri cationi tetraedricamente coordinati quali Al^{3+} che presenta una distanza di legame Al–O di $\sim 1,71$ Å se comparato con la distanza Si–O di $\sim 1,60$ Å. Una minore lunghezza di legame T–O risulta in un incremento dell'angolo fra tetraedri anche senza che ci sia un cambiamento di energia importante. I risultati di calcoli teorici su gruppi $H_6Si_2O_7$ mostrano che ci può essere un aumento dell'energia di legame per variazioni della distanza di legame di circa $\sim 0,01$ Å ed una conseguente decrescita dell'angolo T–O–T da 180° a 140° (Gibbs et al. 1981). Una semplificazione adottata a tale riguardo è che le strutture tetraedriche TO_4 , indipendentemente dal grado di polimerizzazione del sistema, possono essere considerate come strutture quasi-rigide (Hazen and Finger 1982). Considerando due diversi cationi T e T' potremmo aspettarci un completo mescolamento ed avere strutture del tipo T–O–T' ma anche un certo ordine con distinte strutture rappresentate da T–O–T e T'–O–T', ossia, la coesistenza di due fasi separate (un *mingling* anionico). Tenendo presente che in termini di energia libera di Gibbs, entropia e entalpia hanno un certo peso, si fa presto a avere un link diretto con la temperatura e col fatto che le alte temperature favoriscano la presenza in un sistema di diverse strutture mescolate.

Avendo un'energia di legame molto simile, quanto sopra detto non vale per strutture Al–O e Si–O. Potrebbero, però, esserci delle limitazioni nella disposizione e quindi nell'ordine dei due cationi in uno stesso pacchetto strutturale. Infatti, Loewenstein (1954) affermò che un dato ossigeno non può essere condiviso fra due tetraedri AlO_4 .

Le energie dei legami catione anione sono governate dai tipi di tetraedri, dai loro legami, e da come sono mescolati e posizionati nella struttura. Sappiamo dalla chimica dei cristalli che esistono quattro tipi di legami: ionico, covalente, van der Waals e metallico. Per quello che riguarda i

fusi e vetri, sulla base dei dati strutturali ad oggi disponibili, ci concentreremo solo su legami ionici e covalenti. Nella situazione in cui si considera un legame puramente ionico, si considera la struttura come indeformabile e di conseguenza la distanza di legame d , è la somma dei raggi ionici dei due cationi r_i e r_j . Nei sistemi silicatici amorfi o cristallini i legami non sono né ionici né cristallini ma una miscela dei due quindi, con una frazione di carattere ionico che dipende dagli atomi presenti nel sistema. Un modo per evidenziare tale frazione ionica è definito da Pauling (1960) che mette in relazione la frazione di carattere ionico con l'elettronegatività dei due atomi ossia con la loro tendenza ad attrarre elettroni (per dettagli si rimanda a Mysen and Richet 2005). In questo contesto il concetto di potenziale di ionizzazione è utile quando si descrive una struttura silicatica che sia essa fusa o solida:

$$X_i = Z_i/r_i \quad (2.1)$$

Da notare che l'equazione 2.1 (con Z_i carica formale e r_i raggio ionico) implica che il legame sia puramente ionico (e non parzialmente com'è in realtà) e quindi è da utilizzare con le dovute precauzioni. Un nodo principale da tenere in considerazione quando si parla di struttura di un fuso o di un cristallo è la forza di legame. La definizione di Pauling (1929) definisce la forza media di legame come il rapporto fra valenza e numero di coordinazione. Per un dato numero di coordinazione, il potenziale del sito (ossia energia elettrostatica/carica elettrica) è correlata positivamente col potenziale di ionizzazione del catione metallico (Smyth and Bish 1988). Quindi la forza di legame diminuisce al crescere del numero di coordinazione dell'ossigeno. Come sopra questa affermazione risulta essere poco attendibile nel caso in cui siamo in presenza di un sistema parzialmente ionico. Infine, nei cristalli che solitamente hanno legami significativamente covalenti, la relazione illustrata (equazione 2.1) deve essere trattata con precauzione e lo stesso si deve fare nel caso in cui si trattano sistemi amorfi o fusi.

Abbiamo visto che la distanza di legame e il valore dell'angolo T–O–T sono negativamente correlati. Tale correlazione vale anche se si considerano sistemi sotto pressione. L'impacchettamento strutturale di un silicato ad alte pressioni raggiunge un valore soglia per cui i legami tra cationi ed anioni possono essere distrutti (Wang et al. 2014). Questo implica straordinarie conseguenze per quanto riguarda le proprietà fisiche del sistema quali viscosità e densità. Ad esempio, i fusi polimerizzati cambiano proprietà quali la viscosità che decresce con l'aumentare della pressione fino a circa 3,5 GPa ma dopo questo limite, inizia a crescere (segue cioè un decorso 'normale'). Questa inversione nel comportamento della viscosità corrisponde al limite dell'impacchettamento tetraedrico sotto il quale, grazie ad una diminuzione della distanza di legame fra cationi ed anioni, la struttura si comprime, aumenta la compressibilità (Figura 1). Sopra questa pressione soglia, la coordinazione del Si e dell'Al cresce e ciò fa sì che ci sia anche una crescita della densità e della viscosità del sistema (Figura 4).

Il concetto di bilancio di carica di alcuni cationi in coordinazione tetraedrica è evidenziato dal duplice comportamento dei metalli alcalini ed alcalini terrosi. Duplice comportamento nel senso che possono comportarsi sia da modificatori di struttura (in questo caso si legano all'estremità degli ossigeni che formano la struttura TO_4) ma anche agire per compensare la carica di cationi quali B^{3+} , Al^{3+} o Fe^{3+} per una possibile coordinazione tetraedrica. Per i cationi trivalenti B^{3+} o Al^{3+} il bilancio di carica viene garantito dai cationi alcalini e alcalini terrosi mentre per cationi pentavalenti, quali il P^{5+} , la compensazione risulta essere più complessa e in sistemi molto polimerizzati (vetri o fusi con concentrazioni di Si rilevanti), l'ossigeno con doppio legame al P, potrebbe essere una soluzione. In generale, la sostituzione più comune risulta essere quella dell' Al^{3+}

per il Si^{4+} . Il bilancio di carica si ottiene quando la proporzione dei cationi che devono bilanciare le cariche è uguale o maggiore a quella richiesta per tale scopo. Se c'è un eccesso di metalli alcalini e/o alcalini terrosi richiesti per bilanciare la carica (carica formale 4+ per Al in coordinazione tetraedrica), il sistema viene chiamato per-alcalino. Quando invece la proporzione dei metalli alcalini e alcalino terrosi è identica a quella richiesta, allora il sistema è definito meta-alluminoso; infine, se si ha un eccesso di Al rispetto ai cationi per il bilancio di carica, parliamo di sistema per-alluminoso. Dati recenti mostrano le evidenze per questo duplice comportamento dei metalli alcalini ed alcalino terrosi in sistemi amorfi e fusi. Ad esempio il legame Na–NBO è più corto del legame Na–BO ed allo stesso modo Ca–NBO è minore di Ca–BO. Per Na^+ questa differenza di legame potrebbe portare ad una variazione negativa dell'intorno elettronico (nuvola elettronica che circonda il nucleo che viene indicato come *shielding* se positiva o *deshielding*, nel nostro caso) all'aumentare delle proporzioni dei legami Na–NBO. In sistemi privi di Al, il nucleo di Na è soggetto ad una diminuzione della nuvola elettronica che ne circonda il nucleo al crescere del rapporto Na/Si. Questo è in accordo con l'aumento di legami Na–NBO (Xue and Stebbins 1993; Uchino and Yoko 1998; Cormack and Du 2001; Ispas et al. 2002; Lee and Stebbins 2003; Cormier et al. 2003). In generale l'intorno elettronico (quindi l'esatta relazione fra Na, Si e Al) dipende dalle proporzioni di Na/Si e di Al/(Al+Si). Per vetri che hanno un rapporto Na/Si simile, e dove Na^+ agisce per il bilancio di carica a favore di Al^{3+} , ^{23}Na aumenta il *chemical Shift* all'aumentare del rapporto Al/(Al+Si). Tutto ciò è dimostrabile tramite tecniche quale l' NMR^6 (risonanza magnetica nucleare) che quantifica il cosiddetto *chemical Shift* o spostamento chimico (fenomeno per cui un atomo risente energeticamente

6 NMR: tecnica di indagine basata sulla misura della precessione dello spin di protoni o di altri nuclei dotati di momento magnetico sottoposti a un campo magnetico. Intesa come tecnica di indagine, ha applicazioni in medicina, in chimica ma anche in petrologia.

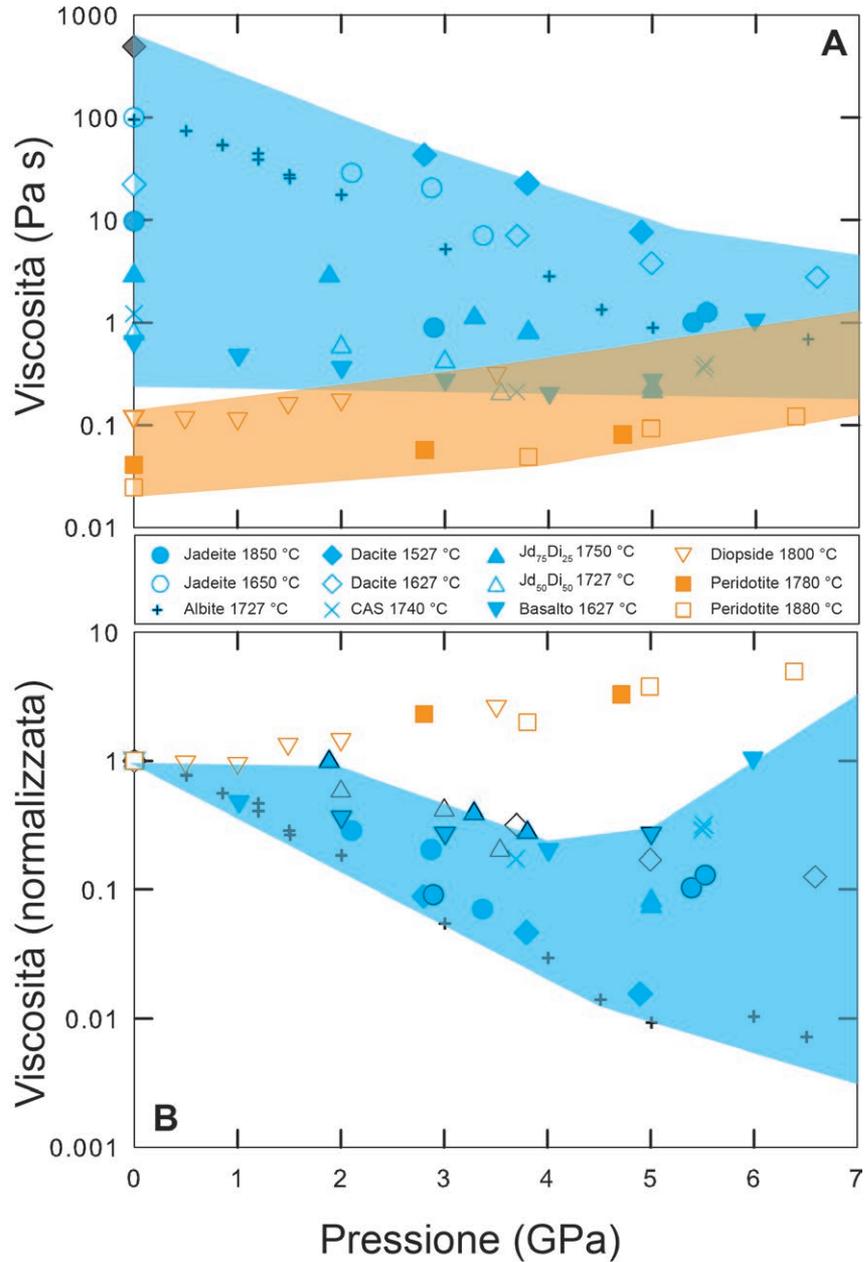


Figura 4 – Figura ricostruita dai dati presentati da Wang et al. (2014) sulla dipendenza della viscosità dalla pressione di fusi polimerizzati (NBO/T<1) e depolimerizzati (NBO/T>1) (per una discussione sul concetto di polimerizzazione vedi il testo principale). Il grafico superiore (a) mostra la pressione (in GPa) vs la viscosità (in Pa s scala log) dove i simboli blu e la relativa area evidenziata, sono composizioni polimerizzate che in generale mostrano un andamento negativo con la pressione nel senso che la viscosità diminuisce all'aumentare della pressione. Un opposto comportamento si evidenzia all'aumentare della pressione. Se si normalizzano i dati di viscosità in base al loro valore a pressione ambiente (b) il cambiamento della dipendenza della viscosità dalla pressione è molto più evidente per i fusi polimerizzati. I simboli arancio (NBO/T~2) mostrano una dipendenza della viscosità dalla pressione molto meno evidente [Per la procedura di calcolo, si veda la nota precedente].

mente delle interazioni del suo intorno chimici). Il segnale NMR di un certo nucleo risulta spostato nello spettro in dipendenza del suo intorno chimico (si rimanda a Moran and Howe 2000, per dettagli sull'applicazione della tecnica NMR a materiali geologici e vetri).

Le distanze di legame $T-O$, $T-T$ e $O-O$ possono essere determinate grazie all'utilizzo dei raggi X ed in particolare tramite tecnica analitica XRDF (distribuzione radiale dei raggi X; vedi anche capitolo 5). Questa tecnica può raggiungere anche distanze equivalenti a differenti sfere di coordinazione (la prima sfera di coordinazione si riferisce alla serie di ioni legati direttamente all'atomo metallico centrale. Nella seconda sfera di coordinazione gli ioni si legano in vari modi alla prima sfera di coordinazione). Ad esempio, il sistema $\text{SiO}_2\text{-NaAlO}_2$ mostra una similarità a livello strutturale fino a circa 3 Å che è quasi la distanza fra il catione centrale in coordinazione tetraedrica e gli altri due tetraedri più prossimi. La graduale evoluzione che si osserva in questi spettri è associata alla sostituzione casuale di Al^{3+} per il Si^{4+} (Mysen and Richet 2005; Taylor e Brown 1979a) ed i dati sperimentali danno una distanza di legame $T-O$ che cresce sistematicamente al crescere del rapporto $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ (Figura 5).

I cationi che bilanciano le cariche possono influire sull'ordine di Al e Si nel fuso; anche se con raggio ionico simile, Ca^{2+} e Na^+ bilanciano rispettivamente 2 e 1 Al^{3+} in coordinazione tetraedrica come si vede chiaramente nella distribuzione della nube elettronica intorno a Al-O in sistemi quali nefelina ed anortite (Tait et al. 2003; Angel 1988). Come visto sopra, l'intorno elettronico e le relazioni fra Si e Al, dipendono dalle proporzioni $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$. Inoltre, al crescere dell'elettronegatività dei cationi che bilanciano le cariche (K^+ , Na^+ , Ca^{2+}), per un dato valore del rapporto $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$, il disordine Al^{3+} e Si^{4+} nella struttura, aumenta (Murdoch et al. 1985; Lee and Stebbins 1999; Lee and Stebbins 2003). Le differenze che sussistono fra i metalli alcalini e alcalino terrosi con Al e Si nella struttura silicatica dà un'idea del perché vetri quali $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ e NaAlSiO_4 siano abbastanza differenti. Anche

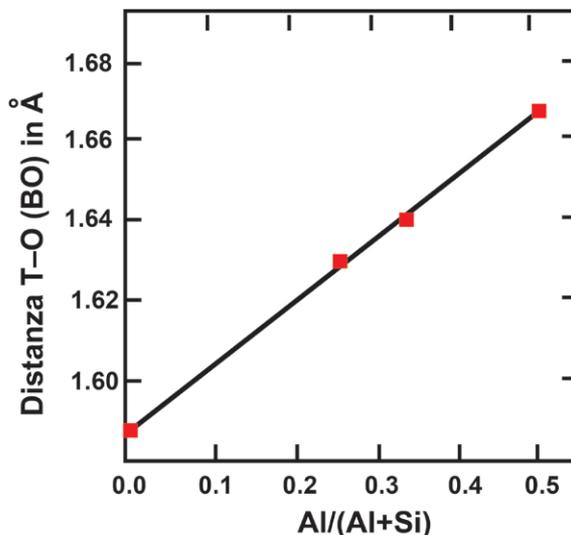


Figura 5 – Distanza di legame $T-O-T$ ($T=\text{Al}, \text{Si}$) nel sistema $\text{SiO}_2\text{-NaAlO}_2$ da dati XRDF (vedi testo; per dettagli si faccia riferimento a Mysen and Richet 2005).

se lo spettro dei raggi X in questi vetri mostra la distanza radiale $T-O$ della prima sfera di coordinazione simile, la distanza radiale della seconda e terza sfera di coordinazione di $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ è più lunga rispetto a NaAlSiO_4 e questo suggerisce un ordine a più lungo raggio per vetri o fusi di composizione $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ rispetto a sistemi di composizione NaAlSiO_4 (Figura 6; Taylor and Brown 1979a, b).

Il ferro è il più comune elemento di transizione nei magmi e nei fusi può essere presente con diversi stati di ossidazione e numeri di coordinazione. Le più comuni specie in fusi silicatici sono; $^{[4]}\text{Fe}^{2+}$, $^{[5]}\text{Fe}^{3+}$, $^{[4]}\text{Fe}^{3+}$ e $^{[5]}\text{Fe}^{3+}$. In alcuni casi, anche se pochi, si è riscontrata la presenza anche di $^{[6]}\text{Fe}^{3+}$ e $^{[6]}\text{Fe}^{2+}$ (Giuli et al. 2012 e riferimenti ivi riportati). Le abbondanze di queste specie sono in relazione alle distanze di legame Fe-O e relative forze di legame che vanno ad incidere sul grado di polimerizzazione del sistema.

Il rapporto $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ nei fusi silicatici naturali dipende principalmente dalla composizione del liquido, dalla pressione, dalla temperatura e dalla fugacità dell'ossigeno ($f\text{O}_2$). L'equilibrio fra

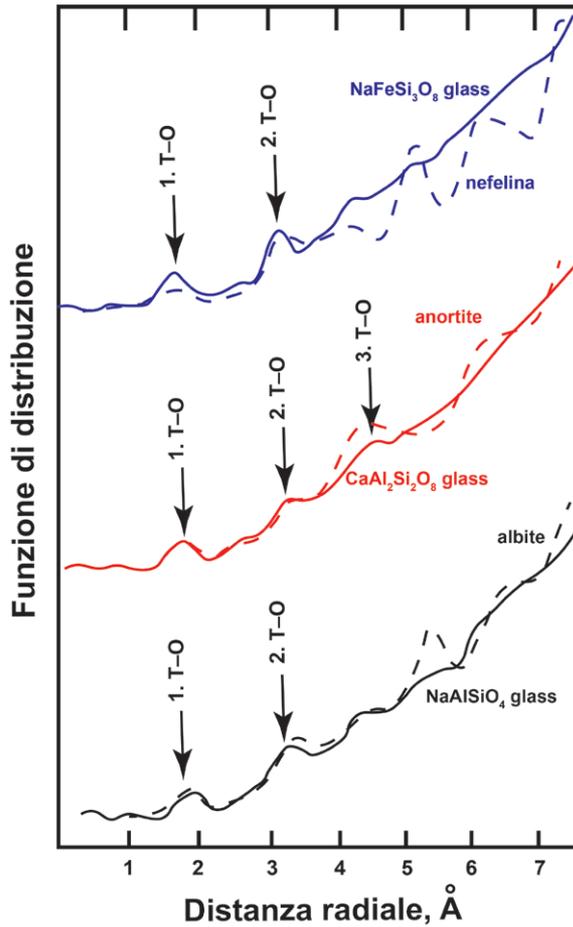


Figura 6 – Distribuzione radiale dei raggi X per vetri silicatici; Le linee continue si riferiscono alla distribuzione radiale dei raggi X per vetri $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ e NaAlSiO_4 , e $\text{NaFeSi}_3\text{O}_8$ mentre le linee tratteggiate sono per albite, anortite e nefelina (Taylor and Brown 1979a, 1979b e Henderson et al. 1984).

Fe^{3+} e Fe^{2+} dipende dall'ossigeno e quindi questo rapporto influenza la struttura dei fusi silicatici. Il ruolo che Fe^{3+} e Fe^{2+} assumono a livello strutturale in minerali e fusi silicatici è, spesso, differente.

Fe^{3+} in coordinazione tetraedrica è stato confermato dai dati derivati da spettroscopia Mössbauer e da dati XRFD su vetri di composizione $\text{NaFeSi}_3\text{O}_8$ (Figura 6). La lunghezza del legame T-O nei vetri ferrosilicatici sembra essere maggiore rispetto ad un vetro allumosilicatico equivalente e questo è in accordo con la maggiore

distanza di legame per $^{[4]}\text{Fe}^{3+}-\text{O}$ che per $^{[4]}\text{Al}^{3+}-\text{O}$. Anche se Fe^{3+} in coordinazione tetraedrica nei cristalli è rara (comunemente nei cristalli Fe^{3+} ha coordinazione 6 con l'ossigeno, mentre Al^{3+} 4), la sostituzione di Fe^{3+} per Si^{4+} è stata suggerita al pari di quella Al^{3+} (Waft 1977; Mysen and Virgo 1978), in accordo col fatto che Fe^{3+} e Al^{3+} hanno carica elettrica e raggio ionico simili sia nei vetri che nei fusi silicatici (Dyar 1985; Virgo and Mysen 1985; Hannover et al. 1992; Galois et al. 2001; Farges et al. 2004; Métrich et al. 2006; Wilke et al. 2007; Rossano et al. 2007; Giuli et al. 2011 2012; Mysen 2006 a e b). Spettroscopia Mössbauer su ^{57}Fe indica Fe^{3+} in coordinazione 4 (Mysen 2006a) e coordinazione 6 piccoli valori del rapporto $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$.

Mysen (2006a) ha utilizzato la spettroscopia Mössbauer su ^{57}Fe per descrivere le relazioni redox e i ruoli strutturali di Fe^{3+} e Fe^{2+} nei vetri silicatici. I materiali oggetto di questo studio sono stati fusi a 1500°C in aria per poi essere rapidamente raffreddati e formare vetri. Alle composizioni investigate ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ e $\text{Mg}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$) è stato aggiunto il ferro sotto forma di Fe_2O_3 , NaFeO_2 , CaFe_2O_4 e MgFe_2O_4 con un totale di Fe_2O_3 nei vetri compreso fra 0,9 e 5,6 in moli %. Gli spettri ottenuti mostrano che il rapporto $\text{Fe}^{3+}/\text{SFe}$ è correlato positivamente con l'aumento del contenuto totale di ferro e con la diminuzione del potenziale di ionizzazione del catione alcalino o alcalino terroso. Inoltre, la coordinazione dell'ossigeno con Fe^{3+} cambia da 4 a 6 al diminuire del rapporto $\text{Fe}^{3+}/\text{SFe}$ e la distorsione dei poliedri $\text{Fe}^{3+}-\text{O}$ nei vetri diminuisce all'aumentare di $\text{Fe}^{3+}/\text{SFe}$.

Fe^{2+} sembra invece avere diversi arrangiamenti strutturali. Calas and Petiau, (1983) e Virgo and Mysen (1985) riportano Fe^{2+} con coordinazione (con l'ossigeno) trigonale, bipiramidale e tetragonale, che indica una coordinazione che varia da 4 a 5 ed infine a 6. Cicconi (2015) indica la presenza simultanea di coordinazione 4 e 6. Il comportamento di Fe^{2+} e Fe^{3+} ad alta temperatura può essere così riassunto: vetri e fusi di composizione $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2-0,5\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2-\text{FeO}$ indicano ruoli differenti per Fe^{3+} and

Fe^{2+} in termini strutturali. Wang et al. (1993) attraverso analisi Mössbauer su trisilicato di sodio e ferro (sia in condizioni ridotte che ossidate) afferma che nei vetri, formati dal fuso equilibrato in aria a 771°C , tutto il ferro è ossidato (Fe^{3+}). Spettri Raman sugli stessi vetri prodotti da rapido raffreddamento del fuso in condizioni ossidate mostrano una struttura quasi identica che suggerisce una coordinazione tetraedrica del Fe^{3+} . Dopo trattamento termico in atmosfera di idrogeno (quindi in forti condizioni riducenti) dello stesso materiale (al fine di ridurre lo stress derivato dal veloce raffreddamento) tutto il ferro risulta essere Fe^{2+} quindi identificabile come modificatore di struttura. Un'ulteriore prova di questa assunzione è il fatto che gli spettri Raman sugli stessi vetri sia a temperatura ambiente che a 676°C risultano molto simili a quelli di composizione priva di ferro ($\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$; Wang et al. 1993). Le conclusioni di Wang et al. (1993) stridono con i dati XANES⁷ su composizioni simili. Infatti, alla temperatura di 850°C Fe^{2+} risulta essere in coordinazione 4 (Waychunas et al. 1988; Waseda and Toguri 1978; Waseda et al. 1980) e le distanze di legame Fe-O in fusi $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ e $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, risultano essere 2,04 e 2,08 Å e quindi, compatibili con la coordinazione 4. Allo stesso tempo, Brese and O'Keefe (1991) suggeriscono che le suddette distanze di legame sono compatibili anche con coordinazioni maggiori di 4 (6). In conclusione, i dati derivati da raggi X per le distanze di legame $\text{Fe}^{2+}-\text{O}$ ad alta temperatura in fusi $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ sono consistenti con Fe^{2+} in coordinazione 6; al contrario, in fusi e vetri relativamente ossidati, Fe^{3+} è in coordinazione 4.

Nei vetri silicatici naturali la concentrazione P_2O_5 può raggiungere valori vicini all'1% in peso (Pichavant et al. 1987; London et al. 1993). Anche se con una concentrazione abbastanza

esigua, P_2O_5 può avere delle profonde implicazioni sulle relazioni di fase e sulle proprietà di trasporto (viscosità, diffusività, conduttività...) dei magmi (Wyllie and Tuttle 1964; Kushiro 1975; Toplis et al. 1994; Dingwell et al. 1993; Wolf and London 1994). È interessante notare che il coefficiente di partizione $D_p^{\text{apatite/fuso}}$ (ossia il rapporto fra P_2O_5 nell'apatite/ P_2O_5 nel fuso) cresce al crescere del contenuto di SiO_2 . Nella maggior parte dei vetri e fusi silicatici privi di Al, il fosforo (P^{5+}) è in coordinazione tetraedrica. Nei vetri e fusi alcalini e alcalino terrosi, il fosforo forma complessi con differenti gradi di polimerizzazione e con il valore di NBO/P che dipendono dal contenuto di P. Dati Raman ed NMR suggeriscono raggruppamenti dei complessi fosfatici nella struttura dei vetri silicatici.

Le informazioni strutturali sul titanio suggeriscono diversi stati di coordinazioni. In condizioni relativamente ossidate, il titanio ha identica carica del Si (4+) ma il suo raggio ionico (in coordinazione 4 è 0,42 Å mentre in coordinazione 6 è 0,61 Å) è maggiore di circa il 60% di quello del Si e, di conseguenza, poco idoneo alla sua sostituzione nei tetraedri SiO_4 , almeno alle basse pressioni. Non sorprende, quindi, che il Ti^{4+} nei cristalli si presenti spesso in coordinazione sei con l'ossigeno come nel rutilo (TiO_2 ; Howard et al. 1991)

Inoltre, è stato provato che Ti può presentarsi in coordinazione 4 e 5 con l'ossigeno in Mg_2TiO_4 and $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ (Wechsler and Von Dreele 1989; Moore and Louisnathan 1969). Relazioni di fase liquido solido come pure immiscibilità fra liquidi (De Vries et al. 1954; Kushiro 1975; Visser and van Groos 1979) sono direttamente collegati alla presenza del titanio ed alla sua abbondanza nei sistemi geologici (in genere 2-3% in peso sulla Terra ma in sistemi poveri di Si e ricchi di

7 XANES: tecnica di spettroscopia XAS (che studia l'andamento del coefficiente di assorbimento di una sostanza in funzione dell'energia dei raggi x) che viene suddiviso in tre regioni: 1) la regione di soglia, che si estende per circa 8 eV, dove si osservano picchi d'assorbimento deboli (come nel caso della soglia K del Fe); 2) la regione XANES (X-ray Adsorption Near-Edge Structure) si estende per circa 50 eV dopo la regione di soglia ed è caratterizzata da strutture intense; 3) la regione EXAFS (Extended X-ray Adsorption Fine Structure) si estende per circa 1 keV dopo la regione XANES ed è caratterizzata da oscillazioni multiple.

alcali fino al 10% in peso come pure in materiale lunare; Reid et al. 1973; Chayes 1975; Mitchell 1991). Il comportamento strutturale del Ti risulta poco chiaro ma i dati disponibili puntano su meccanismi di soluzione nei sistemi silicatici che dipendono dalla composizione, dalla natura dei cationi metallici e dall'abbondanza di TiO_2 .

Nessuno degli ossidi 'maggiori' che compongono un fuso silicatico o un magma esercita un peso così grande sulle proprietà fisiche del sistema di quanto non faccia l'acqua. Il range di variabilità del contenuto di acqua nei magmi è abbastanza elevato e la sua influenza è proporzionale alla sua abbondanza ed alla chimica del magma/liquido in cui è solubilizzata. Si consideri, inoltre, che a causa del suo basso peso molecolare rispetto a quella di altri ossidi, una concentrazione apparentemente piccola del 3% in peso si traduce in circa il 10% in moli di H_2O (per dettagli si rimanda ai par. successivi 2.2 e 2.5 che trattano di densità e solubilità dei magmi). Alla stregua degli alcali, l'acqua è un eccellente agente depolimerizzatore ma, rispetto ad essi risulta essere meno efficiente (Mysen 2007) considerando che diverse specie possono essere presenti (H_2O molecolare, gruppi OH; vedi par. 2.5.1 e per dettagli Mysen and Richet 2005 e 2019)

Strutturalmente e nella forma più semplice da immaginare, l'ossigeno ponte (BO) nelle Figure 1 e 3 può essere sostituito da H_2O e formare legami di gruppi funzionali Si-OH. Altre forme possibili e da considerare per le strutture di vetri silicatici sono Al-OH, alcali-OH o terre alcaline-OH con abbondanze relative che naturalmente dipendono dalla disponibilità dei suddetti cationi (per dettagli in Mysen and Richet 2019).

2.2 Temperatura del magma

I pirometri⁸ ottici, che sfruttano il potere di emissione di energia del magma, e le termocopie sono i sistemi che ci consentono la determi-

nazione diretta della temperatura dei magmi che eruttano e scorrono sulla superficie terrestre. Molto più difficile è la determinazione della temperatura se le eruzioni hanno uno stile esplosivo ed in questo caso si può ricorrere a misure sperimentali. Sir James Hall fu un pioniere in tal senso e nel 1790 fece il primo esperimento di fusione al fine di determinare la temperatura di un magma. Questo studio, però, non fu pubblicato se non dopo la morte del collega e amico James Hutton che considerava a dir poco imprudente questo tipo di approccio (i segreti della natura possono esser decifrati solo da osservazioni dirette, sosteneva). Ma tale la diffidenza nella petrologia sperimentale, fortunatamente, non portò alla morte di questa disciplina che oggi offre soluzioni a diversi problemi in diversi campi scientifici. Inoltre, le misurazioni in situ e quelle in laboratorio sulle temperature magmatiche e su diversi tipi di magma, nella maggior parte di casi, coincidono. Se si esamina una roccia ignea si può facilmente capire che non esiste una temperatura univoca per la fusione della stessa. Questo perché tali rocce sono formate da diversi minerali che a loro volta hanno punti di fusione diversi che possono differire anche di centinaia di gradi. Un magma potrebbe avere temperature molto diverse di quella di fusione della roccia che ne è derivata. D'altra parte, però, la presenza di fenocristalli nel magma indica che la maggior parte di essi ha temperatura che sta tra l'inizio e la fine della temperatura di fusione degli stessi fenocristalli. Questa importante conclusione portò Bowen nel 1928 ad affermare che la maggior parte dei magmi non possono essere sovrariscaldati. Naturalmente, tali considerazioni sono strettamente legate al quantitativo di cristalli presenti in un magma (minore è la loro presenza maggiore sarà la temperatura del magma). Solo per far degli esempi, le temperature dei magmi Hawaiiiani basaltici sono tra i 1100 ed i 1200 °C mentre la maggior parte

8 Il pirometro ottico è un termometro a irraggiamento inventato da J. Wedgwood, ceramista inglese e uno dei principali attivisti della rivoluzione industriale 1730-1795 di solito tarato con il punto triplo dell'oro: 1337,65 K.

dei magmi riolitici ha una temperatura variabile fra gli 800 ed i 1000 °C. A pressioni maggiori, la temperatura di fusione di uno stesso magma tende ad essere più alta ma se si considera che la pressione fa sì che dell'acqua possa essere solubilizzata nel liquido magmatico (vedi par. 2.5 sulla solubilità dei volatili nei magmi), allora si assisterà ad una diminuzione della temperatura di fusione di tale sistema.

2.3 Densità del magma

Prima di iniziare a parlare della densità dei magmi è necessario definire il concetto di densità. La densità (ρ) di una sostanza è il rapporto tra la sua massa (M) ed il suo volume (V) e quindi come unità di misura nel sistema internazionale si usa il kg/m³:

$$\rho = \frac{M}{V} \quad (2.2)$$

È una delle proprietà più importanti dei materiali geologici e non. Ad esempio, è possibile stimare il numero delle molecole nelle celle cristalline conoscendone il volume e la densità. In natura, la densità dei magmi controlla molti dei processi petrologici. Primo fra tutti, la spinta di galleggiamento di un magma (*buoyancy*) è appunto funzione della densità e farà sì che il magma possa risalire in superficie oppure stazionare ad una certa profondità nella crosta terrestre. Seguendo lo stesso ragionamento si può pensare a cristalli che affondano nel liquido silicatico ed altri che invece galleggiano, proprio per una maggiore o minore densità rispetto al liquido che li contiene. In questo senso si può pensare alla litosfera come ad un filtro di densità.

Nel campo della petrologia è fondamentale avere dati delle densità dei magmi per i motivi che abbiamo appena citato. La domanda fondamentale è come calcolarla e/o determinarla sperimentalmente.

Negli ultimi decenni sono stati diversi gli studi che hanno riportato dati sperimentali (fonoliti, Seifert et al. 2013; andesite, Malfait et al. 2014; basalto Sakamaki et al. 2013; aplograni-

to, andesite e basalto Malfait et al. 2011; basalto lunari alti in Ti, Sakamaki et al. 2010a e Van Kan Parker et al. 2012; peridotite Sakamaki et al. 2010b) e modelli (Ghiorso and Sack 1995; Asimow and Ghiorso 1998; Ochs and Lange 1999; Klöß 2000; Ghiorso 2004) per il calcolo della densità.

Tutti, però, partono dal presupposto che la densità è funzione del coefficiente di espansione termica del materiale investigato. Ne caso in esame, cioè quello dei sistemi silicatici, è possibile misurare la densità anche a temperature elevate. Siccome, però, la tecnica risulta abbastanza complicata, quello che di solito si fa è misurare la densità del vetro che deriva da un rapido raffreddamento del liquido sia esso a pressione ambiente che a pressioni elevate.

Se V_1 è il volume alla temperatura T_1 e la temperatura a cui la misura della densità viene fatta è T allora:

$$V_T = V_1 [1 + \alpha(T - T_1)] \quad (2.3)$$

Dove α il coefficiente di espansione termica viene definito come:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.4)$$

Il coefficiente di espansione termica è il relativo incremento in volume ($\partial V/V$) per incremento unitario della temperatura a pressione costante. La derivata parziale viene utilizzata al posto della derivata ordinaria per evidenziare che tale relazione è riferita ad una pressione costante. Ora, siccome la densità è massa per volume possiamo riscrivere il tutto come:

$$\rho_T = \frac{\rho_1}{1 + \alpha(T - T_1)} \quad (2.5)$$

Dove ρ_1 e ρ_T sono le densità a temperatura T_1 e T .

Se moltiplichiamo e dividiamo per $1 - \alpha(T - T_1)$ avremo:

$$\rho_T = \frac{\rho_1 [1 - \alpha(T - T_1)]}{1 - [\alpha(T - T_1)]^2} \quad (2.6)$$

Essendo a molto piccolo ($\sim 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) il termine elevato al quadrato del denominatore diventa irrilevante e quindi la densità a qualsiasi temperatura T è legata alla densità alla temperatura T_1 da:

$$\rho_T = \rho_1 [1 - a(T - T_1)] \quad (2.7)$$

Un ulteriore metodo è quello di utilizzare i dati chimici: sostanzialmente le abbondanze dei costituenti (se ad esempio utilizziamo gli ossidi che costituiscono un vetro silicatico ottenuti da analisi via microsonda elettronica: SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 etc.) e quanto ciascuno di essi contribuisce alla densità totale. Per far ciò, si utilizza quello che è noto come 'volume molare parziale' di ogni costituente. Questi valori sono stati determinati sperimentalmente da Bottinga and Weill (1970) e Bottinga et al. (1982) che studiarono le densità di diversi fusi silicatici. Il volume molare parziale è definito come il cambiamento nel numero di moli del componente i (n_i) a temperatura, pressione e numero di moli costante per tutti gli altri componenti. Matematicamente può essere espresso come:

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (2.8)$$

Anche in questo caso la derivata parziale indica che questo cambiamento in volume è da ritenersi a temperatura, pressione e numero di moli costanti per tutti gli altri componenti diversi da i . Da qui deriva che il volume totale del sistema che stiamo investigando è:

$$V = \bar{V}_a n_a + \bar{V}_b n_b + \dots + \bar{V}_i n_i = \sum_i \bar{V}_i n_i \quad (2.10)$$

Il volume molare parziale di un componente è proprio la quantità che, se moltiplicata per il numero di moli dello stesso componente, restituisce il contributo di tale componente al volume totale. Abitualmente le composizioni sono espresse in termini di frazioni molari di un componente i , X_i , che non è altro che il rapporto di $n_i/(n_a + n_b + \dots + n_i)$ e quindi il numero di moli di ciascun componente può essere espresso utilizzando le frazioni molari che se inserite nella equazione

sopra, dividendo numeratore e denominatore per $(n_a + n_b + \dots + n_i)$ darà:

$$\frac{V}{n_a + n_b + \dots + n_i} = \bar{V}_a X_a + \bar{V}_b X_b + \dots + \bar{V}_i X_i \quad (2.10)$$

Quindi, il volume del magma per il numero totale di moli di tutti i componenti sarà:

$$\bar{V} = \sum_i \bar{V}_i X_i \quad (2.11)$$

La densità del magma si ottiene dividendo il volume molare per il peso molecolare del fuso/vetro che sarà uguale alla sommatoria del prodotto peso molecolare M_i per la frazione molare ($\sum_i M_i X_i$) di tutti i componenti presenti nel sistema:

$$\rho = \frac{\sum_i M_i X_i}{\sum_i \bar{V}_i X_i} \quad (2.12)$$

Ghiorso and Sack, (1995) e Asimow and Ghiorso, (1998) e più recentemente Ghiorso et al. (2002) con MELTS (programma di largo uso nella petrologia che utilizza dati termodinamici derivanti da un consistente numero di dati sperimentali e su un vasto intervallo composizionale di liquidi silicatici in coesistenza con fasi solide), danno una ulteriore possibilità di calcolo della densità dei sistemi magmatici in un largo intervallo di pressioni (0-30 kbar). Tale programma si basa sul volume molare del liquido preso in esame. Per il calcolo si utilizzano gli ossidi degli elementi presenti nel liquido (derivanti da analisi di microsonda elettronica, ad esempio), si sceglie la temperatura, la pressione e la fugacità dell'ossigeno (vedi sotto) ed il programma restituisce diverse proprietà del liquido tra cui la densità.

Ochs and Lange (1999) danno un ulteriore strumento per la determinazione della densità per alte pressioni e temperature e contenuti d'acqua variabili fino a 19 mol %. In questo contesto, si deve considerare che il volume molare dell'acqua è $22,9 \pm 0,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ a 1000°C e 1 bar di pressione, mentre l'espansione termica molare parziale ($\partial \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}/\partial T$) e la compressibilità ($\partial \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}/\partial P$) sono rispettivamente $9,5 \pm 0,8 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/(\text{mol K})$ e $-3,2 \pm 0,6 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/(\text{mol bar})$. Per avere un'idea, si pensi che l'effetto della

presenza nel sistema silicatico dell'1% in peso di H_2O equivale ad un incremento di temperatura pari a $\sim 400^\circ C$ o ad un decremento di pressione pari a ~ 5 kbar.

Un ulteriore metodo per determinare la densità dei magmi prende in considerazione che il volume di espansione durante la fusione della maggior parte delle rocce è circa il 10% e quindi, la densità della maggior parte dei magmi è circa il 90% della roccia solida che ne deriva. I magmi hanno densità variabile da ~ 2200 a 3000 kg/m^3 (Figure 7 e 8). Questi valori sono soggetti naturalmente alla presenza o meno di elementi quali il Fe che ne aumentano la densità. È interessante notare che la maggior parte dei liquidi basaltici hanno densità che si aggira su valori compresi fra 2600 e 2650 kg/m^3 , valori simili ai cristalli con cui coesistono. I plagioclasti, ad esempio, hanno densità variabile fra 2630 e 2760 kg/m^3 mentre per le olivine ed i pirosseni i valori crescono (3700 e 3000 kg/m^3). Molti dei magmi granitici hanno densità minori rispetto ai basalti e dell'ordine di 2400 kg/m^3 . Ne deriva che, essendo la maggior parte dei magmi composti da cristalli e liquido, la densità totale del sistema sarà maggiore del corrispettivo volume di liquido e per determinarne la densità è necessario conoscere le relative proporzioni di solidi e liquido coesistenti. In questo senso MELTS risulta essere di grande aiuto. Bisogna ricordare che in profondità i magmi, soggetti ad alte pressioni, risultano essere più densi. Questo effetto si può quantificare se si conosce il coefficiente di compressibilità isoterma β , che si riferisce alla relativa decrescita in volume per incremento unitario di pressione a temperatura costante:

$$\beta \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2.13)$$

L'inverso di tale coefficiente è noto come *Bulk Modulus* e si misura in Pa. Valori tipici di b per i magmi sono $5 \times 10^{11} \text{ Pa}^{-1}$ che equivale ad un cambio di densità di circa $0,13 \text{ kg/m}^3$ per Gpa di pressione. Questo decremento di densità dei

magmi dal profondo fino alla superficie terrestre è stato quantificato per i basalti Hawaiiiani che risalendo da circa 35 km variano la loro densità da 2743 a 2641 kg/m^3 sulla superficie terrestre (Kushiro 1980). Se però si considera che una più alta pressione, corrisponde ad una possibile maggior quantità di acqua solubilizzabile nel sistema, allora, la stessa produrrà una notevole decrescita della densità del sistema (Bottinga e Weill 1970⁹).

Da queste considerazioni e da studi proposti da Agee and Walker (1993) e Suzuki and Ohtani (2003) deriva che, in prossimità della superficie, i liquidi basaltici riescono a vincere la forza di gravità e risalgono rispetto alle fasi solide quali le olivine ma, per profondità dell'ordine dei 400 km , (dati sperimentali condotti a pressione di $13,5 \text{ Gpa}$) la densità del liquido risulta essere maggiore di quella dei cristalli di olivina. Questo suggerisce che, alla base del mantello inferiore, potrebbe essere presente uno strato di liquido (il cosiddetto *D layer*; Ohtani and Maeda 2001).

Più recentemente, come visto sopra, Wang et al. (2014) hanno dimostrato che la densità varia in dipendenza della pressione. Questo in virtù del fatto che a circa $3,5 \text{ GPa}$, la coordinazione sia del Si che dell'Al aumenta rendendo possibile un migliore impacchettamento strutturale. In pratica, le distanze dei legami fra anioni subiscono forti variazioni fino ad arrivare al punto di rottura e conseguente variazione di proprietà fisiche quali viscosità e densità che hanno un ruolo fondamentale nella mobilità e trasporto di materiale magmatico all'interno della Terra e dei pianeti terrestri interessati da vulcanismo attivo.

Possiamo riassumere i concetti sopra espressi come segue:

- 1) Un aumento delle concentrazioni di elementi quali Fe, Mg e Ca fa sì che la densità, nei fusi silicatici, aumenti;
- 2) La densità diminuisce all'aumentare della temperatura e, soprattutto, del contenuto involatili;

9 Per il calcolo si faccia riferimento al materiale online, in particolare al file "Cap.2_Densità.xlsx", al seguente link: <<https://doi.org/10.36253/979-12-215-0247-3>>.

- 3) La dipendenza della temperatura sulla densità magmatica è data dal coefficiente di espansione termica, mentre, la compressibilità dà la dipendenza dalla pressione;
- 4) La differenza di compressibilità fra le rocce e i fusi sottoposti a pressioni crostali causa delle variazioni di densità notevoli;
- 5) Per avere un'idea delle densità di diversi fusi silicatici e relative rocce che vengono prodotte dalla solidificazione di tali magmi si può far riferimento alla Figura 7 dove si può notare la scarsa compressibilità delle rocce messe a confronto con i fusi silicatici al crescere della pressione.

2.4 Fugacità dell'ossigeno (f_{O_2}) nei processi magmatici

Visto l'importantissimo contributo che le condizioni redox possono dare ai processi di formazione delle rocce magmatiche, è necessaria una breve premessa su tali condizioni partendo dal concetto di fugacità.

Un gas è considerato perfetto se segue la legge

$$P V = n R T \quad (2.14)$$

dove P è la pressione, V il volume, n il numero di moli R la costante dei gas e T la temperatura assoluta. La maggior parte dei gas, però, non sono perfetti, soprattutto alle alte pressioni o alle basse temperature. La 'fugacità' può essere considerata come una pressione equivalente che tiene in considerazione la deviazione dei gas reali dal comportamento ideale descritto dall'equazione (2.14). Sebbene i valori di fugacità dell'ossigeno (f_{O_2}) dei sistemi magmatici siano molto bassi (molto più bassi di 10^{-4} bar), coprono un ampio intervallo che influenza lo stato di ossidazione di elementi eterovalenti quali Fe e S. Conseguentemente, f_{O_2} controlla gli equilibri di fase nei magmi. Come visto nel capitolo 1, essa può essere considerata come una pressione parziale effettiva utilizzata per calcolare la differenza dell'energia libera per i gas reali. La maggior parte dei magmi hanno fugacità dell'ossigeno paragonabile a quel-

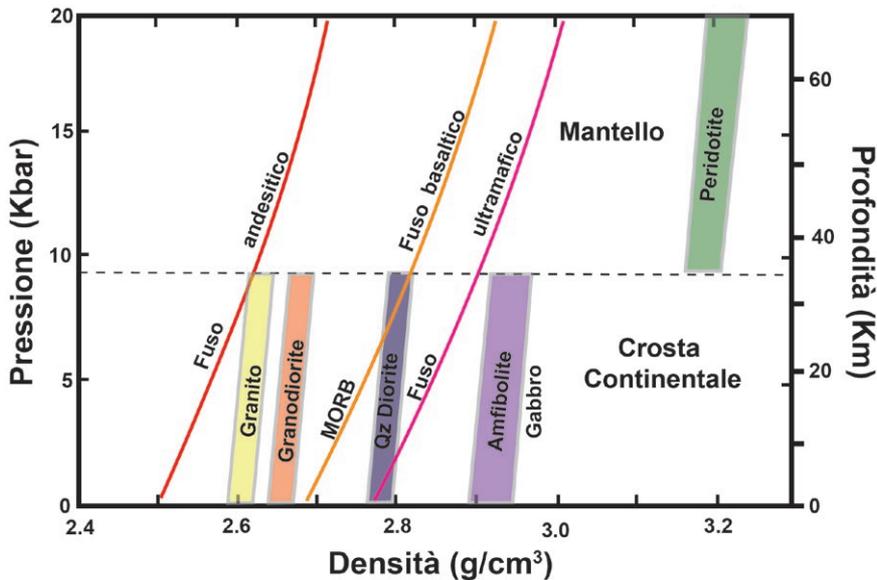
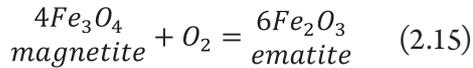


Figura 7 – Confronto fra le densità di alcune rocce e fusi nella crosta continentale e nel mantello superiore. Il range di densità delle rocce è indicato dai riquadri. L'anfibolite è una roccia metamorfica composta da orneblenda e plagioclasio e si forma da ricristallizzazione di rocce ignee mafiche idrate (Gabbro ad esempio) (modificato da Herzberg et al. 1983).

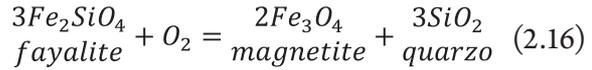
la in cui la magnetite è una fase stabile. Ad oggi, comunque, è difficile spiegare cosa ne controlli la variazione nei sistemi magmatici.

2.4.1 Variazione della fO_2 con la temperatura e la pressione

Fe, Si ed O sono fra i maggiori elementi che compongono il magma e le rocce ed inoltre sono presenti in importanti reazioni redox che poi daranno vita ai sistemi rocciosi. Due dei modelli che vengono utilizzati per i sistemi magmatici sono ematite-magnetite (HM) e quarzo-fayalite-magnetite (QFM).



e



in queste reazioni, i reagenti reagiscono con l'ossigeno per dare prodotti più ossidati. Le costanti di equilibrio a temperatura e pressione costanti sono:

$$K_{P,T} = \frac{(a_{Fe_2O_3}^{Hem})^6}{(a_{Fe_3O_4}^{Mag})^4 fO_2} \quad (2.17)$$

$$K_{P,T} = \frac{(a_{Fe_3O_4}^{Mag})^2 (a_{SiO_2}^{Qtz})^3}{(a_{Fe_2SiO_3}^{Fa})^3 fO_2} \quad (2.18)$$

Se si considera l'attività dei solidi cristallini puri come eguale a 1, possiamo calcolare la fugacità dell'ossigeno come fatto appunto per l'atti-

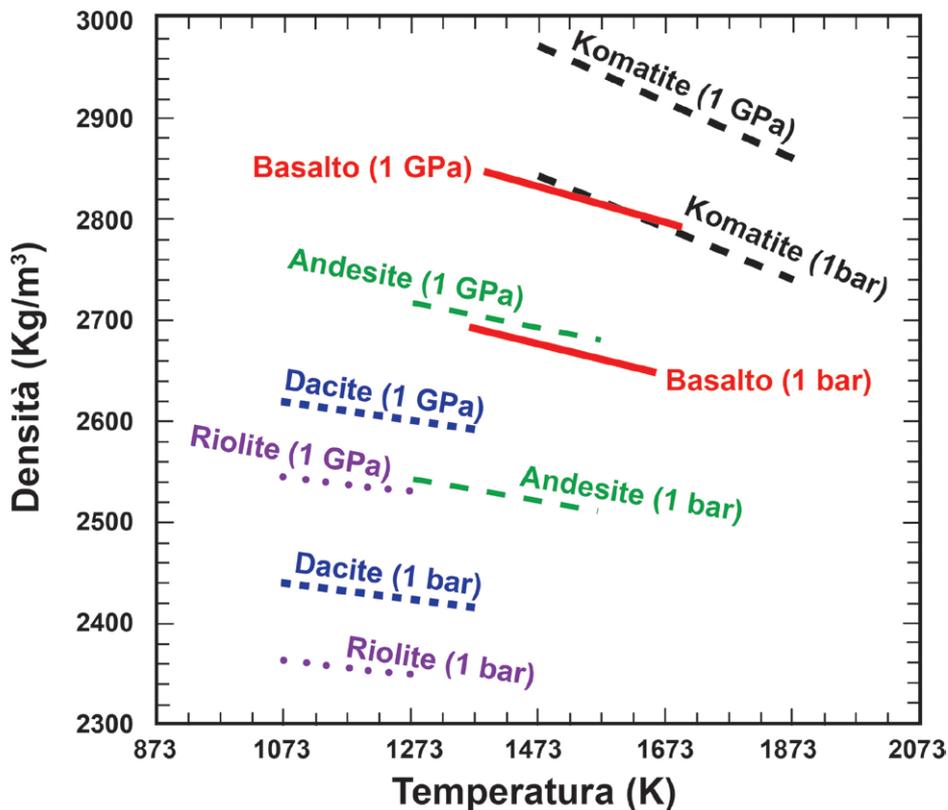


Figura 8 – Densità di diversi fusi naturali con composizioni da riolite a komatite in dipendenza della temperatura e pressioni da 10^{-4} a 1 GPa. La componente volatile è assente (da Leshner and Spera 2015).

vità della silice (vedi cap. 1), utilizzando i valori standard delle energie libere tabulati e disponibili. Come per l' SiO_2 questi valori vengono riportati in grafici $\log f_{\text{O}_2}$ vs temperatura (Figura 9). Queste curve e le reazioni che rappresentano sono i cosiddetti buffer magmatici dell'ossigeno. Molto spesso si riportano i valori di fugacità in riferimento al buffer NNO (Ni-ossido di Ni). C'è da precisare che la reazione di Ni - NiO, non avviene nei magmi naturali ma è comunemente utilizzata come riferimento. Tutte queste curve, nella Figura 9, mostrano la forte dipendenza della stabilità delle fasi che contengono Fe con f_{O_2} e T. Fugacità dell'ordine di 10^{-30} bar sono piccolissime ed hanno, come si può immaginare, poco valore se connesse con una particolare pressione parziale dell'ossigeno. Deve essere comunque chiaro che la fugacità è solo uno strumento termodinamico che viene utilizzato per esprimere il potenziale chimico di un certo componente (in questo caso l'ossigeno) in tutte le fasi coesistenti, siano esse solide liquide o gassose, di un sistema all'equilibrio. Infatti non c'è la necessità che l'ossigeno esista come gas ma semplicemente che sia disciolto nel sistema liquido o nelle fasi solide. È quindi un indice dello stato redox di un magma e del fuso e dei cristalli che coesistono e sono in equilibrio con esso. Inoltre, il valore della fugacità ha senso solo se si specifica una determinata temperatura. Ad esempio, la stessa fugacità di 10^{-14} bar corrisponde allo stesso tempo ad un sistema molto ridotto quale quarzo-fayalite-ferro (QFI) in equilibrio a 1100°C ed a un sistema abbastanza ossidato se si considera la curva hematite-magnetite a 600°C . Ricordiamo che il sistema Terra mostra delle variazioni redox molto consistenti.

Basti pensare al nucleo metallico (Fe-Nichel), al mantello silicatico ferroso (Fe^{2+}) e l'idrosfera e l'atmosfera ricca di ossigeno dove sono stabili fasi che contengono Fe^{3+} come l'ematite o la goethite. La legge di Dalton ci dice che a livello del mare la $P_{\text{totale}}=1$ bar e la pressione parziale dell'ossigeno $P_{\text{O}_2}=0,21$ bar. All'equilibrio questa pressione deve essere uguale alla fugacità dell'ossigeno in un fuso che si trovi sulla superficie terrestre

($10^{-0,68}$ bar) e di fatto, fissa il limite superiore di fugacità per i fusi naturali.

Solo nei magmi lunari ed in altri sistemi molto particolari dove i magmi vengono in contatto col carbonio, il ferro si trova nel suo stato metallico o come wüstite (FeO).

La maggior parte dei magmi hanno fugacità dell'ossigeno paragonabile a quella in cui la magnetite è una fase stabile come evidenziato nelle bande con due tonalità di grigio nella Figura 9. I magmi che risalendo incontrano delle zone ricche in acqua o relativamente ricche di ossigeno, possono parzialmente ossidarsi e quindi innescare la reazione $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ in dipendenza dei relativi fattori cinetici.

Siccome per fugacità dell'ossigeno elevate l'ematite è stabile, i basalti eruttati sulla superficie terrestre mostrano localmente un colore rosso che evidenzia appunto la presenza di ematite. Nei sistemi dove l'ematite è in equilibrio con la magnetite il decremento di temperatura risulterà in una diminuzione della f_{O_2} in quanto l'ossigeno si consuma per produrre ematite.

Quando tutta la magnetite è consumata, il sistema lascia la curva HM ed entra nel sistema dove l'ematite è la sola fase stabile e sia la temperatura che la fugacità non sono più variabili interdipendenti. Viene lecito chiedersi come altri fattori quali pressione di confinamento o pressione parziale dell'acqua possono far variare la fugacità dell'ossigeno. Kress e Charmicael (1991) hanno dimostrato che per un sistema magmatico chiuso, fino a pressioni di 30 kbar (profondità mantelliche), in media, il sistema varia la sua fugacità meno di mezzo ordine di grandezza in unità logaritmiche. Quindi, un magma che risale da queste profondità, manterrà sostanzialmente lo stato di ossidazione alla sorgente. D'altra parte, si pensa che sistemi ricchi in acqua siano meno ridotti rispetto a quelli poveri grazie alla dissociazione in ossigeno e ioni idrogeno, ed alla perdita dell'idrogeno che diffonde velocemente. Ci sono però altri studi (Moore et al. 1995) che considerano l'acqua non tanto efficace nella variazione dello stato di ossidazione di fusi naturali.

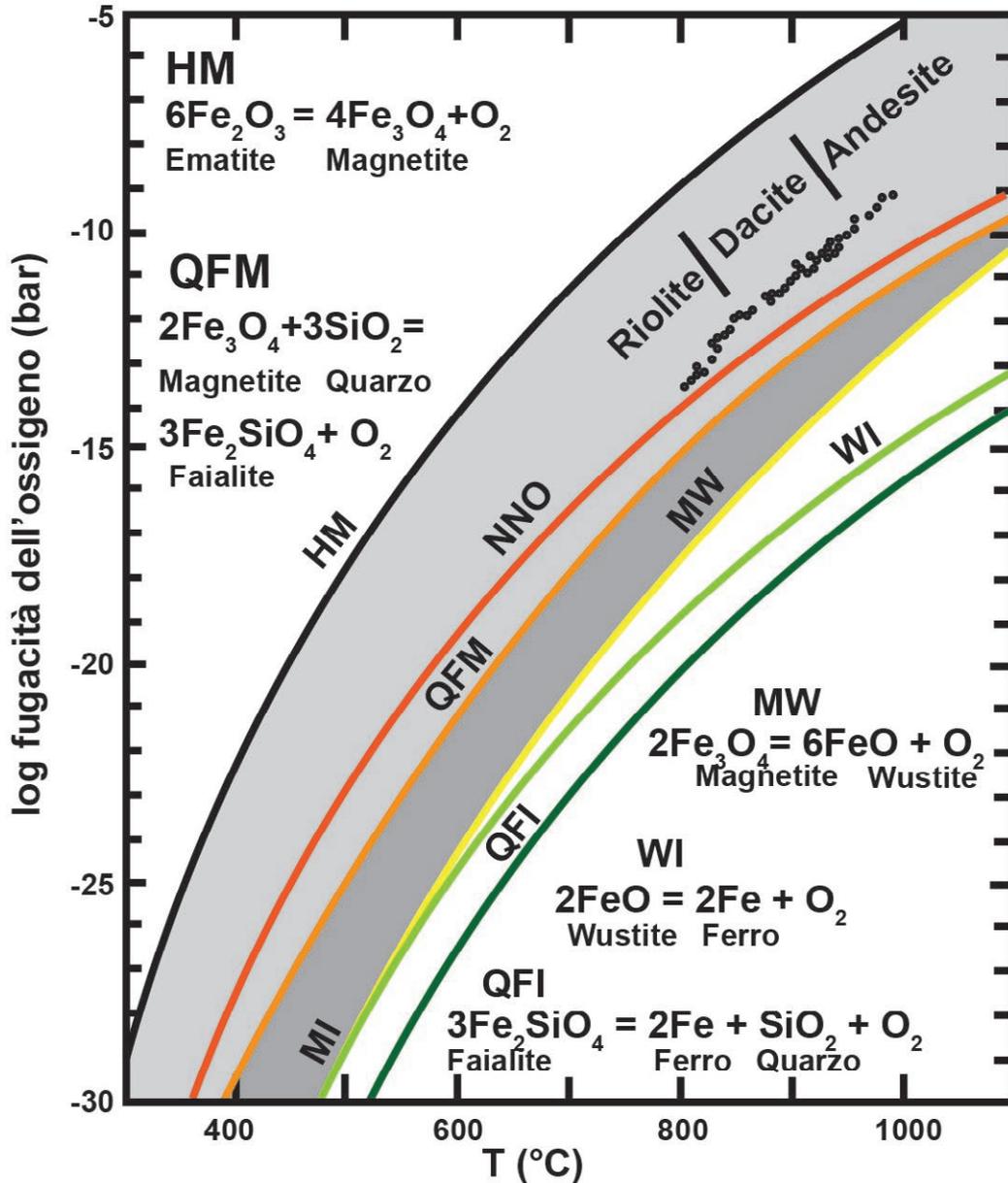


Figura 9 – Le curve in figura rappresentano le reazioni di ossidoriduzione dei minerali nel sistema O-Si-Fe (modificato dopo Eugster and Wones 1962). Per ogni reazione i campi di stabilità si trovano a destra delle relative curve. Il campo in grigio evidenzia il campo di stabilità della magnetite in sistemi con eccesso in quarzo, e quindi in sistemi in cui l'attività della silice è 1. Il campo in grigio scuro evidenzia la stabilità della magnetite per sistemi senza Si e che oltrepassano i valori di fugacità verso valori più bassi di fugacità e verso la curva MW. I punti evidenziano i valori di fugacità per magmi naturali e derivano da eruzioni avvenute nel 1912 a Novarupta caldera nella Valley of Ten Thousand Smokes, Katmai National Park, Alaska. (modificato dopo Hildreth 1983). La continuità mostrata da questi dati suggerisce una evoluzione di questo sistema magmatico attraverso i sistemi HM e QFM e mostra come la variazione composizionale sia strettamente legata alla variazione del sistema redox che coinvolge una chimica complessa di soluzioni solide e liquide.

2.5 Solubilità dei volatili nel magma

La quantità massima di una specie o di un componente volatile che può essere disciolta in un fuso silicatico, a ben determinate condizioni di pressione, temperatura e composizione del fuso, definiscono la 'solubilità' di quella specie o di quel componente in quel determinato sistema.

Il termine volatile (spesso si usa descrivere questo stato con il termine vapore) è riferito, qui, a elementi o composti che esistono sotto forma gassosa a relative basse pressioni (come H_2O e CO_2). I volatili possono essere disciolti in fusi silicatici e possono manifestarsi sotto forma di bolle in minerali quali ad esempio biotiti e anfiboli. Siccome la loro densità cresce con la profondità, a pressioni mantelliche possono essere liquidi ed è per questo che spesso si usa il concetto di 'fase fluida'. Ne consegue che, tutti gli elementi o le molecole che vengono rilasciate facilmente da un qualsiasi sistema magmatico in fase di decompressione o eccesso della stessa fase volatile (si parla di sovrasaturazione), prendono il nome di volatili. I volatili sono da considerarsi a tutti gli effetti parte dei sistemi silicatici sottoposti a pressione e riescono a modificarne le strutture con ricadute sulle proprietà fisiche di un magma rilevanti. La quantità di volatili che si riescono a solubilizzare nei magmi dipende da come essi riescano a legarsi alla struttura dei fusi e, quindi, dalla composizione chimica del fuso stesso, dalla temperatura e dalla fO_2 a cui il sistema magmatico è sottoposto. Uno studio sistematico della loro distribuzione (gas vs fluidi) nei magmi è fondamentale per la modellizzazione del degassamento magmatico. Ingenti quantitativi di volatili possono essere immagazzinati nei magmi ad alta pressione che durante la loro risalita, diventando man mano soprassaturi, rilasciando enormi quantità di volatili sotto forma di gas. Tali gas hanno il potere di innescare un'eruzione vulcanica che può iniettarli nella troposfera o addirittura nella stratosfera con un possibile significativo impatto a scala sia locale che globale. È fondamentale, quindi: 1) conoscere le quantità di volatili che

possono essere disciolti nei sistemi silicatici, 2) come vengono incorporati nella struttura silicatica e 3) quanto velocemente possono diffondere nel fuso.

La maggior parte degli studi sperimentali sono concentrati sulla solubilità di acqua e della CO_2 a causa della loro abbondanza e per il fatto che la loro presenza altera in modo marcato le proprietà di trasporto dei sistemi magmatici. Con più del 95% acqua e anidrite carbonica sono i componenti volatili più abbondanti che dai magmi vengono emessi in atmosfera. Zolfo, azoto, gas nobili, e gli alogeni (fluoro e cloro) completano il quadro con concentrazioni fino a diverse mol %. Appena si raggiunge il livello di saturazione, tutte le specie volatili si sdoppiano fra una fase gas e una parte che rimane solubilizzata nel magma. Le proporzioni di questa partizione, dipendono dalla solubilità in quel particolare sistema, senza tralasciare gli effetti di temperatura e pressione (Carroll and Webster 1994). Ad esempio, un fuso silicatico può essere in equilibrio con H_2O nel suo stato gassoso ad una certa temperatura e a differenti pressioni; così se ne può determinare la solubilità. In questo caso il fuso viene definito 'saturato in H_2O ' proprio perché coesiste con l' H_2O in fase vapore, anche se questo vapore non deve essere pensato come puro ma conterrà anche (in minore quantità) altri componenti del fuso.

L'evidenza della presenza dei volatili nei magmi, oltre che dal processo di degassamento vulcanico, viene fornita dalle inclusioni vetrose/fluide in minerali, incorporare durante la loro crescita (Wallace 2005). La potenzialità dei sistemi silicatici nello stoccare volatili può essere determinata per via sperimentale equilibrando il fuso che contiene una o più fasi fluide a condizioni P-T geologicamente rilevanti (ca. 10 kbar e 1500 °C). Il computo finale si ottiene dall'analisi del vetro ottenuto raffreddando rapidamente il fuso. Il limitare la pressione a ca. 10 kbar è dovuto al fatto che da sistemi molto ricchi in fluidi spesso non è possibile, raffreddando, ottenere vetro e quindi risulta impossibile fare delle misure attendibili.

2.5.1 Solubilità dell' H_2O

Difficile pensare alla Terra senza pensare all'acqua. Rispetto ad altri pianeti terrestri, la maggior parte dei processi naturali sul nostro pianeta è influenzata dalla presenza dell'acqua. In questo contesto, non fanno eccezione i processi magmatico/vulcanici dove l'acqua partecipa attivamente alla generazione del magma. Questo rende il nostro pianeta un unicum in quanto proprio l'acqua fa sì che possano essere generati una vasta gamma di composizioni magmatiche difficilmente presenti su altri pianeti terrestri dove essa è assente. L'acqua gioca un ruolo fondamentale nella produzione di liquidi silicatici da profondità mantelliche e fino alla superficie terrestre. La subduzione della litosfera porta in profondità quantitativi di acqua rilevanti che facilitano i processi di fusione delle rocce e che danno vita al vulcanismo di retro arco (Stolper and Newman 1994; Kelley et al. 2010 e riferimenti connessi). Non dimentichiamo che l'acqua è presente nei minerali e che la subduzione trasporta acqua anche nel mantello (spesso come gruppi OH ma anche come H_2O molecolare). Sia la generazione dei basalti della dorsale medio oceanica che la fusione parziale del mantello vedono l'acqua come elemento essenziale (Hirth and Kohlstedt 1996; Asimow and Langmuir 2003; Asimow et al. 2004; Aubaud et al. 2004; Hirschmann 2006; Poli and Schmidt 1995, 2002; Schmidt and Poli 1998; Gerya and Yuen 2003; van Keken et al. 2011; Kushiro 1990; Ulmer 2001; Grove et al. 2006; Till et al. 2012). Fusi mantellici idrati possono essere trasportati ed eruttare in superficie mentre altri ristagnano nella crosta dove possono trasferire sia calore che acqua o altri volatili. Gli archi magmatici rappresentano bene i processi acqua-fuso che facilitano in qualche modo la produzione di crosta e favoriscono eruzioni energetiche tipiche di tali zone (Campbell and Taylor 1983; Annen et al. 2006; Cashman et al. 2017). Non per ultimo, le strutture sismiche della transizione del mantello superiore (MTZ ossia la regione compresa fra 410 km e 660 km) sono essenziali al fine di capire i regimi termici

e la dinamica del nostro pianeta. Queste discontinuità in genere sono riferite a transizioni di fase indotte dalla pressione (olivine-wadsleyite, e ringwoodite-bridgmanite-magnesiowüstite, rispettivamente; Helffrich and Wood 2001). La presenza dell'acqua sia nella wadsleyite che nella ringwoodite, a tali profondità, può contribuire all'ipotesi di un contenuto rilevante di acqua e quindi della sua importanza nella produzione di fusi silicatici idrati profondi (Kohlstedt et al. 1996; Bolfan-Casanova 2005; Pearson et al. 2014; Palot et al. 2016; Bercovici and Karato 2003; Karato et al. 2006; Karato 2011). Infatti, studi geofisici identificano la presenza potenziale di fusi sia a 410 che a 660 km di profondità che sono, in termini di spinta di galleggiamento (*buoyancy*), neutrali e che quindi possono stazionare per tempi considerevoli (Matsukage et al. 2005; Sakamaki et al. 2006; Schmandt et al. 2014; Liu et al. 2016).

Da questa breve premessa ne consegue che uno studio approfondito del comportamento dell'acqua nei sistemi silicatici è essenziale per capire la maggior parte delle dinamiche magmatiche.

Lo studio della solubilità dell' H_2O parte da Spallanzani che cercò, senza successo, di misurare l'acqua in un basalto (Spallanzani 1792-1797). Solo grazie a Goranson (1936) con lo studio della solubilità dell' H_2O in un sistema albitico si ottenne una prima quantificazione. È importante evidenziare che lo studio della solubilità di un volatile in un fuso, parte dal principio che governa le relazioni di fase nei sistemi silicatici idrati, a temperature supercritiche, per cui la solubilità è definita dalla curva uni-variante che separa il campo di stabilità del fuso da quello di fuso + fluido. Di conseguenza, ad una ben definita pressione, la pendenza di tale curva può cambiare da positiva a negativa e viceversa al passaggio da bassa ad alta temperatura. Questa variazione della pendenza può essere anche causata dalla composizione (Holtz et al. 1995; Behrens et al. 2001). La solubilità di un solo componente volatile in sistemi magmatici (per la maggior parte H_2O) è stata studiata in modo intensivo negli

ultimi tre decenni (McMillan 1994, Blank and Brooker 1994, Carroll and Webster 1994, Holtz et al. 1995; Holtz et al. 2000; Behrens et al. 2001; Mysen and Cody 2004; Ottonello et al. 2014 and 2018). L'H₂O ha il più alto grado di solubilità fra le specie volatili sopra citate e sostanzialmente quella che drasticamente può far variare le proprietà fisiche dei magmi. I vetri prodotti a pressione ambiente contengono circa 0,03-0,065% in peso d'acqua in dipendenza del fatto che la produzione implichi una fusione con misture aria/gas o combustione classica. Ad alte pressioni (5 kbar) possiamo disciogliere fino a circa il 10% in peso d'acqua in sistemi naturali mentre per ciò che riguarda la CO₂, le quantità si riducono di quasi un ordine di grandezza (Blank and Brooker 1994). La pressione, come si è intuito, è il fattore principale mentre composizione e temperatura ricoprono un ruolo secondario seppur importante. Alla pressione di ca. 2 kbar, la solubilità dell'acqua varia approssimativamente con la radice quadrata della pressione e ciò riflette il fatto che l'acqua si dissocia in due specie (vedi sotto; Figura 10).

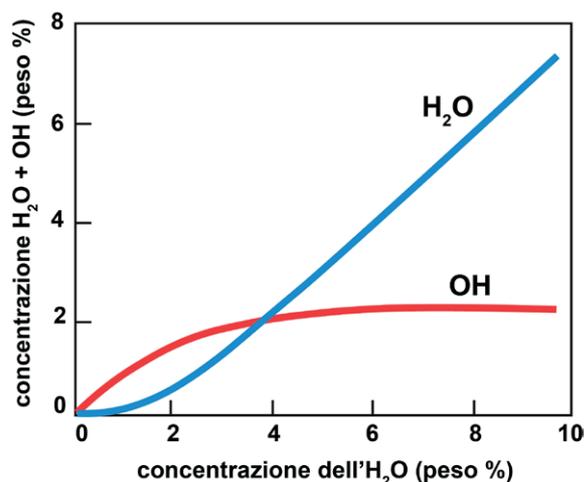
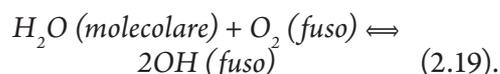


Figura 10 – Illustrazione della partizione dell'acqua nei fusi silicatici. Si noti come i gruppi OH siano predominanti per bassi contenuti di H₂O_{tot} (< 3% in peso) mentre l'acqua molecolare diventa imponente a più alte concentrazioni.

L'influenza dell'acqua nei sistemi silicatici è particolarmente evidente per composizioni ricche in SiO₂. Basti pensare che, vicino alla transizione vetrosa (passaggio liquido/solido, vedi cap. 3; T_g), lo 0,1% in peso di H₂O riesce a far abbassare la viscosità di dieci volte. Anche se meno drasticamente, per un sistema depolimerizzato quale il trisilicato di sodio, l'aggiunta di 0,18% in peso di acqua ne abbassa la viscosità di 5 volte (per le definizioni di viscosità e relativa dipendenza da temperatura e composizione si rimanda al cap. 3). Come evidenziato sopra, grazie al suo piccolo peso molecolare, concentrazioni del 3% in peso si traducono in ca. 10 mol %. Se ne deduce che, escludendo l'SiO₂, pochi altri ossidi sono così abbondanti quanto l'acqua. Deve essere considerata, quindi, come un unicum nei componenti del sistema silicatico. Non deve essere considerato però come un unico componente nel panorama degli ossidi che compongono un sistema silicatico. Infatti può essere presente come gruppo ossidrilico OH⁻ e come molecola H₂O e le rispettive influenze di queste due specie sulle proprietà dei fusi devono essere distinte. Fin dal 1956 la spettroscopia all'infrarosso ha evidenziato la presenza delle due specie. Diversi studi hanno dimostrato la presenza nel sistema SiO₂ di gruppi OH o in sistemi alcalini di entrambi, gruppi OH⁻ e H₂O molecolare (Scholze 1956; Stolper 1982a and b; McMillan and Remmele 1986; Mysen and Virgo 1986a, 1986b; Farnan et al. 1987), ed è stato messo in evidenza che la proporzione dei gruppi OH vs H₂O non è casuale ma segue una relazione sistematica come quella mostrata nella Figura 10.

Almeno per i vetri, Stolper (1982a) suggerisce che la relativa abbondanza dei gruppi OH e dell'H₂O è funzione della quantità totale di acqua presente. Il meccanismo di dissoluzione principale è il seguente:



Possiamo dall'equazione (2.62) avere, quindi, informazioni sulla costante di equilibrio di

tale reazione assumendo mixing ideale fra H_2O , O e OH e considerando O come ossigeno 'non idrato':

$$K = \frac{[OH]^2}{[H_2O] \cdot [O]} \quad (2.20)$$

Le parentesi quadre indicano frazioni molari calcolate sulla base di un solo ossigeno. Questa reazione di speciazione spiegherebbe il comportamento nettamente non lineare fino a circa il 2% in peso e le relazioni quasi lineari per concentrazione più elevate sulle proprietà dei fusi silicatici (ad esempio, vedi Figure 11-12).

Negli studi pionieristici sulla partizione dell'acqua nei fusi silicatici, di Stolper e coautori (Stolper et al. 1982a; Silver and Stolper 1985) si è assunto che la speciazione dell'acqua nei vetri, misurata a pressione ambiente, potesse essere direttamente relazionata ai sistemi fusi all'equilibrio alle alte temperature. Al contrario, come mostrato da Dingwell and Webb, (1990) la velocità di reazione di O e OH è strettamente legata

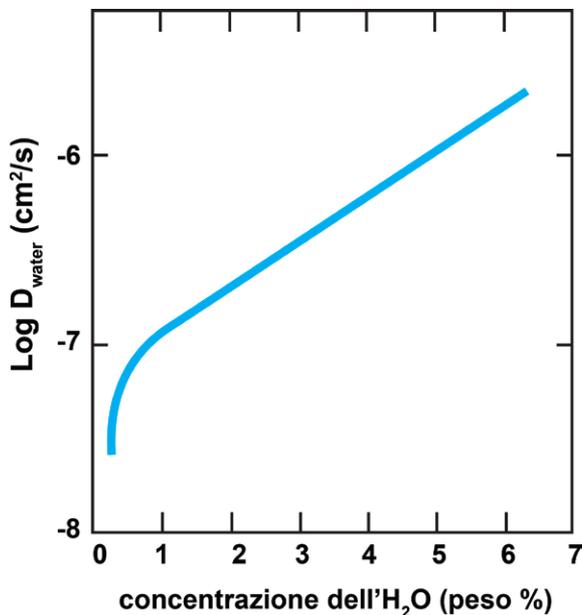


Figura 11 – Coefficienti di diffusione per H_2O totale in fusi albitici ($NaAlSi_3O_8$) in funzione del contenuto totale di acqua (modificato da Nowak and Behrens 1997).

al tasso di raffreddamento del fuso e quindi delle unità strutturali che lo compongono. Ne consegue che la speciazione dell'acqua che misuriamo nei vetri è quella che sussiste alla transizione vetroso (liquido/solido) o ad una temperatura leggermente più bassa.

Il lavoro di Stolper (Stolper et al. 1982a; Silver and Stolper 1985) è stato poi perfezionato studiando l'effetto composizionale sulla speciazione dell'acqua (Silver et al. 1990). Da tali studi, principalmente fatti su sistemi molto evoluti (riolitici) si è evidenziato come l'aumento della parte d'acqua molecolare (H_2O) è proporzionale al contenuto di SiO_2 del liquido sotto esame.

In realtà, Silver et al. (1990) suggerì anche che i differenti valori ottenuti (almeno in parte) fossero in qualche modo dettati dalle temperature cui i fusi si trovavano prima del raffreddamento. In tale contesto, gli studi di Dingwell and Webb (1990) sulla viscosità di fusi idrati vennero utilizzati per una stima dell'energia libera di Gibbs per la reazione 2.19. Il valore ottenuto di -25 ± 5 kJ/mol per una composizione riolitica, fanno procedere la reazione 2.19 verso destra al crescere della temperatura e questo implica che i valori del rapporto OH/ H_2O ottenuti per temperature molto differenti di quella della transizione vetroso ne fanno crescere l'incertezza.

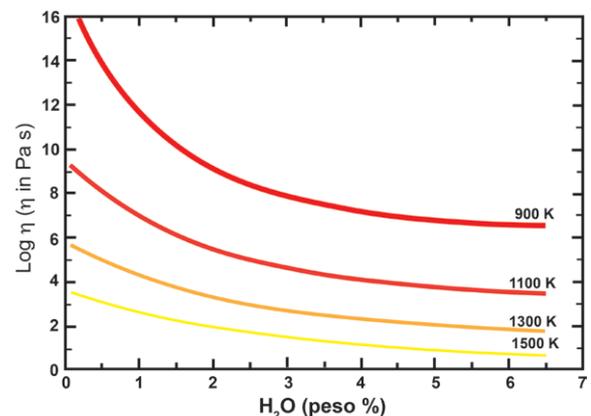


Figura 12 – Variazione della viscosità per un sistema andesitico al variare del contenuto d'acqua e della temperatura (Vetere et al. 2006).

L'uso della spettroscopia all'infrarosso in situ potrebbe essere la chiave per avere una spiegazione esaustiva ma, ad oggi non ha prodotto un set di dati che possa essere ritenuto rilevante per i processi magmatici (Nowak and Behrens 1995, 2001; Shen and Keppler 1995; Sowerby and Keppler 1999). I risultati di tali studi concordano sui valori del rapporto OH/H₂O crescenti al crescere della temperatura come mostrato nella Figura 13. Inoltre, in termini di miscibilità fra H₂O e silicati è da puntualizzare che a basse temperature e pressioni fusi e fluidi ricchi in acqua sono immiscibili. Al crescere della temperatura e della pressione la frazione di acqua nel fuso silicatico cresce (come pure cresce la fase silicatica in un sistema dominato dai fluidi) fino ad una miscibilità completa.

Tale comportamento è stato per prima osservato in composti SiO₂-H₂O (Kennedy et al. 1962, Figura 14), dove è stato evidenziato come il raggiungimento di un punto critico di alta temperatura e pressione implica un sistema omogeneo (un unico fuso in cui l'acqua è completamente

solubilizzata in esso). inoltre, la curva di solvus definita dalla composizione di fuso e fluido, termina in un certo punto critico sopra il quale un solo fluido supercritico può esistere. Il comportamento di un fuso silicatico in coesistenza con l'H₂O varia, quindi, al variare delle condizioni a contorno e di conseguenza punti quali l'eutettico variano anch'essi la loro posizione in dipendenza della temperatura e della pressione, come mostrato nella Figura 15 per un ipotetico sistema silicati-H₂O (Shen and Keppler 1997; Bureau and Keppler 1999; Sowerby and Keppler 2002).

In altri approcci sperimentali (Ihinger et al. 1999; Behrens and Nowak 2003; Liu et al. 2004; Schmidt 2004) la misurazione dell'acqua nei ve-

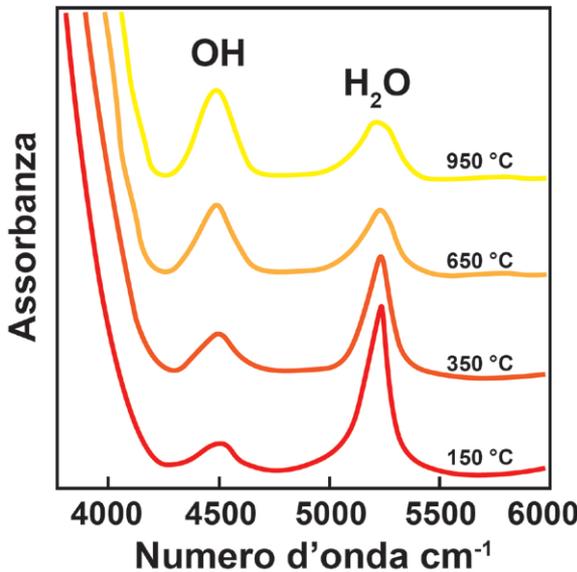


Figura 13 – Spettri infrarosso (FTIR) per vetri riolitici idrati (H₂O ca. 4% in peso) e diverse temperature come riportato in figura. (Modificato da Sowerby e Keppler 1999).

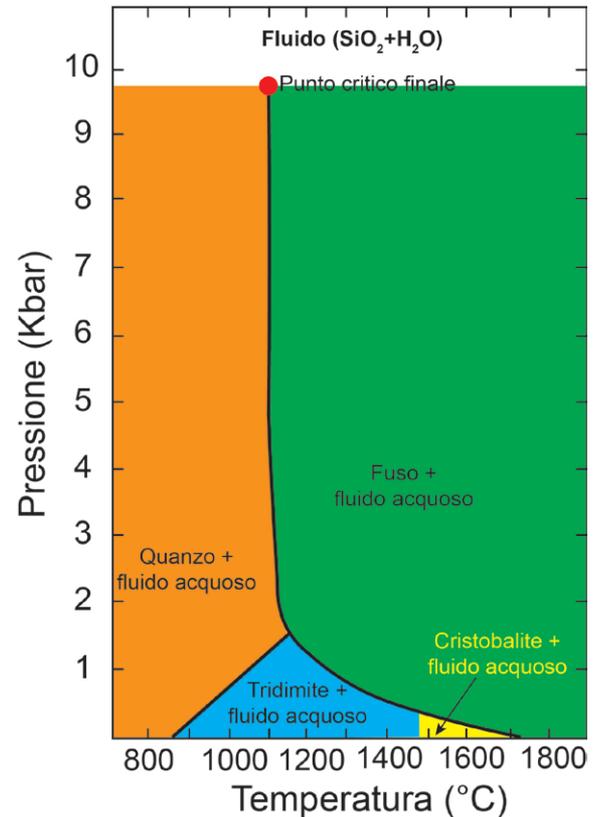


Figura 14 – Coesistenza della fase fluida e solida per il sistema SiO₂-H₂O al variare della pressione e della temperatura. I diversi colori corrispondono ai polimorfi della silice in coesistenza con la fase fluida. Modificato dopo Kennedy et al. (1962).

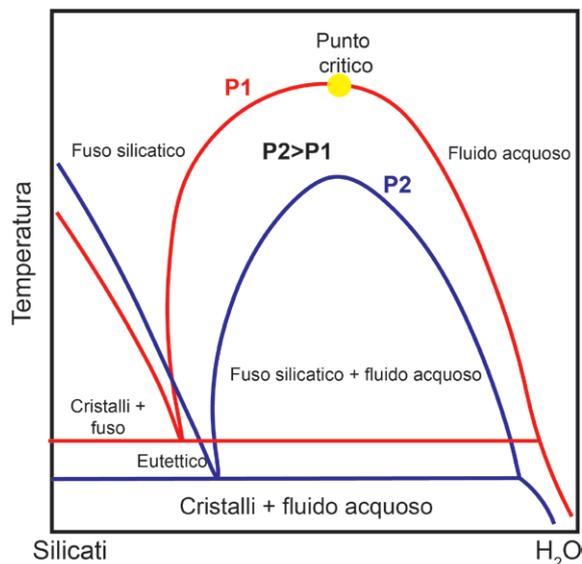


Figura 15 – Coesistenza della fase fluida e solida per il sistema silicatici e H_2O al variare della pressione e della temperatura. Modificato da Mysen and Richet (2019).

tri viene fatta dopo un periodo di rilassamento (*annealing*) abbastanza lungo e nell'intorno della temperatura di transizione vetrosa così da avere un sistema all'equilibrio (equilibrio dovuto al fatto che il tempo passato per rilassare il sistema è molto più lungo del tempo necessario al raffreddamento dello stesso sistema; vedi cap. 3). In sistemi complessi quali i fusi silicatici, la topologia del solvus è funzione diretta della composizione. Nel caso in cui abbondino elementi capaci di depolimerizzare il sistema (aumentando quindi il rapporto NBO/T) c'è la tendenza del sistema a ridurre la temperatura e la pressione del punto critico (Sowerby and Keppler 2002; Mysen 2013).

2.5.2 Solubilità di $H_2O + CO_2 + Cl + S + F + N + gas\ nobili$

Un sistema naturale non contiene soltanto H_2O come fase volatile ma tante altre fasi volatili quali ad esempio la CO_2 . In letteratura, di solito, si preferisce parlare di sistemi C-O-H-S che comporta una varietà di specie volatili quali ad

esempio S^{2-} , SO_2 , and SO_3 , H_2 , CH_4 , CO , e CO_2 . I dati sperimentali a disposizione per miscele contenenti più di due-tre componenti sono molto scarsi. Sperimentalmente, le miscele più comuni vedono H_2O-CO_2 (Mysen 1976; Holtz et al. 1993; Tamic et al. 2001; Behrens et al. 2009; Shishkina et al. 2010; Vetere et al. 2011 e 2014 e riferimenti bibliografici riportati)

Abbiamo visto che uno dei metodi classici per studiare l'acqua nei vetri è l'utilizzo di tecniche che operano nel campo dell'infrarosso. In particolare nel campo MIR (*Mid-infrared spectroscopy*) (Scholze 1960). Un ulteriore esempio (vedi anche Figura 13) di spettri derivati da misure FTIR (MIR e NIR; dettagli sulle tecniche analitiche dell'infrarosso sono riportati nel cap. 5) è riportato nella Figura 16, dove vengono messi a confronto gli spettri di vetri di composizione shoshonitica che oltre all' H_2O presentano un evidente (seppur molto basso rispetto all' H_2O) contenuto di CO_2 (Vetere et al. 2014).

La legge di Lambert-Beer ci consente di determinare la concentrazione della specie in esame (Stolper 1982a):

$$c_i = \frac{1802 \cdot A_j}{\rho \cdot d \cdot \epsilon_j} \quad (2.21)$$

Dove A_j è l'intensità della banda j , ρ è la densità in $g \cdot L^{-1}$, d è lo spessore del campione in esame in cm e ϵ è il coefficiente di assorbimento molare. Il valore 1802 ha origine dalla massa molare dell' H_2O moltiplicata per 100. Spesso, l'altezza del picco della banda di riferimento (vedi Figura 16) è utilizzata per misurare l'intensità ed ϵ_j che ha unità di misura $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. Quest'approccio è utile nel caso in cui la banda non cambi significativamente al crescere del contenuto d'acqua (per dettagli si rimanda a Behrens 2020). L'equazione 2.22 riporta la modalità operativa per la determinazione dei coefficienti di assorbimento nei vetri. Infatti se si scompone l'equazione e si plottano in un grafico x-y i valori dei membri di sinistra e il membro in parentesi di destra, le relative intercette sugli assi saranno proprio i valori ϵ_{4500} e ϵ_{5200} (Figura 17):

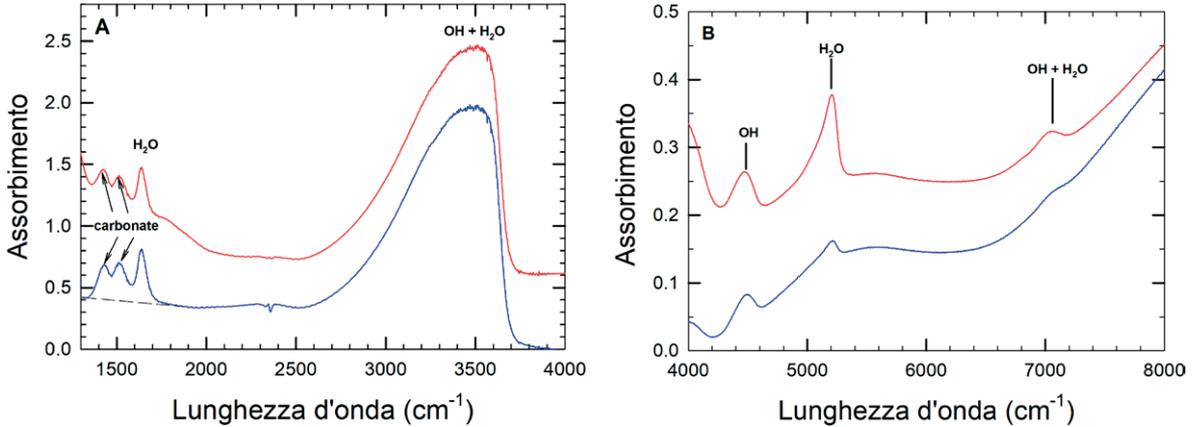


Figura 16 – Esempi di spettri acquisiti tramite tecnica FTIR nel campo dell’infrarosso medio (MIR; A) e vicino (NIR; B). nota le posizioni dei picchi per i gruppi CO₃²⁻, H₂O e OH.

$$\frac{1802 \cdot A_{5200}}{\rho \cdot d \cdot C_{H_2O} t} = \epsilon_{5200} - \frac{\epsilon_{5200}}{\epsilon_{4500}} \cdot \left[\frac{1802 \cdot A_{4500}}{\rho \cdot d \cdot C_{H_2O} t} \right] \quad (2.22)$$

Lo stesso discorso è valido nel caso della determinazione della CO₂. In questo caso, la 2.21 e la 2.22 sostituiranno al valore 1801 quello di 4401 per la CO₂.

ε è dipendente drasticamente dalla chimica del sistema e va calcolato per ciascun fuso oggetto di studio. La procedura è esemplificata nella Figura 17. La Figura 18 mostra la procedura per il calcolo del coefficiente di assorbimento per la CO₂ relativo alla banda 1430 cm⁻¹.

Naturalmente oltre ad acqua e CO₂, che sono le specie volatili più abbondanti nella maggior parte dei magmi, esistono altri volatili che sono ritenuti essere importanti per diverse ragioni che vanno dalla loro importanza alla formazioni di alcuni minerali, alla loro influenza sulle proprietà fisiche dei magmi, alla loro utilità nello studio dei processi di degassamento magmatico. In questo paragrafo verranno brevemente trattati S, Cl, F, N e gas nobili.

Zolfo: è importante perché presente nei giacimenti minerali e potenzialmente utilizzabile nelle industrie per la produzione di polvere da sparo o antiparassitari o per la produzione dei fiammiferi. È anche utilizzato nel processo di vulcanizzazione della gomma. Per ciò che riguarda

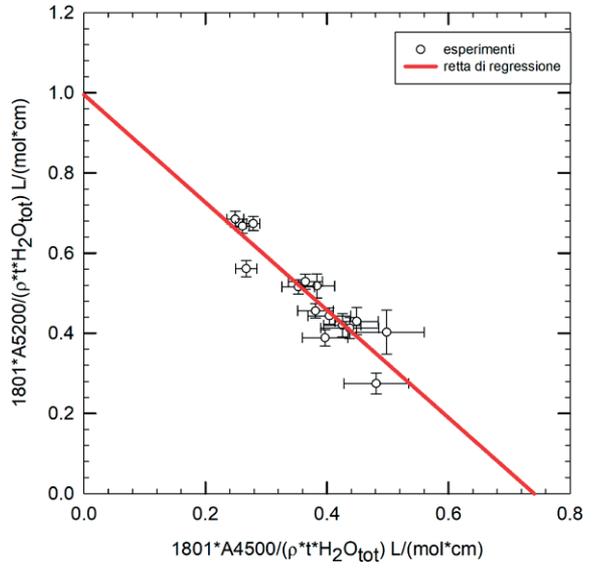


Figura 17 – Diagramma di calibrazione per le bande NIR di vetri shoshonitici (Vetere et al. 2014). L’intercetta della linea di regressione con gli assi rappresenta il coefficiente di assorbimento per le bande a 4500 cm⁻¹ (asse orizzontale) e la banda a 5200 cm⁻¹ (asse verticale) come rappresentate nella Figura 16b. Nel caso in esame la retta di regressione è: y=-1,342·x + 0,995 ed implica ε₄₅₀₀ = 0,741 e ε₅₂₀₀ = 0,995.

la vulcanologia e la geochemica, se abbondante nelle eruzioni, può influenzare il clima e può anche essere anche utilizzato per tracciare le condizioni redox dei sistemi magmatici.

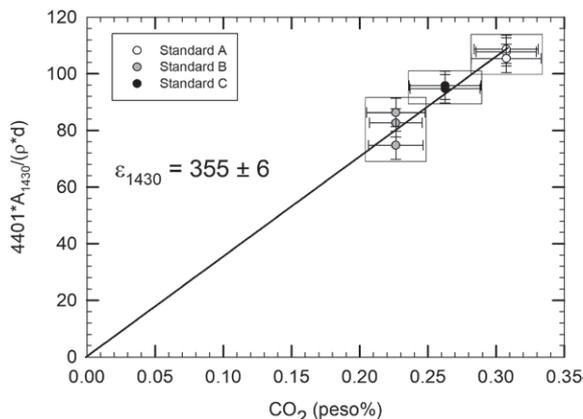


Figura 18 – Determinazione del coefficiente di assorbimento molare per un vetro shoshonitico. I valori di CO_2 nei campioni *Standard* sono stati determinati con metodologie e tecniche indipendenti (CS800 analyser e FTIR). Una volta ottenuti i valori di d e CO_2 in peso %. Per i dettagli si rimanda al testo ed a Behrens et al. (2020) e Vetere et al. (2014).

Gli alogeni, F e Cl, sono presenti in concentrazioni percentuali relativamente alte (specialmente in magmi altamente differenziati). Come lo zolfo, anche Cl e F possono in qualche modo influenzare il clima essendo gas serra che possono far diminuire lo strato di ozono e produrre piogge acide. Per ciò che riguarda il loro ruolo nei fusi silicatici, F preferisce risiedere nel fuso dove riesce a modificarne la struttura e influenzare proprietà quali viscosità e temperatura di fusione. Cl si partiziona, invece, nella fase fluida e quindi può influenzare le proprietà dei fluidi idrotermali (Carrol and Webster 1994; Wyllie and Tuttle 1961; Manning 1981; Dingwell 1985; Baker and Watson 1988)

I gas nobili (Xe, He, Ar, Kr, Ne) hanno nei magmi concentrazione molto basse al livello ppm. Essi sono fondamentali perché possono dare informazioni, (grazie alla loro partizione isotopica) sul comportamento di degassamento su larga scala (sistema terra/mantello) e sull'evoluzione dell'atmosfera.

Come i gas nobili, l'azoto (N) ha concentrazioni molto basse nei magmi e si può presentare come N_2 , ione ammonio (NH_4^+) e nitrati (NO_3^-), ma gli studi fatti sulla sua solubilità nei magmi sono scarsi.

Per una trattazione dettagliata si rimanda a Carrol and Webster (1994).

2.5.3 Solubilità dei volatili e modellistica

Temperatura, composizione e pressione sono fra i fattori che determinano la solubilità delle specie volatili nei magmi. Pressione e composizione sono, in generale, i fattori più importanti. Considerando i dati presenti in letteratura, si possono costruire delle leggi empiriche con cui predire in base alle composizioni le solubilità per acqua e CO_2 . L'acqua disciolta in un basalto può essere predetta utilizzando:

$$H_2O_{(peso\%)} = 0,1078 P^{0,7} \quad (2.23)$$

dove P è la pressione espressa in Mpa.

Se consideriamo invece una riolite allora:

$$H_2O_{(peso\%)} = 0,4111 P^{0,5} \quad (2.24)$$

Per la CO_2 disciolta nella maggior parte dei magmi possiamo utilizzare la seguente equazione:

$$CO_{2(peso\%)} = 0,0023 P \quad (2.25)$$

Queste relazioni empiriche tengono conto di un solo componente presente nel magma mentre nel caso reale sappiamo che la coesistenza di diverse fasi volatili è la normalità (Parfitt and Wilson 2008). Modelli di solubilità di acqua e CO_2 molto più complessi delle soluzioni proposte sopra, sono stati messi a punto nel corso degli anni: VolatileCalc¹⁰ proposto da Newman and Lowenstern (2002) riesce a predire la solubilità

¹⁰ Si rimanda ai fogli di calcolo VolatileCalc presenti sul sito dell'USGS qui riportato: <https://volcanoes.usgs.gov/observatories/yvo/jlowenstern/other/software_jbl.html>.

di H₂O-CO₂ in fusi riolitici o basaltici. Papale et al. (2006) e Iacono-Marziano et al. (2012) danno la possibilità di inserire la composizione chimica del fuso che si vuole modellizzare in funzione di T-P-X. Infine Ghiorso nel 2015 presenta MagmaSat (Figura 19), un'interfaccia grafica che risolve la coesistenza di acqua e CO₂ in dipendenza della composizione, pressione, temperatura e fO₂.

2.6 Diffusione degli elementi nei magmi

La diffusione è dovuta al movimento random delle particelle (atomi, ioni, molecole). Fra le proprietà di trasporto dei sistemi silicatici, la diffusività degli elementi (*D* in m²/s) è sicuramente uno dei processi più importanti per capirne nel tempo l'evoluzione e quindi quelle che sono le dinamiche di un sistema magmatico. La diffusività, si riferisce, attraverso il coefficiente di diffusione, ad una ben definita specie (elemento) piuttosto che al fuso in senso stretto. Descrive il tasso di trasporto chimico o isotopico innesca-

to termicamente delle specie atomiche nel loro percorso casuale. Sarà, in generale, presente un gradiente di concentrazione (più precisamente di potenziale chimico). In letteratura, vengono considerati diversi tipi di diffusione: nel caso in cui ci siano due diversi isotopi di uno stesso elemento, la diffusione è chiamata *self diffusion*. Un esempio è dato dall'O¹⁸ che diffonde fra due cristalli di olivina (uno arricchito in O¹⁸ ed uno no). Com'è intuitivo, in laboratorio, senza l'introduzione di un gradiente isotopico, la *self diffusion* non si potrebbe misurare ma questo problema può essere superato attraverso la modellizzazione molecolare dinamica (*Molecular Dynamics Simulation*) che può tracciare le particelle individualmente. Se siamo in presenza di un nuclide radioattivo con concentrazioni molto basse e gradienti altrettanto piccoli, allora parleremo di *tracer diffusivity*. Quando la concentrazione dell'elemento preso in esame è relativamente alta (vedi Ni in due olivine chimicamente identiche, una con 100 ppm l'altra 2000 ppm di Ni) si parla allo stesso tempo di diffusione degli elementi in tracce (*tracer diffusion*) o diffusione chimica (*chemical diffusion*). La diffusività in un sistema binario (solo due componenti) è chiamata interd diffusività o mutua diffusività, ma nel caso di fusi naturali, e quindi di sistemi multicomponenti, si parlerà di *multicomponent diffusion*. Un esempio è la diffusione degli elementi fra un'andesite ed un basalto come riportato in Kress and Ghiorso (1993). Un metodo semplice per trattare la diffusione multicomponente consiste nel considerare solo il componente di interesse e trattare tutte gli altri componenti come 'componenti combinati', al fine di ottenere un effettivo coefficiente di diffusione binario (Zhang 2010). In questo caso, il coefficiente di diffusione è indicato come coefficiente di diffusione binario effettivo (EBDC) o diffusività binaria effettiva.

Per una trattazione esaustiva della diffusione si rimanda a Zhang, (2008), Zhang (2010) and Zhang, Y., et al. (2010).

Esistono ad oggi solo pochi dati sperimentali in situ (e.g. Okumura and Nakashima 2004) e la maggior parte dei dati sono ottenuti da vetri raf-

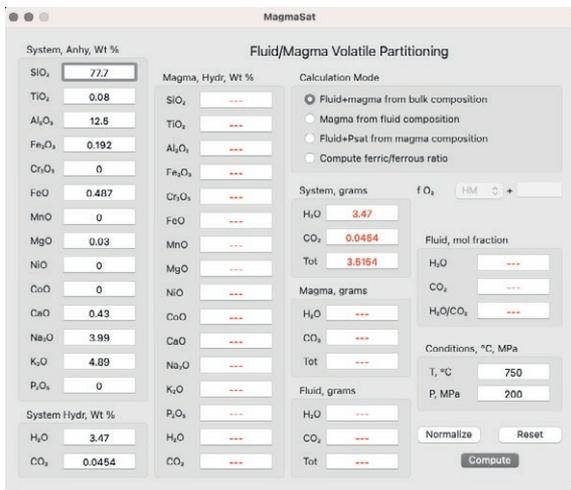


Figura 19 – Interfaccia grafica di MagmaSat (Ghiorso and Gualda 2015). Questo programma restituisce la solubilità di acqua e CO₂ in dipendenza della temperatura, della pressione e della composizione chimica del fuso preso in esame. Inoltre calcola se lo stesso sistema è sovrassaturo o sottosaturo. Solo per piattaforma Mac. <https://apps.apple.com/it/app/magmasat/id923790122?mt=12&uo=4>

freddati rapidamente da alte temperature (Behrens 2010; Zhang and Ni 2010). La variazione della diffusività con la temperatura e la pressione segue, pressappoco, l'equazione di Arrhenius che per una determinata specie in un determinato sistema può essere scritta come segue:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{H_a}{RT}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{E_a + P\Delta V_a}{RT}\right) \quad (2.26)$$

dove D_0 è un fattore pre-esponenziale, R è la costante dei gas, H_a è l'entalpia di attivazione, E_a e ΔV_a sono, l'energia di attivazione e il volume di attivazione. Come si evince dalla 2.26 e dalla Figura 20, la diffusività cresce al crescere della temperatura mentre la pressione la inibisce (infatti se si considera la diffusione di atomi e ioni come un insieme di sfere rigide, la pressione va a diminuirne 'il volume libero' della struttura in esame. In alcune circostanze e per alcuni sistemi, D aumenta con P fino ad un massimo e poi ritorna a decrescere allo stesso modo con cui la viscosità diminuisce con la pressione e fino a 4-6 GPa (vedi Figura 4). Come per la viscosità, anche

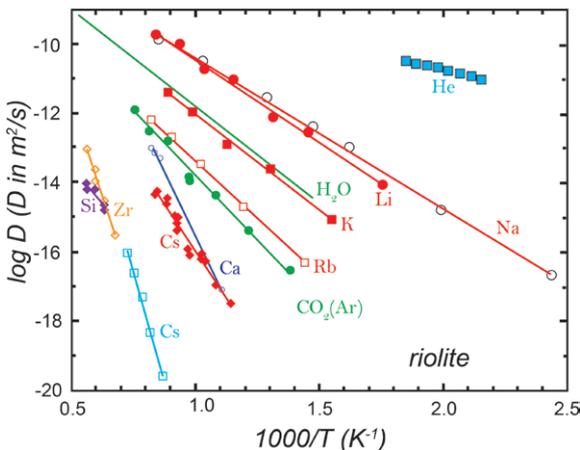


Figura 20 – Diffusività delle specie atomiche in un fuso di composizione riolitica idrato. Jambon and Semet (1978), Magaritz and Hofmann (1978), Jambon and Shelby (1980), Jambon (1982), Harrison and Watson (1983), Baker (1992), Blank (1993), and Ni and Zhang (2008).

per la diffusività atomica, la composizione chimica del sistema in esame ha un ruolo cruciale. Per la maggior parte delle specie la diffusività tende a decrescere al crescere della concentrazione di quegli elementi che abbiamo chiamato formatori di struttura e quindi D cresce al crescere dell' NBO/T .

Un esempio di quanto sopra è riportato nella Figura 21, dove si evidenzia che fusi più polimerizzati hanno in genere un effetto negativo sulla diffusività. È vero il contrario. Questo trend generale non è seguito da elementi quali gas nobili e alcali (vedi Na nella Figura 20). Infatti, il Na risulta essere più veloce nella riolite che nel basalto. Questo comportamento è stato attribuito da Dingwell (2006) all'alta porosità ionica dei fusi riolitici e ad una struttura, per così dire, più aperta. Inoltre, il trend composizionale mostrato in Figura 21 segue ad alte temperature (1573 K) riolite < dacite < andesite < basalto per D ; questo trend, come mostrato da Zhang and Ni, (2010) può essere ribaltato a temperature dell'ordine dei 1000 K.

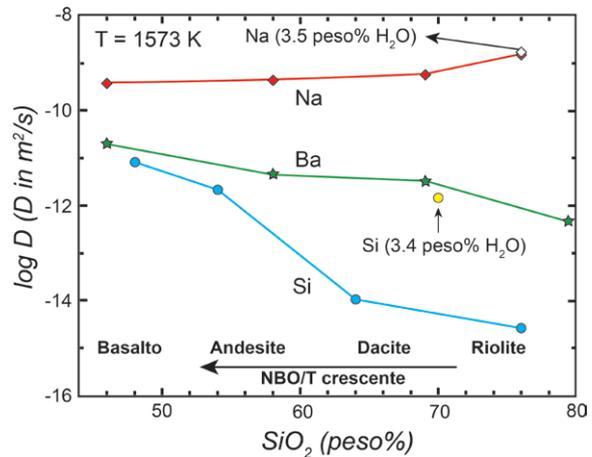
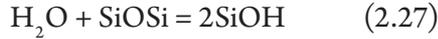


Figura 21 – Variazione della diffusività di Na, Ba, and Si in dipendenza della composizione chimica. Watson (1981), Jambon (1982), Lowry et al. (1982), Henderson et al. (1985), Zhang et al. (1989), Baker (1991, 1992), Leshner et al. (1996), Mungall et al. (1999) and Ni et al. (2015). Nota come l'aggiunta di acqua al Sistema ha una grande influenza sul Si mentre è trascurabile per il Na.

All'opposto di quanto visto per la viscosità, l'acqua disciolta in un fuso silicatico ha un effetto positivo sulla diffusività facendone crescere la porosità ionica ma, più importante è il suo effetto depolimerizzante (Stolper 1982a, 1982b) attraverso la reazione:

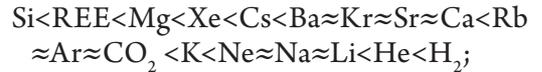


Non si hanno, invece, se non minime, influenze della CO_2 sulla D (Vuilleumier et al. 2015). Ci si aspetterebbe anche, che in ambiente ossidante, per fusi naturali, la conversione $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ possa andare a polimerizzare il fuso ma il suo effetto sulla diffusività non presenta, ad oggi, dati rigorosi a supporto. Naturalmente, in un sistema complesso quale quello magmatico, non si può solo far riferimento a parametri quali NBO/T ma bisogna considerare anche effetti dovuti alla maggiore minore presenza di alcali e/o al grado di saturazione dell'Al come recentemente proposto da Behrens et al. (2010) e Zhang, Y., et al. (2010). Un chiaro esempio di come la composizione possa influire sulla D è dato dall'effetto che Na e K ed il loro rapporto hanno nei fusi silicatici. La D di Na mostra un decremento monotonicamente al decrescere del rapporto Na/K in Ab e Or ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ e KAlSi_3O_8 ; Jamon and Carron 1976). È come se il Na bloccasse la diffusività di K e viceversa. L'origine fisica dell'effetto alcali non è chiara. Tomozawa (1993) sostiene che la 'forza di legame' tra due diversi ioni alcalini sarebbe maggiore di quella tra due identici, e ciò sarebbe manifestato dal rilascio di calore durante il mix di alcali. Ni (2012) ha suggerito la probabilità di un legame più forte anche tra uno ione alcalino e un catione con valenza diversa ma raggio simile, con conseguente effetto bloccante del Ca sulla diffusione del Na, chiamato 'effetto pseudoalcali'.

In generale, valenza (z) e taglia (raggio r) governano la diffusione degli elementi (Zhang, Y., et al. 2010) mentre il ruolo del peso atomico o molecolare sarebbe minimo. Elementi di taglia simile mostrano una diffusione decrescente al crescere di z (da 0 a ± 1 , ± 2 , etc.) e questo è dovuto al fatto che una carica maggiore fa sì che ci

sia un'interazione più forte fra le specie e la struttura che lo circonda. H_2O , CO_2 , gas nobili e ioni alcalini hanno una diffusione molto più veloce rispetto a tutti gli altri elementi (Figura 20). La crescita della taglia degli elementi (del raggio r) innesca due opposti effetti: 1) una taglia maggiore limita il movimento degli elementi e quindi ne limita la diffusione; 2) la forza di campo (più in particolare l'interazione con i reticoli circostanti) diminuisce all'aumentare del rapporto z/r . Questo potrebbe spiegare il perché $D_{\text{Ca}} > D_{\text{Mg}}$. In conclusione, ed facendo riferimento alla Figura 20, si può affermare che: a) per i gas nobili, $D_{\text{He}} > D_{\text{Ne}} > D_{\text{Ar}} > D_{\text{Kr}} > D_{\text{Xe}}$ (Behrens 2010), b) per gli alcali, $D_{\text{Li}} \approx D_{\text{Na}} > D_{\text{K}} > D_{\text{Rb}} > D_{\text{Cs}}$, ed infine c) per gli alogeni $D_{\text{F}} > D_{\text{Cl}} > D_{\text{Br}}$ (Baker and Balcone-Boissard 2009)

In generale come riportato in Ni et al. (2015), la diffusività di differenti elementi segue l'ordine qui riportato:



con REE terre rare (*rare-earth elements*)

Come si vedrà nel capitolo 3, la diffusività può essere messa in relazione con la viscosità tramite l'equazione di Stokes–Einstein (Einstein 1906) e l'equazione di Eyring (1935 a e b).

Reologia dei sistemi magmatici

3.1 Introduzione

La reologia, branca della fisica e della chimica fisica, è la scienza della deformazione e del fluire. La maggior parte delle variabili che entrano in gioco fanno parte della meccanica classica (forza, velocità...). L'etimologia della parola deriva dal greco *rhein* cioè scorrere e quindi, letteralmente, la reologia è la scienza del fluire. Sperimentalmente non si parla solo del comportamento dei fluidi durante il loro scorrere ma anche (per certi aspetti della petrologia) del comportamento di solidi che, sottoposti a forze di taglio, si deformano. Per chiarezza, il flusso di una materiale è lo scorrimento dello stesso, le cui particelle che lo compongono si muovono in maniera relativa le une alle altre. Se poi tali elementi si muovono uno consecutivamente all'altro oppure uno sopra l'altro, allora si parla di flusso di taglio (*shear flow*; Figura 1). In generale, tutti i comportamenti derivanti da forze di taglio possono essere classificati considerando due estremi: flussi di *liquidi viscosi ideali* e *solidi elastici ideali* (per esempio, la bassa viscosità degli olii nel primo caso e sfere solide di acciaio nel secondo). Il comportamento di materiali naturali può essere visto come una combinazione fatta da una parte viscosa e da una

parte elastica. Tale fenomenologia è chiamata 'comportamento viscoelastico'. La terminologia per differenti materiali liquidi e solidi ed il loro comportamento è riportata nella Tabella 1.

Le tecniche e la tecnologia per la determinazione di dati reologici prende il nome di reometria. Si parla in generale di tutti quei sistemi di misurazione, strumenti e relativi test e metodi analitici atti a tale scopo. Alcuni di essi verranno trattati nel corso di questo capitolo.

Molto spesso, a loro insaputa, le persone si interfacciano più volte con problematiche reologiche durante la vita quotidiana: usano olii, fanno la pasta in casa o giocano con la plastilina. Gli olii hanno un'alta capacità di fluire fino a che ne rimane, sul piano, uno strato così sottile da impedirne il movimento. Si può parlare, in questo caso, di 'comportamento viscoso ideale'. La plastilina, al contrario, verrà deformata attraverso una forza applicata e la deformazione sarà permanente a meno che non intervengano ulteriori forze a modificarne lo stato. In questo caso parliamo di un 'comportamento plastico disomogeneo'. Infine, una biglia di acciaio che viene lasciata cadere su un pavimento rimbalzerà ma non mostrerà alcuna deformazione re-

Tabella 1 – Comportamenti reologici di solidi e liquidi e relative leggi di riferimento.

| | Liquidi | Solidi |
|--|---|--|
| (ideale) flusso viscoso Legge di Newton | Comportamento viscoelastico Legge di Maxwell | Deformazione viscoelastica Legge Kelvin/Voigt |
| | | Deformazione elastica (ideale) Legge di Hooke |
| Curve di viscosità | Test di compressione, rilassamento e oscillatorio | |

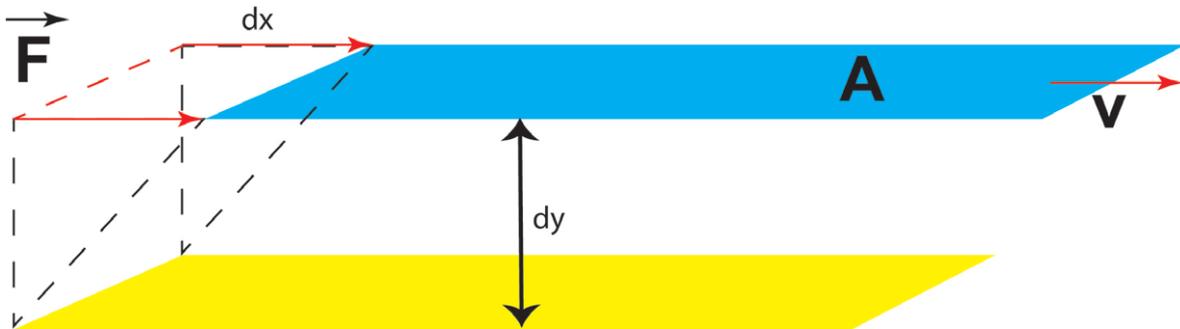


Figura 1 – Illustrazione di due piani paralleli di fluido viscoso sovrapposti e loro relativa variazione di velocità se sottoposti a forze di diversa entità.

lativa al moto e agli impatti col suolo. Questo è quello che chiamiamo ‘comportamento elastico’. D’altro canto, se pensiamo a materiali tipo i siliconi polimerici (*silly putty*), essi mostrano un comportamento reologico differente che dipende dal tempo e dalla forza applicata (comportamento viscoelastico) ed in particolare:

- 1) se si applica una forza deformante per poco tempo ed in modo rapido, si ha un comportamento che somiglia a quello rigido ed elastico della biglia di acciaio di cui sopra;
- 2) se invece lo stress è applicato in modo costante e per un periodo relativamente lungo, allora il comportamento sarà paragonabile a quello di un liquido con alta viscosità.

In generale, il comportamento reologico è dettato da diversi fattori: tipo di carico a cui il materiale è sottoposto e quindi forza o velocità, temperatura, pressione, forza di taglio e relativa variazione nel tempo che per gli addetti ai lavori si traducono in termini quali *shear strain*, *shear stress*, *shear rate* che vedremo nel dettaglio sot-

to (Figura 2). Altra considerazione da fare è la presenza di particelle solide nel liquido in esame o molecole polimeriche in soluzione, che se in sospensione sono da considerarsi come parametro molto importante nella variazione delle proprietà reologiche di un sistema (per quello che ci riguarda si pensi ad un liquido silicatico che raffreddando cristallizza: il magma).

Il modello dei piani sovrapposti (*Two-Plate-Model*, Figura 1) è generalmente usato per definire parametri reologici fondamentali. Il piano superiore è in movimento con velocità v , derivante dalla forza applicata F , il piano inferiore è fermo e quindi $v = 0$. La distanza fra i due piani è dy ed il fluido è compreso fra questi due piani (in inglese questo spazio è definito come *shear gap*). Si assume che il campione sia aderente ai due piani e non ci siano slittamenti fra il liquido ed il piano. Il flusso è laminare ossia possiamo immaginare il flusso come composto da strati e in assenza di turbolenze (assenza di vortici). Più in dettaglio si può far riferimento alla Figura 3a, dove diversi strati di fluido sono considerati ed ognuno con una peculiare velocità (indicata dalle

frecce). Tale velocità risulta crescere al crescere della distanza dal piano di scorrimento. Questo porta a definire un profilo di velocità che riflette la forza applicata affinché il fluido scorra. In genere le condizioni di misura della maggior parte dei sistemi naturali e artificiali non sono così semplici come mostrato sopra ma, se lo *shear gap* è abbastanza piccolo si possono, con buona approssimazione, usare le definizioni che seguono:

In reologia la deformazione è detta *strain* (simbolo ϵ per deformazioni tensili o in compressione e γ per deformazioni di taglio) ed è un valore adimensionale che calcola la variazione delle dimensioni di un campione (dy) rispetto alle dimensioni originali (y):

$$\epsilon = \frac{dy}{y} \quad (3.1)$$

Lo *shear strain* (γ) rappresenta invece lo spostamento laterale diviso la distanza perpendicolare che divide due piani paralleli di un flusso. Se facciamo riferimento alla Figura 1 allora:

$$\gamma = \frac{dy}{dx} \quad (3.2)$$

e si intuisce che affinché un materiale scorra o sia deformato è necessario che su di esso agisca una forza che in reologia viene sempre convertita in pressione e definita sforzo, carico o stress (σ , unità di misura Pa). Lo stress può essere applica-

to perpendicolarmente alla superficie del corpo (*normal stress* o ‘sforzo normale’) o parallelamente (*shear stress* o ‘sforzo di taglio’, *tangential stress* o ‘sforzo tangenziale’) e se viene applicato da qualsiasi altra direzione, sarà composto da entrambi le componenti (Figura 2). Lo sforzo normale è definito ‘sforzo tensile’ (*tensile stress*) se si allontana dalla superficie o ‘sforzo compressivo’ (*compressive stress*) se è diretto verso la superficie.

Lo *shear stress* (forza di taglio) è definito come:

$$\tau = \frac{\text{Forza}}{\text{Area}} = \frac{N}{m^2} = Pa \quad (3.3)$$

Ricordiamo che $1N = 1kg \cdot m/s^2$ e che $1Pa = 1N/m^2 = 1kg/m \cdot s^2$

Se applichiamo uno *shear stress* ad un liquido o ad un sistema semisolido, genereremo un flusso di taglio. Tale flusso può essere immaginato come una serie di piani paralleli che scorrono uno sull’altro (Figura 3), con gli strati più vicini alla superficie dove è applicato lo sforzo che scorrono più velocemente di quelli posizionati al di sotto. La differenza di velocità è proporzionale alla distanza (se si considera il caso più semplice) e la differenza di velocità fra uno strato e l’altro (considerando gli strati di uguale spessore) è costante. Stiamo parlando di quella che è definita come velocità di taglio (*shear rate* o anche gradiente di velocità). Lo *shear rate* è espressa dal simbolo $\dot{\gamma}$

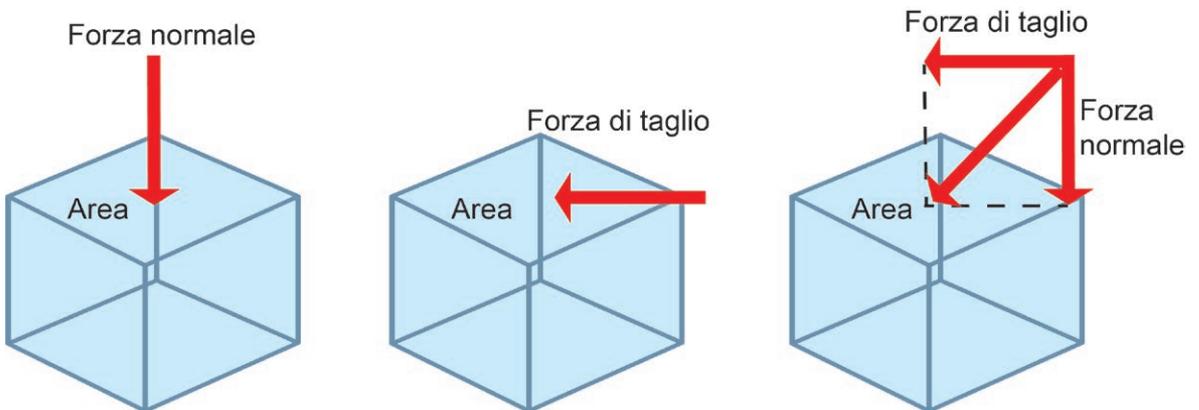


Figura 2 –Differenti tipi di forze che possono agire su un materiale: da destra verso sinistra uno sforzo normale, uno di taglio ed infine uno sforzo derivato da una componente di taglio ed una normale.

(gamma puntato) e l'unità di misura è il s^{-1} . Esso è calcolato come la differenza di velocità (dv) tra due strati di liquido, separati da una distanza dy (distanza ac nella Figura 3b).

Shear rate:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} = \frac{m}{s \cdot m} = \frac{1}{s} \quad (3.4)$$

Consideriamo ora la Figura 3b. Sia l'angolo formato dalla variazione di velocità fra due strati di fluido $\delta\theta$. La tangente di dq non è altro che il rapporto fra δx e δy ; ma se l'angolo è molto piccolo allora si può ragionevolmente scrivere che $\tan\delta\theta = \delta\theta$ e quindi, $\delta\theta = \delta x / \delta y$.

Siccome la variazione angolare dipende non solo dalla velocità ma anche dal tempo, possiamo scrivere:

$$\delta\theta = \frac{\delta v \times \delta t}{\delta y} \quad (3.5)$$

A questo punto dobbiamo correlare lo *shear rate* e lo *shear stress* considerando che lo *shear rate* può essere definito come:

$$\dot{\gamma} = \lim \frac{\delta\theta}{\delta t} \quad (3.6)$$

Sostituendo dq come sopra definito, avremo:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} \quad (3.7)$$

Lo *shear rate* è il rapporto fra la variazione della velocità e la distanza fra i due strati presi in considerazione.

Sir Isaac Newton osservò che al crescere dello *shear stress*, incrementando la forza applicata, cresceva anche lo *shear rate* e quindi che $\tau \propto \dot{\gamma}$. Se rimuoviamo la proporzionalità fra τ e $\dot{\gamma}$ e introduciamo una costante, avremo il coefficiente di viscosità η :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{Pa}{1/s} = Pa \cdot s \quad (3.8).$$

Abbiamo visto che lo *shear strain* è definito come rapporto fra spostamento del fluido del piano superiore rispetto al piano inferiore nella Figura 2 e quindi γ è adimensionale. La *shear rate* $\dot{\gamma}$ deriva da γ :

$$\frac{\Delta\gamma}{\Delta t} = \frac{(\gamma_1 - \gamma_0)}{(t_1 - t_0)} \quad (3.9)$$

Se utilizziamo la notazione per parametri infinitesimi possiamo scrivere:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma} \quad (3.10).$$

Lo *shear rate* può essere quindi definito come una deformazione infinitesima ($d\gamma$) che avviene in un periodo di tempo infinitesimo (dt). In altre parole, il 'cambiamento nel tempo della deformazione'. Matematicamente, è la derivata di γ rispetto al tempo.

3.2 Viscosità e viscoelasticità

Se consideriamo i fluidi in movimento, le molecole che li compongono hanno dei moti relativi le une con le altre e questo processo è sempre combinato con una forza di frizione interna. Quindi, tutti i fluidi che esprimono resistenza allo spostamento, esibiscono l'effetto della viscosità¹ (Figura 3a). A volte si utilizza il termine viscosità dinamica per η ma qui, in accordo con la maggior parte degli autori internazionali, si preferisce utilizzare il termine viscosità o viscosità di taglio (*shear viscosity*) al fine di evitare confusione. Si definisce viscosità cinematica (ν) il rapporto fra la viscosità e la densità del fluido. Le

1 Il termine viscosità fu definito per la prima volta da Sir Isaac Newton nel *Principia* del 1687; il termine fu introdotto nelle scienze geologiche circa 130 anni fa nel 1891 da Roberts-Austen e Rüscher che per la prima volta cercarono di misurare l'entalpia di fusione di un materiale; nel 1893 negli Stati Uniti la variazione della temperatura di fusione in dipendenza della pressione fu studiata da Barus; Becker (1897) ebbe un approccio più diretto e cercò di misurare la viscosità delle lave da osservazioni dirette e Doelter (1902) la misurò. Nel 1905 Josiah Willard Gibbs e Andrew Carnegie crearono il Geophysical Laboratory of the Carnegie Institution of Washington. Più recentemente Bottinga e Weill (1970, 1972), in Germania iniziarono a misurare le proprietà fisiche dei magmi come la densità e la viscosità.

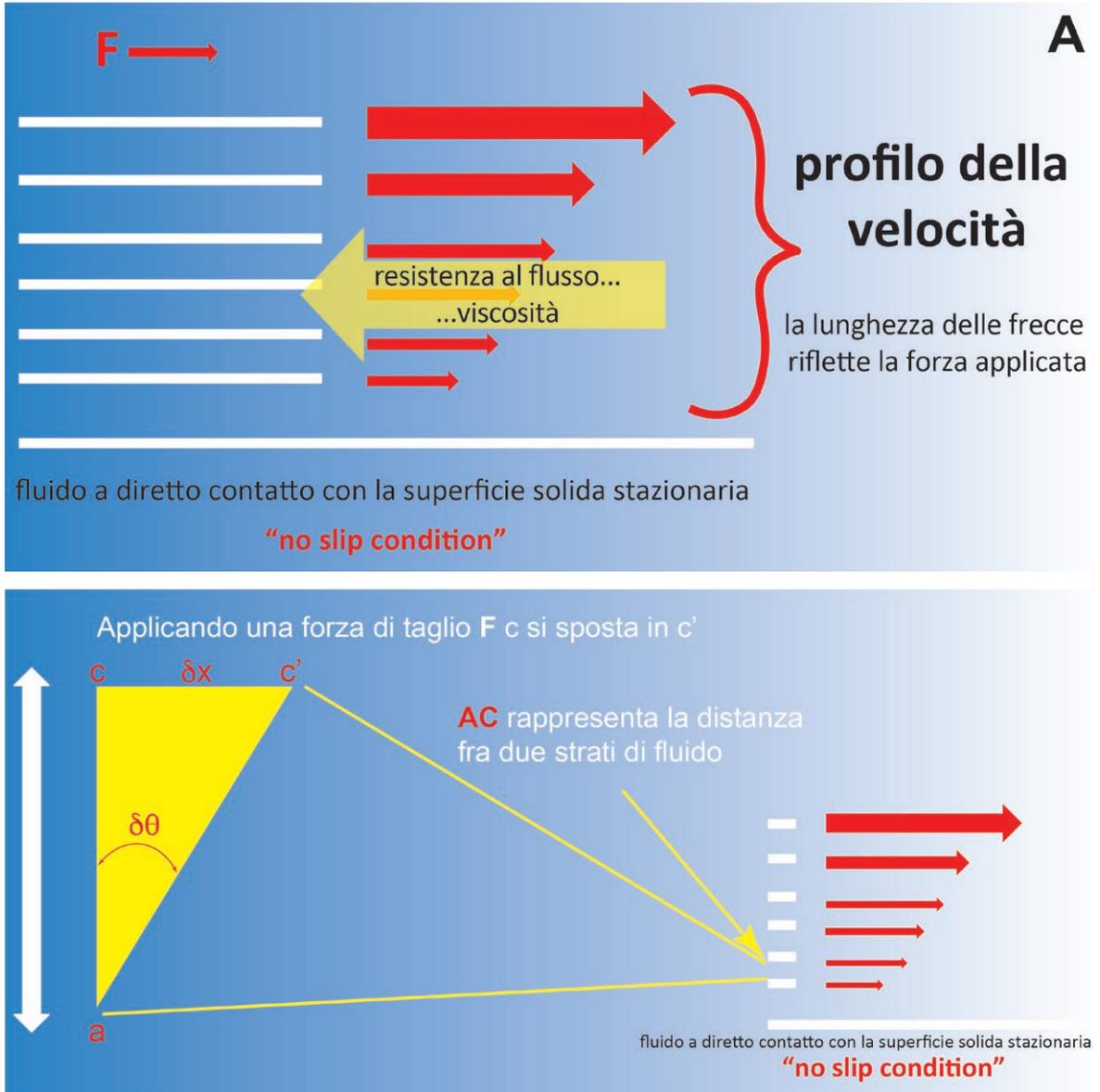


Figura 3 – Profili di velocità in dipendenza della forza applicata per fluidi viscosi (si rimanda al testo per i dettagli).

sue dimensioni sono il quadrato di una lunghezza diviso per un tempo ($m^2 s^{-1}$) e quindi si tratta di una grandezza puramente cinematica. Infatti:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} = \frac{Kg \cdot m \cdot s \cdot m^3}{s^2 \cdot m^2 \cdot Kg} = \frac{m^2}{s} \quad (3.11)$$

Per fare un esempio di conversione da viscosità cinematica a viscosità di taglio prendiamo un

liquido con viscosità cinematica $\nu = 50 \text{ mm}^2/s = 50 \cdot 10^{-6} m^2/s$, e densità $\rho = 1,0 \text{ g/cm}^3 = 1000 \text{ kg/m}^3$. Dall'equazione 3.11 possiamo derivare la viscosità di taglio $\eta = \nu \cdot \rho = 50 \cdot 10^{-6} \cdot 1000 (m^2/s) \cdot (kg/m^3) = 50 \cdot 10^{-3} \text{ kg/(s} \cdot m) = 50 \text{ mPas}$. In letteratura per liquidi con bassa viscosità si può trovare, come unità di misura, il mPas (milli-pascal-secondo 1 mPas corrisponde a 10^{-3} Pa s). Per flui-

di molto viscosi possiamo trovare come unità di misura il kPas o multipli (chilo-pascal-secondo e 1 kPas = 1000 Pas). L'inverso della viscosità è la fluidità ζ , termine oggi poco usato. In Tabella 2 sono riportati i valori di viscosità di alcuni materiali comuni.

In passato si usava anche il poise (1 P = 0,1 Pas) in onore di Jean L. M. Poiseuille un medico e fisico (1799-1869). Andando a ritroso nel tempo, lo St (Stokes) in onore del matematico e fisico Geroge G. Stokes (1819-1903; 1 St = 1 cm²/s = 10⁻⁴ cm²/s).

Se consideriamo fluidi viscosi ideali, a temperatura costante, il rapporto tra *shear stress* e *shear rate* risulta essere costante e seguono la legge di Newton: $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$ (equazione 3.8). Esempi di liquidi viscosi ideali possono essere l'acqua, i solventi, olii minerali, olii siliconici. Il loro comportamento durante il flusso viene mostrato graficamente in curve di flusso e curve di viscosità. Le curve di flusso mostrano la variazione dello *shear stress* al variare dello *shear rate* mentre le curve di vi-

scosità sono derivate dalle curve di flusso (Figura 4). La viscosità è di solito rappresentata sulle ordinate mentre sulle ascisse, come per le curve di flusso, è rappresentato lo *shear rate*.

Generalmente la pendenza in ogni punto sulla curva di flusso può essere calcolata come y/x ed il risultato di questo calcolo è il valore della viscosità essendo $\eta = \tau / \dot{\gamma}$.

La curva della viscosità $\eta(\dot{\gamma})$ può essere calcolata punto per punto dalla curva $\tau(\dot{\gamma})$ e di conseguenza ad una pendenza più grande corrisponderà una curva di viscosità posizionata ad un livello più alto (Figura 4). Ne deriva che per fluidi Newtoniani o ideali il valore della viscosità è indipendente dal grado e dalla durata della forza applicata.

Il modo più semplice per illustrare il comportamento dei fluidi ideali è far riferimento al modello meccanico del 'dissipatore viscoso' (*dashpot model*, Figura 5). Sottoposto ad una forza costante, il pistone si muove continuamente per tutto il tempo per cui la forza è applicata.

Tabella 2 – Valori di viscosità per diversi materiali a T=20°C quando non diversamente specificato (da Mezner 2014).

| Materiali | Viscosità η (mPas) |
|---|--|
| gas/aria | 0,01-0,02/0,018 |
| acqua a 0/+10/+20/+30/+40/+50/ +60/ +70/+80/+90/100 °C | 1,79/1,31/1,00/0,798/0,653/0,547/ 0,467/0,404/0,354/0,315/0,282 |
| mercurio | 1,55 |
| plasma +20 / 37 °C | 1,7/1,2 |
| vino/succhi di frutta (non diluiti) | 2/5 |
| latte | 2 |
| oli | 10 |
| acido solforico | 25 |
| soluzione zuccherina al 60% | 57 |
| oli di motore | 50-1000 |
| olio d'oliva | ~100 |
| miele | ~10 Pas |
| silicone | 10-100 kPas |
| bitume a: +80/ +60/ +40/+20/ 0 °C | 200 Pas/ 1 kPas / 0,5 MPas/ 1MPas quasi come un solido viscoelastico |

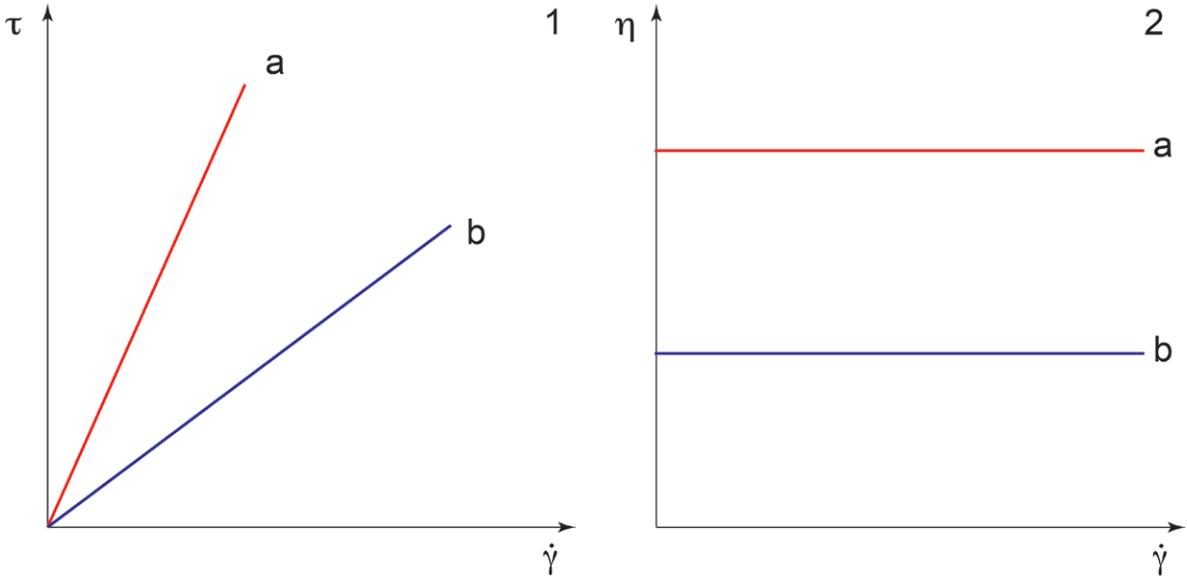


Figure 4 – Curve di flusso (1) e di viscosità (2) per fluidi viscosi ideali.

Il carico che viene applicato al pistone determina lo scorrimento del liquido (ritardato rispetto all'applicazione del carico) e la velocità di scorrimento è proporzionale alla forza applicata.

Il fattore di proporzionalità corrisponde alla frizione esercitata dal contenitore e quindi dalla resistenza del fluido allo scorrere ossia, la viscosità. Se il carico applicato viene rimosso, il pistone si ferma non ritorna nella posizione originale. Possiamo trarre le seguenti conclusioni: sotto un carico costante il fluido ha velo-

cià costante e quindi un tasso di deformazione costante e la deformazione rimane anche dopo che il carico viene rimosso, permanentemente. Dopo un ciclo di carico, un fluido viscoso ideale rimane deformato e non mostra alcuna proprietà elastica. Il processo è irreversibile. Consideriamo quanto detto sopra e la legge di Newton. Possiamo scrivere:

$$F = C_N \cdot v (= C_N \cdot \dot{s}) \quad (3.12)$$

Dove F è la forza applicata, C_N è una costante del dissipatore (*dashpot*) con l'indice N che si riferisce a Newton (infatti parliamo di $Ns/m=kg/s$); la velocità del pistone è v (m/s) ed il simbolo \dot{s} si riferisce alla derivata temporale di deflessione del pistone. In sostanza F corrisponde a τ mentre la costante C_N è la η e v (o \dot{s}) è lo *shear rate* $\dot{\gamma}$.

Per i liquidi ideali l'energia di deformazione viene completamente usata e può essere immaginata come un lavoro di deformazione. Una parte di questa energia può essere trasformata in calore: una parte che può essere trasferito al liquido mentre un'altra parte può riscaldare l'ambiente circostante. Alla fine, in ogni caso, tutta l'energia

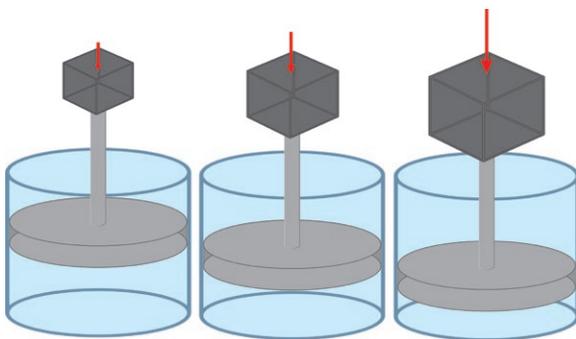


Figura 5 – Dissipatore viscoso (*dashpot model*) per illustrare il comportamento dei fluidi ideali (vedi testo per dettagli).

sarà consumata dal flusso e non sarà più disponibile. Sappiamo che la deformazione del liquido implica che ci sia un moto relativo fra le molecole del liquido stesso. Questi moti relativi possono causare quello che viene definito riscaldamento per frizione (*frictional heating*) chiamato anche *viscous heating*.

La maggior parte dei materiali reali hanno in realtà un comportamento intermedio tra quello di un fluido viscoso ideale ed un solido puramente elastico. Questo comportamento è dipendente dal tempo. In questi casi, la deformazione avrà una componente elastica ed una viscosa. Nel caso in cui esista una proporzionalità fra carico e deformazione possiamo affermare che siamo in presenza di un regime *viscoelastico* (vedi sotto per il comportamento dei materiali viscoelastici). In questi casi, il comportamento del materiale può essere descritto al meglio combinando le leggi di Newton che abbiamo visto sopra e la legge di Hooke (Robert Hooke 1635-703) che si applica per deformazioni elastiche ideali:

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (3.13)$$

Se si è in presenza di un materiale puramente elastico, il grafico τ vs γ mostrerà una linea retta che parte dall'origine degli assi con pendenza costante. G è il modulo di taglio (*shear modulus*) che da informazioni sulla rigidità del materiale in esame (in passato lo *shear modulus* era chiama-

to anche 'modulo di rigidità' o *rigidity modulus* $\rightarrow G = \tau/\gamma$ in Pa $1\text{Pa} = 1\text{N}/\text{m}^2$). Il modulo di elasticità (E) o modulo di Young è legato allo shear modulus dalla seguente relazione:

$$E = 2 \cdot G(1 + \mu) \quad (3.14)$$

Dove m è il coefficiente di Poisson ossia il valore del rapporto fra deformazione laterale (trasversale) e deformazione assiale (per ulteriori dettagli si rimanda a Mezner 2014). I valori del modulo elastico (E) sono determinati in un intervallo elastico-lineare con piccole deformazioni. Qui, entra in gioco quello che viene definito deformazione tensile σ (Pa) ed il diagramma σ vs ϵ (allungamento) mostra una pendenza costante ($E = \sigma/\epsilon$). Il modello della molla è di solito usato per illustrare il comportamento dei sistemi elastici ideali (Figura 6).

Sottoposta ad una forza costante, la molla mostra immediatamente una deformazione che rimane costante se la forza applicata rimane costante. Se la forza varia la risposta della molla è immediata e si tradurrà in un allungamento se la forza aumenta o in un accorciamento se la forza diminuisce. La deflessione della molla è proporzionale alla forza applicata e quindi alla costante di elasticità del materiale in esame. Se il carico applicato viene rimosso, la molla ritornerà immediatamente (o elasticamente) allo stato iniziale (Figura 6b). L'energia di deformazione che

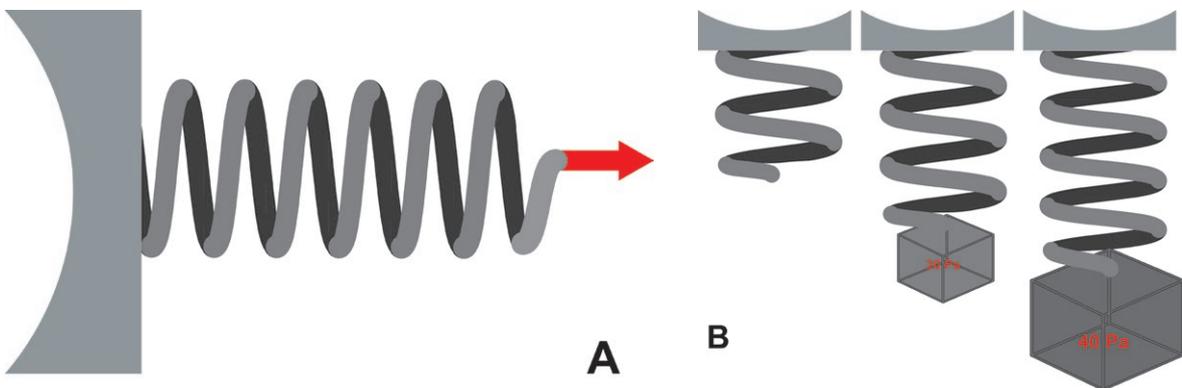


Figura 6 – Modello della molla per illustrare il comportamento dei sistemi elastici ideali.

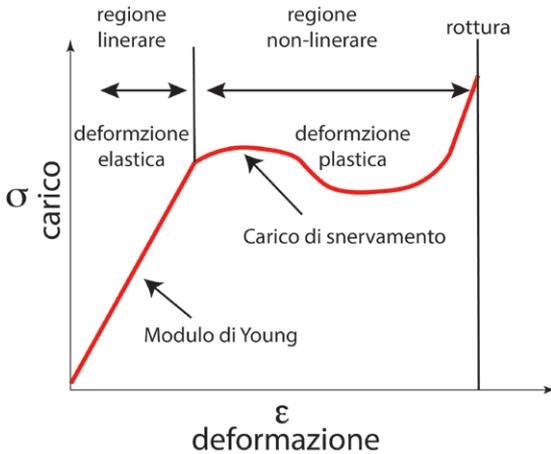


Figura 7 – Comportamento elastico e relativa variazione della deformazione in base al carico (i dettagli sono riportati nel testo).

agisce su un corpo elastico ideale, cui viene applicata una forza, sarà immagazzinata nel corpo e quando il carico viene rimosso, l'energia sarà recuperata totalmente, facendo sì che il corpo ritorni nella condizione iniziale. Stiamo assistendo ad un processo completamente reversibile. Oltre un certo valore di carico applicato (*yield point* o 'carico di snervamento') la risposta del materiale elastico tende alla non linearità e, se si eccede, il materiale può rompersi. Il valore di rottura, è definito *ultimate strength* (o *failure*; Figura 7).

Abbiamo detto sopra che la maggior parte dei materiali ha un comportamento viscoelastico e cioè mostrano simultaneamente comportamenti

elastico e viscoso. La parte viscosa fa riferimento alla legge di Newton mentre la parte elastica alla legge di Hooke. Questi materiali mostrano una dipendenza dal tempo, una risposta allo *stress* o *strain* ritardata sia nel caso in cui venga applicato che rimosso. Il modello cui si fa riferimento per illustrare il comportamento dei liquidi viscoelastici è quello di James C. Maxwell (1831-1879) ed è una combinazione del modello elastico e del dissipatore viscoso (Figure 8 e 9).

Il comportamento dei fluidi viscoelastici è rappresentato dai 4 elementi di Figura 9. L'elemento 1 all'inizio, senza che ci sia l'azione di alcuna forza, non mostra alcuna deformazione. Appena una forza costante viene applicata, solo la molla mostra una deformazione immediata e proporzionale proprio alla forza applicata (elemento 2).

Il pistone del dissipatore, invece, inizia a muoversi dopo un certo tempo e continua a farlo fino a che la forza agisce; dopo un certo tempo, sia la molla che il pistone mostrano una deformazione (elemento 3). Tale deformazione dipende sia dal carico che dal tempo in cui il carico viene applicato. Appena si annulla la forza, la molla immediatamente ritorna nel suo punto di partenza mentre il pistone rimane in posizione (elemento 4).

Al fine di analizzare il comportamento appena descritto (*Maxwell*) utilizziamo la seguente equazione differenziale indicando con v ed e rispettivamente la parte viscosa e la parte elastica.

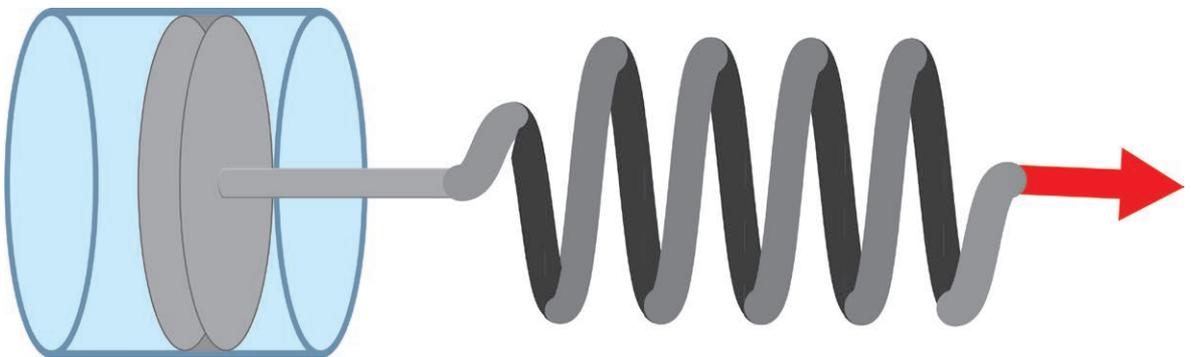


Figura 8 – Modello di Maxwell del dissipatore e della molla.

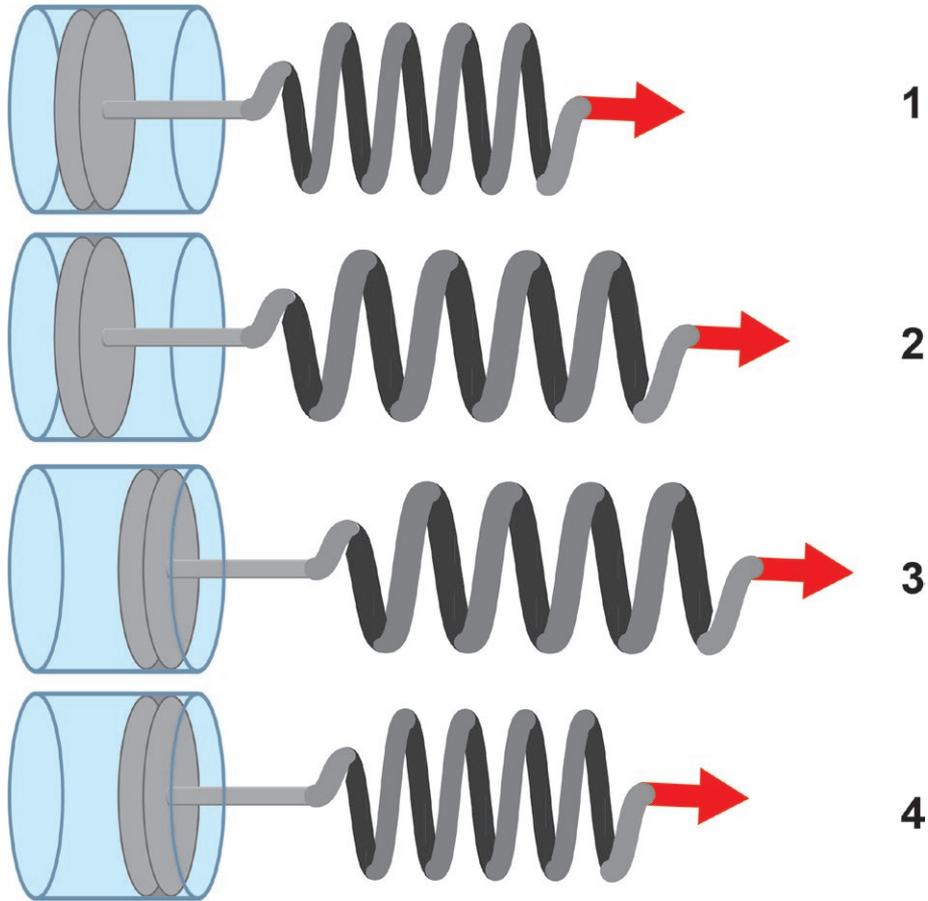


Figura 9 – Modello (dissipatore elastico) di Maxwell per il rilassamento di materiali viscoelastici.

La deformazione totale è la somma delle deformazioni individuali ossia:

$$\gamma = \gamma_v + \gamma_e \quad (3.15)$$

Essendo $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$, questo ragionamento è valido sia per lo *shear rate* che per lo *shear stress*: $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_v + \dot{\gamma}_e$ e $\tau = \tau_v + \tau_e$. La legge di Newton si applica all'elemento viscoso: $\eta = \tau_v / \dot{\gamma}_v$ o $\dot{\gamma}_v = \tau_v / \eta$, mentre per quanto riguarda l'elemento elastico applichiamo la legge di Hooke: $G = \tau_e / \gamma_e$ o $\gamma_e = \tau_e / G$ e $\dot{\gamma}_e = \dot{\tau}_e / G$, con la variazione dello *shear stress* nel tempo ossia $\dot{\tau} = \frac{d\tau}{dt}$ (Pas) la derivata rispetto al tempo di τ . La somma degli *shear rates* è espressa dall'equazione differenziale di Maxwell:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_v + \dot{\gamma}_e = \frac{\tau_v}{\eta} + \frac{\dot{\tau}_e}{G} = \frac{\tau}{\eta} + \frac{\dot{\tau}}{G} \quad (3.16)$$

3.3 Viscosità: composizione e temperatura

La composizione (che controlla il grado di polimerizzazione del sistema; vedi cap. 2) e la temperatura sono i due fattori principali che determinano le variazioni di viscosità. In generale possiamo affermare che più polimerizzato è un fuso (quindi più alta è la quantità di SiO_2 che implica un $\text{NBO}/\text{T} \rightarrow 0$) più grande sarà la sua viscosità. Più depolimerizzato è un sistema (valori relativamente alti di NBO/T), minore sarà la sua resistenza a fluire. Tuttavia, per qualsiasi composizione vale la relazione che le alte temperature riducono la viscosità come effetto della

più grande energia cinetica degli atomi e quindi una maggiore mobilità ionica. La Figura 10 mostra la drastica dipendenza della temperatura per diverse composizioni magmatiche. Ad esempio, a 1300 °C c'è una differenza di ~ 10³ Pas fra un basalto ed una andesite. Queste differenze risultano ancora più marcate se si considerano composizioni tipo riolitiche che, a differenza dei basalti, sono molto più polimerizzati e con contenuti in SiO₂ intorno al 75% in peso. Infatti, se ad esempio prendiamo in considerazione un basalto ed una riolite alla temperatura di 1200 °C possiamo avere differenze di 5 ordini di grandezza (Tabella 3). La temperatura ha quindi un enorme effetto sulla viscosità che ne è funzione esponenziale.

Riassumendo, un aumento della temperatura comporta una diminuzione della viscosità sia in sistemi silicatici che non. Negli studi iniziali sulla variazione della viscosità in dipendenza della temperatura, si cercava di riprodurre i dati sperimentali utilizzando la semplice legge di Arrhenius nella forma:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{(\Delta H/\eta/RT)} \quad (3.17)$$

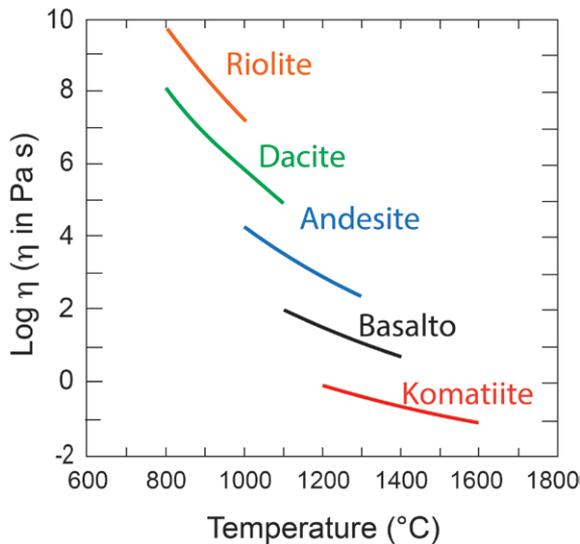


Figura 10 – Viscosità di fusi silicatici (in assenza di bolle, cristalli e volatili) per intervalli composizionali da riolite a komatiite.

Dove η è la viscosità, η_0 è il fattore pre-esponenziale, ΔH è l'entalpia di attivazione, R la costante dei gas e T la temperatura assoluta. ΔH è funzione del contenuto in SiO₂. Ad esempio, i valori di ΔH diminuiscono rapidamente da 600 kJ/mol per sistemi SiO₂ quasi puri a valori prossimi a 200 kJ/mol se il sistema ha un contenuto in Na₂O ≥ 15 mol%. Lo stesso ragionamento vale per sistemi alcalini ed alcalino terrosi (Bockris et al. 1955). Tali relazioni sono consistenti con la rottura dei legami Si–O–Si che sono fondamentali nel controllo strutturale dei flussi viscosi ad alta temperatura. Per una trattazione più dettagliata dei sistemi allumosilicati e alcalini e naturali si rimanda a Mysen and Richet, (2019). Ad esempio, l'entalpia di attivazione di flussi viscosi ad alte temperature di sistemi meta-allumosilicati (SiO₂-NaAlO₂) è funzione negativa del rapporto Al/(Al+Si) del fuso e quindi DH mostra una decrescita monotona al crescere del rapporto Al/(Al+Si).

Esiste una semplice funzione che lega la viscosità ad altre proprietà di trasporto quali diffusività e conducibilità elettrica. L'equazione

Tabella 3 – Valori di viscosità per diversi sistemi silicatici a diverse temperature.

| Materiale | Viscosità (Pas) | SiO ₂ (peso %) | T (°C) |
|-------------------------|---------------------|---------------------------|--------|
| Kimberlite ¹ | ~0,1-1 | 30-35 | 1.000 |
| Komatiite ² | ~0,1-10 | 40-45 | 1.400 |
| Basalto | ~10-10 ² | 45-52 | 1.200 |
| Andesite | ~4-10 ³ | 58-62 | 1.200 |
| Riolite 1 | ~10 ⁵ | 73-77 | 1.200 |
| Riolite 2 | ~10 ⁸ | 73-77 | 800 |

¹ Il nome deriva dalla città di Kimberley (Sud Africa) nota per le miniere di diamanti. Rocca magmatica ultrabasica, in petrografia viene classificata come una peridotite composta essenzialmente, da olivina, o peridoto. Serpentino, pirosseno, granato e mica (biotite), completano la paragenesi di questa roccia.

² La komatiite è una roccia magmatica ultrafemica, di origine mantellica con considerevoli quantità di magnesio e relativamente basse quantità di alcali.

Nernst-Einstein (Nernst 1888, Einstein 1906) può essere utilizzata per mettere in relazione la conduttività elettrica di un componente l_i e la diffusività D_i :

$$\lambda_i = \frac{F^2 Z_i D_i}{kT} \quad (3.18)$$

dove F è la costante di Faraday, Z_i è la carica elettrica del componente i e k è la costante di Boltzmann.

La diffusività può essere messa in relazione con la viscosità tramite l'equazione di Stokes-Einstein (Einstein 1906):

$$\eta = \frac{kT}{6\pi r_i D_i} \quad (3.19)$$

Dove r_i è il raggio della particella che si muove. In termini pratici è molto conveniente far riferimento all'equazione di Eyring (1935 a e b) che trova la sua utilità nel mettere in relazione la diffusività di O e Si nei sistemi silicatici:

$$\eta = \frac{kT}{\alpha_i D_i} \quad (3.20)$$

Dove a_i è la cosiddetta *jump distance*. Nella Figura 11, a_i è due volte quella dell'O²⁻ (2,8 Å) per composizioni quali NaAlSi₂O₆ e CaMgSi₂O₆, quindi, si può sostenere che il movimento dell'ossigeno è parte integrante del flusso viscoso.

L'energia di attivazione per un flusso viscoso è molto più bassa per un sistema fluido che per un sistema molto viscoso nelle prossimità della zona di transizione liquido/solido (vedi più avanti la transizione vetrosa T_g). In questa regione, si ha un comportamento strettamente non-Arrheniano con una variazione continua di ΔH . Per questo, si preferisce modificare l'equazione 3.17 sostituendo a ΔH , l'energia di attivazione del flusso viscoso (E_a). In questo modo la modellizzazione dei dati sperimentali mostra un buon andamento.

Riprendiamo la 3.17 e riscriviamola inserendo E_a :

$$\log_{10}\eta = \log_{10}\eta_0 + 2 \cdot 303 \frac{E_a}{RT} \quad (3.21)$$

Questa espressione fu derivata da diversi scienziati e risulta essere la forma più semplice

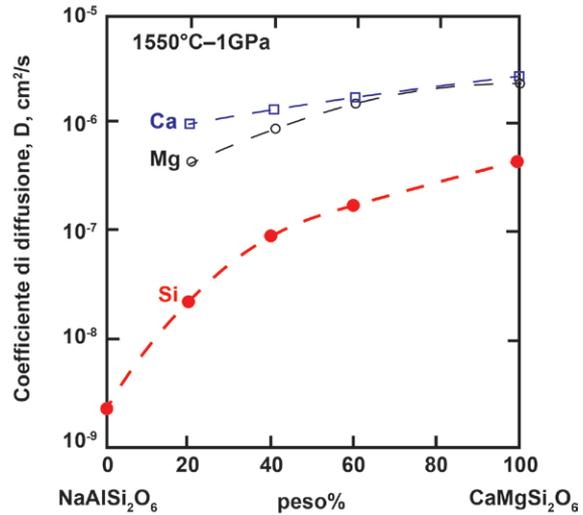


Figura 11 – Coefficienti di diffusione per Ca, Mg e Si in funzione della composizione del fuso fra NaAlSi₂O₆ – CaMgSi₂O₆ a 1550 °C e 1GPa di pressione (Shimizu and Kushiro 1991).

e sempre valida per ristretti intervalli di temperatura che mostrano una dipendenza lineare del logaritmo della viscosità sull'inverso della temperatura (comportamento Arrheniano). Abbiamo già specificato che i fusi silicatici esibiscono un comportamento non-Arrheniano ed il grado di curvatura della relazione viscosità-temperatura varia al variare della chimica del sistema (Richet 1984). Il grado di curvatura può essere visualizzato se alla 3.21 si aggiunge un parametro T_0 :

$$\log_{10}\eta = \log_{10}\eta_0 + 2 \cdot 303 \frac{E_a}{R(T-T_0)} \quad (3.22)$$

Generalmente questa espressione è sostituita con la più semplice ed empirica equazione di Fulcher o TVF (Tammann-Vogel-Fulcher; Vogel 1921, Fulcher 1925, Tammann and Hesse 1926) che prende in considerazione la variazione di E_a e sostituisce ΔH_f con un non ben definito parametro B come indicato nella seguente equazione:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{B/(T-T_0)} \quad (3.23)$$

Più comunemente la 3.23 viene scritta in termini logaritmici:

$$\log_{10}\eta = -A + \frac{B \times 10^3}{T - T_0} \quad (3.24)$$

Dove la costante A rimpiazza il fattore pre-esponenziale η_0 e T_0 è un valore costante molto più basso della T_g (vedi sotto). Questa espressione dà buoni risultati quando si tenta di riprodurre dati di viscosità sperimentali ma va utilizzata con precauzione per temperature intorno al limite inferiore della transizione vetrosa dove ΔH_g è costante.

Nel 1972 Shaw sviluppò un modello per cui la viscosità poteva essere calcolata dalla composizione chimica del liquido silicatico. Questo modello assume che la viscosità segua la legge di Arrhenius nella forma:

$$\eta = A \cdot e^{(E_a/RT)} \quad (3.25)$$

Anche se molti fusi deviano in modo sostanziale dal comportamento Arrheniano, questo approccio ha avuto molti consensi. Senza sviluppare tutte le argomentazioni proposte da Shaw, riportiamo solo l'equazione finale che consente facilmente di calcolare la viscosità dalla composizione chimica e previo facile calcolo delle moli, frazioni molari, e utilizzando i valori proposti da Shaw per l'energia di attivazione molare (\dot{S}_i):

$$2.303 \log \eta = s \cdot \frac{10^4}{T} - 1.5 \cdot s - 6.4 \quad (3.26)$$

Dove $s = \sum X_i (\dot{S}_i X_{SiO_2}) \div (1 - X_{SiO_2})$ (i valori di \dot{S}_i sono tabulati nella Tabella 4 insieme ad un esempio di calcolo).

L'approccio utilizzato da Shaw è stato ripreso in due lavori del 1996 da Hess and Dingwell e da Baker che lo hanno testato su rioliti idrate ed i relativi dati sperimentali, tenendo conto del

comportamento non-Arrheniano della temperatura sulla viscosità. In entrambi i casi, la pressione non viene presa in considerazione per la sua scarsa influenza (vedi sotto).

Ad oggi, vi sono diversi modelli sia dedicati a composizioni specifiche che generali e che consentono di calcolare la viscosità di un ampio spettro composizionale². Il modello di Shaw, come anche la maggior parte degli altri modelli per sistemi naturali, contiene l'effetto dei volatili ed in particolare quello dell'acqua, che risulta essere, come sappiamo, la fase più abbondante nella maggior parte dei magmi. Sostanzialmente, l'effetto dell'acqua (come si è visto in dettaglio nel par. 2.5 dedicato alla solubilità dei volatili nei sistemi magmatici) è quello di depolimerizzare il sistema e quindi di andare letteralmente a rompere i legami BO (vedi cap. 2). Il risultato è una viscosità minore rispetto ad un sistema privo di volatili.

3.4 La temperatura di transizione vetrosa (T_g)

La transizione vetrosa (più comunemente chiamata T_g) è una sorta di barriera cinetica che separa lo stato metastabile (vetroso) dallo stato liquido. La T_g è un fenomeno di non equilibrio nel senso che dipende dal tasso di variazione della temperatura e quindi varia al variare del tasso di raffreddamento (Richet and Bottinga 1995). È importante puntualizzare che le proprietà dei vetri non solo sono dipendenti dalla temperatura ma hanno una sorta di memoria ossia riflettono i processi di produzione cui sono stati sottoposti.

Il diagramma nella Figura 12 mostra una serie di curve di materiali che mostrano la variazione della loro capacità termica in funzione della temperatura. La capacità termica è l'ammontare di energia necessaria per innalzare la temperatura di un sistema di 1 grado (per moli o per grammi, in dipendenza di come lo si definisce). I diversi sistemi nella Figura 12 mostrano tutti

2 A tal proposito il materiale online offre diversi fogli di calcolo con una parte dei modelli disponibili per i liquidi silicatici (vedi materiale supplementare online "Cap3_modelli di viscosità" al seguente link: <<https://doi.org/10.36253/979-12-215-0247-3>>), ma anche per sistemi multicomponenti (vedi par. 3.7).

Tabella 4 – Esempio di un foglio di calcolo per la determinazione della viscosità tramite il modello di Shaw (1972).

| | | input data | | | T °C = 1200 | | |
|--------------------------------|--------|------------|------------------------------|------------------------------|-------------|-------------------------|--|
| Oxide | Wt. % | Mol. Wt. | Y _i Mol. Prop. | X _i Mol. Frac. | \dot{S}_i | $\dot{S}_i * X_{SiO_2}$ | X _i ($\dot{S}_i * X_{SiO_2}$) |
| SiO ₂ | 48,00 | 60,09 | 0,799 | 0,461 | | | |
| TiO ₂ | 2,03 | 79,88 | 0,025 | 0,015 | 4,5 | 2,08 | 0,03 |
| Al ₂ O ₃ | 15,40 | 101,96 | 0,302 | 0,174 | 6,7 | 3,09 | 0,54 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,72 | 159,70 | 0,034 | 0,020 | 3,4 | 1,57 | 0,03 |
| FeO | 7,77 | 71,85 | 0,110 | 0,063 | 3,4 | 1,57 | 0,10 |
| MnO | 0,12 | 70,94 | 0,002 | 0,001 | 3,4 | 1,57 | 0,00 |
| MgO | 8,50 | 40,31 | 0,211 | 0,122 | 3,4 | 1,57 | 0,19 |
| CaO | 9,60 | 56,08 | 0,171 | 0,099 | 4,5 | 2,08 | 0,21 |
| Na ₂ O | 3,01 | 61,98 | 0,049 | 0,028 | 2,8 | 1,29 | 0,04 |
| K ₂ O | 2,50 | 94,20 | 0,027 | 0,015 | 2,8 | 1,29 | 0,02 |
| P ₂ O ₅ | 0,23 | 141,94 | 0,002 | 0,001 | | | |
| H ₂ O | 0,02 | 18,02 | 0,001 | 0,001 | 2,0 | 0,92 | 0,00 |
| Total | 99,9 | | 1,73 | 1,00 | | | 1,15 |
| Units | g/100g | g/mol | mol/100g | mol/1 mol | | | |

$$\text{Mean slope (s)} = \sum X_i (\dot{S}_i * X_{SiO_2}) / (1 - X_{SiO_2}) = 2,14$$

$$\ln \eta = 4,93 \text{ slope} * (10^4 / T_K) - 1,50 * \text{slope} - 6,40 = 4,93$$

$$\eta = \mathbf{1,38E+01} \quad \mathbf{Pa s}$$

$$\log \eta = \mathbf{1,14} \quad \mathbf{Pa s}$$

Si veda il materiale online “Cap3_modelli di viscosità” al seguente link: <<https://doi.org/10.36253/979-12-215-0247-3>>. Nello stesso foglio di calcolo (“Cap_3 Shaw model 1972.xlsx”) e sotto il modello di Shaw (1972) sono anche riportati i modelli di Baker (1998; valido solo per composizioni granitico/riolitiche fra 700 e 900 °C) ed il modello di Hess e Dingwell (1996; per composizioni leucogranitiche).

un andamento simile nel senso che la capacità termica della parte sinistra è sempre minore rispetto a quella della parte destra. È evidente che abbiamo due regimi di capacità termica una più alta ed una più bassa. Ma cosa significa? Stiamo visualizzando quella che può essere definita come l'espressione entalpica della transizione vetrosa, ossia, l'effetto della capacità termica nel passare la T_g . Nella parte sinistra della Figura 12 osserviamo valori di C_p propri del vetro mentre nella parte destra abbiamo valori di C_p propri dei liquidi. Fra questi due opposti osserviamo una discontinuità, una transizione, appunto, attraver-

so la T_g . Siamo in presenza di un fenomeno cinetico e non un equilibrio termodinamico. Spesso, la transizione vetrosa viene identificata col picco della capacità termica in diagrammi quali quello presentato nella Figura 12. Siccome le tecniche utilizzate per la determinazione della T_g sono dettate dai tempi di laboratorio che sono spesso ridotti, si approssima la T_g ad un singolo valore. È una temperatura importante è la temperatura a cui il vetro inizia ad ammorbidirsi quindi, la temperatura dove si può formare del vetro. Di conseguenza, i valori assoluti di T_g che troviamo in letteratura, in riferimento a particolari

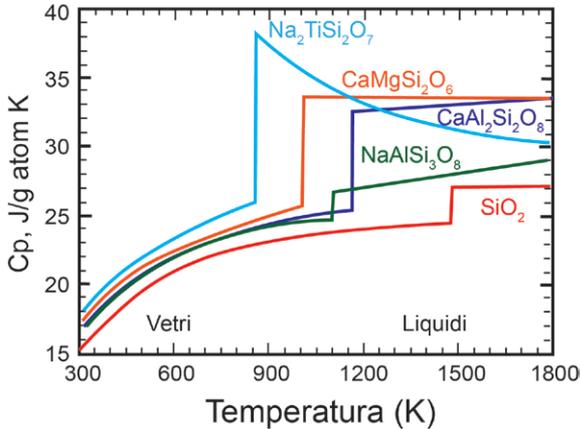


Figura 12 – Capacità termica di alcuni sistemi silicatici indipendenza della temperatura. Ricostruito da dati presentati in Mysen and Richet (2005; 2019).

composizioni, non sono mai un valore singolo a meno che non si sia definito un preciso tempo di misura; sostanzialmente, a meno che non si sia fissato il tempo, non possiamo fissare una singola temperatura.

Un raffreddamento lento farà sì che la temperatura di transizione vetrosa (T_g) sia più bassa rispetto alla T_g derivata da un raffreddamento rapido. Di solito la T_g è definita come la temperatura a cui la viscosità corrisponde al valore di 10^{12} Pas. In pratica, però, la T_g è determinata con protocolli standard di raffreddamento e riscaldamento e questa procedura rende comparabili i risultati ottenuti in diversi laboratori. Di solito, durante il raffreddamento, viene utilizzato un tasso di 2 K/min mentre durante il riscaldamento si passa a 5 K/min (Scholze 1991). Utilizzando questa procedura il valore di temperatura a cui la viscosità corrisponde a $10^{12,3}$ Pa s, definisce la T_g . Andiamo ancor più nel dettaglio. La Figura 13 mostra la variazione di entalpia per differenti stati di un materiale di composizione nota ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) al variare della temperatura. Si ha una variazione di entalpia per il vetro (H_g , rappresentata simbolicamente da due curve rossa ed arancione), per il cristallo (H_c), e per il liquido (H_l). È importante definire la natura della transizione vetrosa vs natura del proces-

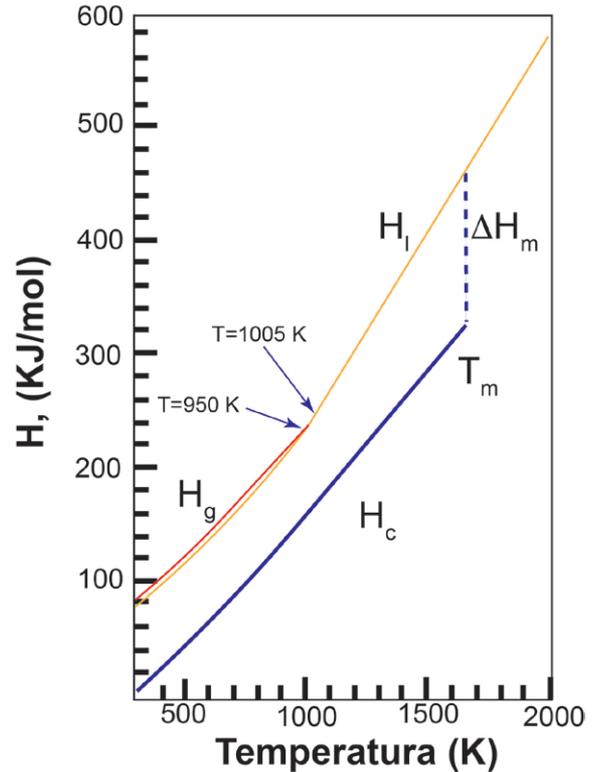


Figura 13 – Entalpia di formazione dei vetri e dei cristalli nel sistema $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. T_m e ΔH_m indicano la temperatura e l'entalpia di fusione mentre H_c , H_g e H_l sono le entalpie del cristallo, del vetro e del liquido rispettivamente (modificato da Mysen and Richet 2005 and 2019).

so di cristallizzazione di una fase. Quando un sistema cristallizza viene rilasciato calore che conosciamo come 'calore latente di cristallizzazione'. In sostanza, il calore viene rilasciato per il fatto che si passa da uno stato liquido ad uno stato cristallino, solido, con un valore più basso di entalpia e quindi un valore più piccolo dell'energia libera di Gibbs. È per ciò che osserviamo una discontinuità netta nella Figura 13 nel passaggio da liquido a solido identificata come ΔH_m . Quello cui si assiste è una transizione di fase di primo ordine che mostra una discontinuità nello stato energetico della fase che rimane anche dopo che la transizione è avvenuta.

La transizione vetrosa, al contrario, non mostra calore latente come si può vedere nella Fi-

gura 13. La curva del liquido (arancione) tocca e passa oltre senza mostrare sorta di discontinuità nella curva del vetro. Non c'è calore latente nella formazione del vetro. Quello che risalta ad un occhio attento è la presenza (come specificato sopra) di più curve nella regione vetro (la rossa e l'arancione).

La presenza di tali curve sta ad indicare che lo stato vetroso prodotto durante il raffreddamento ha proprietà, quali ad esempio la densità o indice di rifrazione che dipendono da come è stato prodotto il vetro. Tali proprietà cambiano al variare del raffreddamento (lento o veloce). Da notare che nella Figura 13 sono mostrate solo due curve del vetro che si forma per differenti tassi di raffreddamento ma, in realtà, abbiamo un infinito numero di curve che possono essere tracciate al di sotto della T_g proprio in dipendenza del tasso di raffreddamento cui il sistema è sottoposto.

La conoscenza della temperatura di transizione vetrosa (T_g) permette, quindi, la determi-

nazione dell'entalpia e/o del volume. Nel caso in cui si abbia un raffreddamento continuo nel tempo questa temperatura è da considerarsi come una variabile che descrive lo stato del vetro. Questa variabile è chiamata 'temperatura fittizia' (T_f). La temperatura fittizia è geometricamente definita come l'intersezione fra la curva del liquido e quella del vetro in un grafico che riporti una proprietà del sistema, quale il volume specifico o l'entalpia o l'indice di rifrazione, etc. e la temperatura. Queste curve mostrano tutte una variazione repentina nella regione della transizione vetrosa (un esempio nella Figura 14). T_f è la temperatura alla quale la proprietà di interesse, quando estrapolata lungo la curva del vetro, interseca la curva del liquido che per definizione è all'equilibrio.

Consideriamo in questo contesto la temperatura fittizia come *proxy* strutturale di un sistema sottoposto ad un certo tasso di raffreddamento. La struttura del vetro è considerata quella del li-

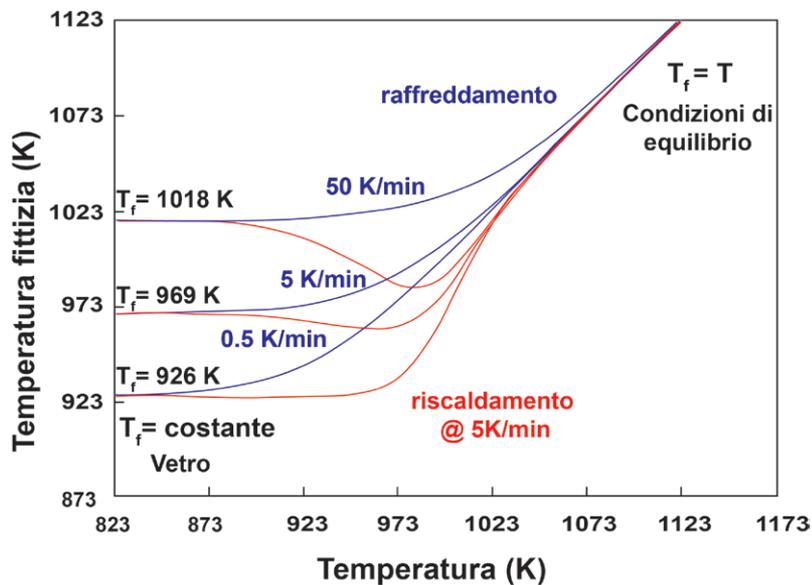


Figura 14a – Evoluzione della temperatura fittizia da condizioni di equilibrio (liquido dove $T_f = T$) a condizioni di disequilibrio (dove $T = \text{costante}$) e viceversa per tassi di raffreddamento di 50, 5 e 0,5 K/min. Il successivo riscaldamento ha un tasso costante di 5 K/min. Si noti la variazione di T_f con tasso di raffreddamento. Dopo il riscaldamento, la traiettoria seguita che dipende dal grado di rilassamento del sistema come evidenziato dall'isteresi fra le curve di riscaldamento e raffreddamento (al crescere del tasso di raffreddamento cresce la curvatura). Ridisegnata da Gottsmann and Dingwell (2002).

quido in equilibrio alla temperatura fittizia. La ragione per cui la temperatura fittizia può variare, dipende essenzialmente dall'osservazione fenomenologica cioè, da come il vetro viene prodotto.

Il concetto della temperatura fittizia T_f o *fictive temperature*, è illustrato nella Figura 14. È dipendente dal tasso di raffreddamento a cui un materiale viene sottoposto. Sappiamo che esiste una differenza di capacità termica fra fuso e vetro e, termodinamicamente, questo è un fattore rilevante che mette in evidenza come un vetro raffreddato rapidamente abbia una T_g più alta rispetto ad un vetro prodotto da un raffreddamento lento. Questo implica che il volume occupato sarà maggiore nel primo caso rispetto al secondo; di conseguenza, se pensiamo a proprietà quali la densità, un volume maggiore corrisponderà ad una densità minore del vetro prodotto dal raffreddamento rapido rispetto a quello da raffreddamento lento. Ne consegue che l'entropia del

vetro prodotto a T_{g2} da raffreddamento veloce sia maggiore rispetto a quello di T_{g1} . I due vetri avranno una struttura che dipende dalla variazione di T ($T_{g2}-T_{g1}$). Un vetro prodotto da raffreddamento veloce avrà una T_f più alta rispetto ad uno prodotto da raffreddamento lento (T_f nelle Figure 14a e 14b).

In sostanza, anche se la trasformazione del vetro avviene in un intervallo di temperatura, è conveniente definire un termine che ci permetta di esprimere la differenza nella storia termica tra il vetro raffreddato velocemente e quello raffreddato lentamente. Sebbene il concetto di temperatura fittizia non sia un metodo completamente soddisfacente per caratterizzare la storia termica dei vetri, fornisce un parametro utile per la discussione dell'effetto dei cambiamenti nella velocità di raffreddamento sulla struttura e sulle proprietà del vetro (Figure 14a e 14b)

Possiamo concludere quanto segue:

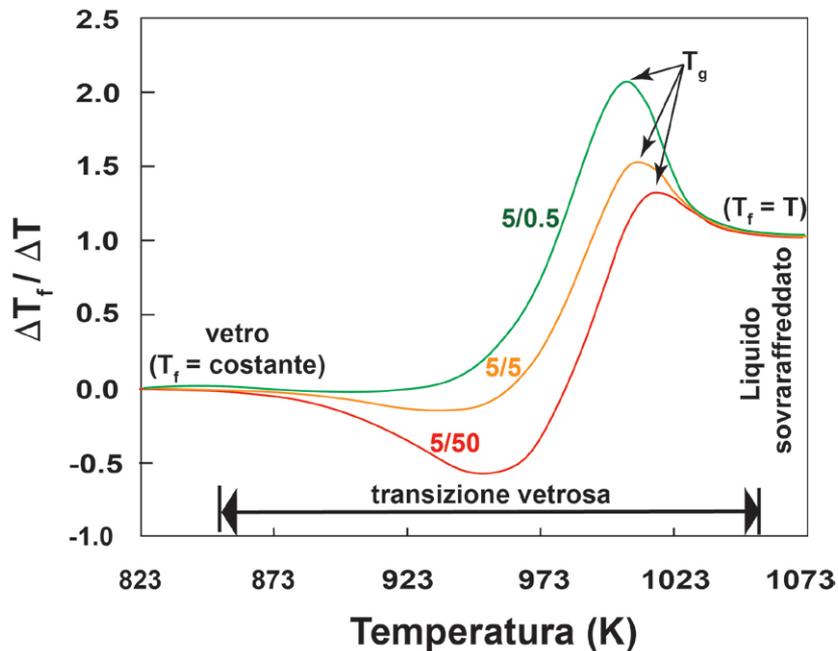


Figura 14b – Curve di riscaldamento derivate dalla Figura 14a sulla base della derivata della temperatura fittizia vs temperatura. I differenti comportamenti delle curve e dei relativi picchi sono dettati dai tassi di raffreddamento cui tali sistemi sono stati sottoposti (vedi Figura 14a). Si noti la collocazione della T_g alla temperatura corrispondente al picco della derivata della T_f rispetto a T come indicato dalle frecce. Ridisegnata da Gottsmann and Dingwell (2002).

- 1) ogni vetro preserva struttura e proprietà che rispecchiano le modalità con cui sono stati prodotti (e.g. il tasso di raffreddamento);
- 2) la T_g è la temperatura (meglio dire l'intorno) di passaggio dallo stato liquido al solido;
- 3) se ci riferiamo a flussi lavici (vitrofirici) tale passaggio corrisponde all'arresto del flusso.

Abbiamo visto che la temperatura della formazione del vetro (e quindi del congelamento della struttura del liquido) può essere approssimata alla temperatura fittizia T_f (Tool and Eichlin 1931). Come mostrato nella Figura 14a, durante il raffreddamento il sistema devia dalle condizioni di equilibrio quando il tempo di rilassamento strutturale (vedi sotto) eccede l'intervallo di tempo Δt ($\tau > \Delta t$) associato ad un decremento di temperatura pari a ΔT : quando questo accade, la temperatura fittizia è costante e 'congelata' a $\tau \gg \Delta t$. La variazione dall'equilibrio dipende dal tasso di raffreddamento applicato ($\Delta T / \Delta t$) (Narayanan 1971, 1988; DeBolt et al. 1976; Scherer 1986).

La curva del riscaldamento (effettuato dopo il raffreddamento) è segnata da isteresi che dipendono dal tasso di riscaldamento, di raffreddamento, dalla struttura e dal caratteristico tempo di rilassamento (DeBolt et al. 1976; Moynihan et al. 1976).

Se si considera la derivata della temperatura fittizia vs temperatura, la variazione della traiettoria delle curve presentate di Figura 14a, in seguito al riscaldamento, risulta essere ancora più evidente (Figura 14b). Ricordiamo che i differenti comportamenti delle curve e dei relativi picchi sono dettati dai tassi di raffreddamento cui tali sistemi sono stati, precedentemente, sottoposti; il vetro possiede una sorta di memoria.

3.5 τ , tempo di rilassamento strutturale

Tutto quello che abbiamo visto sopra può essere parametrizzato in modo relativamente semplice. I dettagli del passaggio da liquido a vetro e/o tutte le transizioni che portano da un comportamento viscoso ad uno elastico, possono ri-

sultare abbastanza complicate, ma per i liquidi silicatici che dominano i sistemi magmatici e vulcanici, questa relazione risulta essere abbastanza semplice. Li possiamo definire come sistemi o corpi di *Maxwell*. Ciò significa che esiste un unico valore (con buona approssimazione), del tempo di rilassamento (che chiamiamo τ) che può essere definito tramite due componenti tensoriali: uno di volume e l'altro di taglio (*volume* e *shear component*). In altre parole possiamo definire t come il rapporto della viscosità e del modulo elastico. Nel caso del volume possiamo scrivere:

$$\tau_v = \frac{\eta_v}{K_\infty} \quad (3.27)$$

dove η_v è la viscosità di volume (viscosità dilatazionale) e K_∞ il modulo di compressibilità (*bulk modulus* che si riferisce all'aumento della densità provocato dalla compressione).

Il rapporto fra viscosità di taglio (la viscosità dei liquidi silicatici nei sistemi vulcanici) ed il modulo di rigidità (anche chiamato modulo di taglio, modulo elastico tangenziale etc. o *shear modulus*) dà l'altro componente tensoriale:

$$\tau_s = \frac{\eta_s}{G_\infty} \quad (3.28)$$

Entrambi questi rapporti danno quantità in unità temporali e sono chiamati tempi di rilassamento di Maxwell (Maxwell 1868). Il tempo di rilassamento risulta essere un'approssimazione conveniente per capire le scale temporali della deformazione quando si passa da un sistema puramente viscoso ad uno puramente elastico. Il responso puramente viscoso è il comportamento del liquido mentre quello elastico è il comportamento del vetro (solido). Per meglio comprendere questi comportamenti si faccia riferimento al dissipatore viscoso che abbiamo trattato sopra che sostanzialmente riproduce meccanicamente la modalità di rilassamento.

È opportuno avere un'idea dei numeri da utilizzare in queste equazioni (3.27 e 3.28). Se partiamo dal concetto che le viscosità possono variare enormemente (anche e più di 10 ordine di grandezza) e compariamo tali numeri con le

variazioni del modulo di elasticità, troveremo che le variazioni di G_{∞} sono trascurabili. Queste variazioni di G_{∞} hanno valori abbastanza simili che possono essere approssimati a $10 \text{ GPa} \pm 0,5$ unità logaritmiche (per i sistemi silicatici), per cui, nel calcolare i tempi di rilassamento, queste piccole variazioni non incideranno sul risultato finale (per le viscosità dei liquidi silicatici si faccia riferimento alla Figura 10).

Dingwell (1995) fa un'analisi approfondita di come i liquidi silicatici reagiscano quando sottoposti a stress. La Figura 15 riassume quanto detto finora e propone una schematizzazione dei comportamenti puramente elastici, puramente viscosi e viscoelastici. È un'analisi alternativa di quello che abbiamo visto nel definire la transizione vetrosa ma non ha nessun legame con l'entalpia o la capacità termica e la loro variazione nei pressi della transizione vetrosa. È un'analisi puramente fisica del rilassamento viscoelastico e quindi strutturale che avviene al passaggio della T_g . La curva riproduce la variazione della deformazione rispetto al tempo ed è divisa in tre segmenti. Supponiamo di avere un campione cilindrico che viene sottoposto a trazione e controlliamo la variazione della lunghezza del campione sottoposto

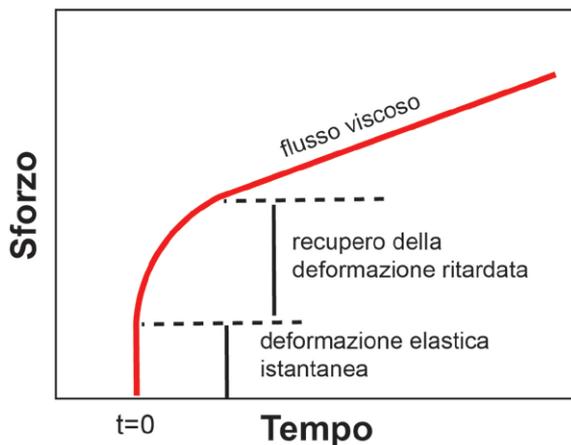


Figura 15 – Recupero dello sforzo in sistemi elastici (istantaneo, recupero totale dell'energia), viscoelastici (ritardato) e completamente viscosi (deformazione permanente: l'energia non è recuperabile; Dingwell 1995).

alla forza trattiva nel tempo. La prima parte della curva ($t=0$) è verticale e ciò implica che non dipende dal tempo e che una volta che la forza viene rilasciata la deformazione viene elasticamente recuperata dal sistema: comportamento solido.

La seconda parte, quella curva, dipende dal tempo, il campione si allunga e la lunghezza aumenta all'aumentare del tempo con una velocità del processo variabile (cioè il campione si allunga ma la velocità dell'allungamento varia col tempo). Se rimuoviamo la forza di trazione applicata, il campione ritornerà alle dimensioni di partenza non istantaneamente, come per il caso elastico, ma con un certo ritardo (*delay*). Il campione avrà bisogno di un certo tempo per recuperare le dimensioni originali.

La terza parte del diagramma è il flusso viscoso. È un cambiamento lineare della deformazione nel tempo con pendenza costante che definisce il comportamento viscoso puro ossia l'impossibilità del sistema nel ritornare alle sue condizioni (forma) originali. Una volta deformato il nostro campione non potrà ritornare alle dimensioni originali.

Soffermiamoci nella parte intermedia del diagramma di Figura 15, fra la parte puramente viscosa e quella puramente elastica. Il fatto che la deformazione possa essere 'recuperata' ha un'origine strutturale: il sistema, durante la trazione, tende all'equilibrio e se la trazione viene rimossa allora si avrà un nuovo equilibrio a cui il sistema tenderà e per ciò, avrà bisogno di un certo tempo per raggiungerlo. Possiamo modellizzare la curvatura tramite il tempo di rilassamento effettivo che ricade sulla curva di transizione vetrosa. Come per la variazione dell'entalpia o della capacità termica, questa può essere considerata come una ulteriore espressione del rilassamento della struttura del sistema (Figura 15). Per avere un'idea dei tempi di rilassamenti di diversi sistemi possiamo far riferimento alla Figura 16.

I valori riportati possono essere calcolati conoscendo i valori di viscosità a diverse temperature dei diversi sistemi considerati. SiO_2 , il più importante dei componenti dei liquidi silicatici ha una viscosità, a parità di temperatura,

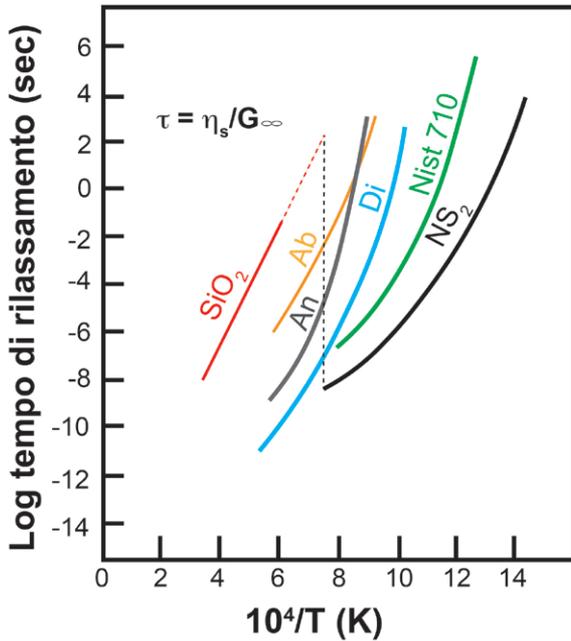


Figura 16 – Tempi di rilassamento per diversi sistemi silicatici in funzione della temperatura: SiO_2 , Albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, Anortite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, Diopside $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, NS_2 – $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ e 710 Nist, un vetro standard. Si noti l'extrapolazione della curva SiO_2 a più basse T (linee tratteggiate) per una comparazione dei tempi di rilassamento con la composizione NS_2 .

molto più elevata rispetto a tutti gli altri sistemi mostrati nella Figura 16. Per tale motivo (se riprendiamo l'equazione 3.28) richiede tempi di rilassamento molto grandi. Per avere un'idea di quali siano le fasce di temperatura per rilassare un sistema, mettiamo a confronto il di-silicato di sodio ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ – NS_2 nella Figura 16, una composizione che contiene il 65% in peso di SiO_2) e l' SiO_2 stesso. Se poi si considera la scala dei tempi di rilassamento riportata, ci si rende conto che, per un confronto dei tempi di rilassamento (alla medesima temperatura) fra le composizioni SiO_2 e NS_2 si deve addirittura, per SiO_2 , estrapolare la T (curva tratteggiate nella Figura 16). Il risultato è quantificabile in circa 12 ordini di grandezza! In generale dalla Figura 16 si evince che, in dipendenza della chimica, i tempi di rilassamento possono variare in dipendenza della temperatura

da milioni di secondi (10^6 sec) a 10^{-14} sec. In questo contesto si suggerisce di leggere *Do cathedral glasses flow?* (Zanotto 1997), che tratta delle potenzialità di scorrimento dei vetri a temperatura ambiente. La conclusione, come si leggerà, è che i vetri delle finestre (o delle cattedrali) possono scorrere a temperatura ambiente solo per tempi incredibilmente lunghi, che superano i limiti della storia umana...

3.6 Concetto di strong e fragile nei fusi silicatici

Nel 1984, Angell descrive i concetti di *strong* e *fragile* per i fusi silicatici in base all'entità (curvatura Figura 17) della dipendenza dalla temperatura della viscosità non-Arrheniana. In generale, i liquidi silicatici con contenuti di SiO_2 alti, vengono definiti liquidi forti (*strong*) rispetto ai liquidi con composizioni mafiche (*fragile*). La diminuzione del contenuto di SiO_2 generalmente porta a un comportamento meno-Arrheniano e più fragile. I fluidi *strong* esibiscono unità strutturali ben sviluppate e mostrano di solito una bassa variazione della capacità termica nel passaggio della regione di transizione vetrosa. I fusi *fragile*, al contrario, sono caratterizzati da alte variazioni di capacità termica in prossimità della T_g e la loro struttura viene completamente modificata per temperature sopra la T_g . Questo concetto di fusi *strong* e *fragile* viene ben illustrato nei cosiddetti *fragility diagram* (Figura 17b) dove la T_g viene rapportata alla temperatura sperimentale sulle ascisse mentre sull'asse delle ordinate troviamo il logaritmo della viscosità in Pas). Questo tipo di diagrammi fa sì che si possano mettere a confronto fusi con differente composizione e quindi con diverso grado di fragilità. La fragilità di un liquido silicatico può essere quantificata considerando la pendenza della curva viscosità/temperatura – T_g ; se si utilizza il rapporto $\Delta H_{\eta}/T_g$ nella regione di trasformazione del vetro si ottiene l'energia di attivazione ridotta per un flusso viscoso. Così, si può calcolare l'indice di fragilità come energia di attivazione ridotta su $2,303 \cdot R$ (R =costante dei gas). Giordano and Dingwell, (2003) hanno

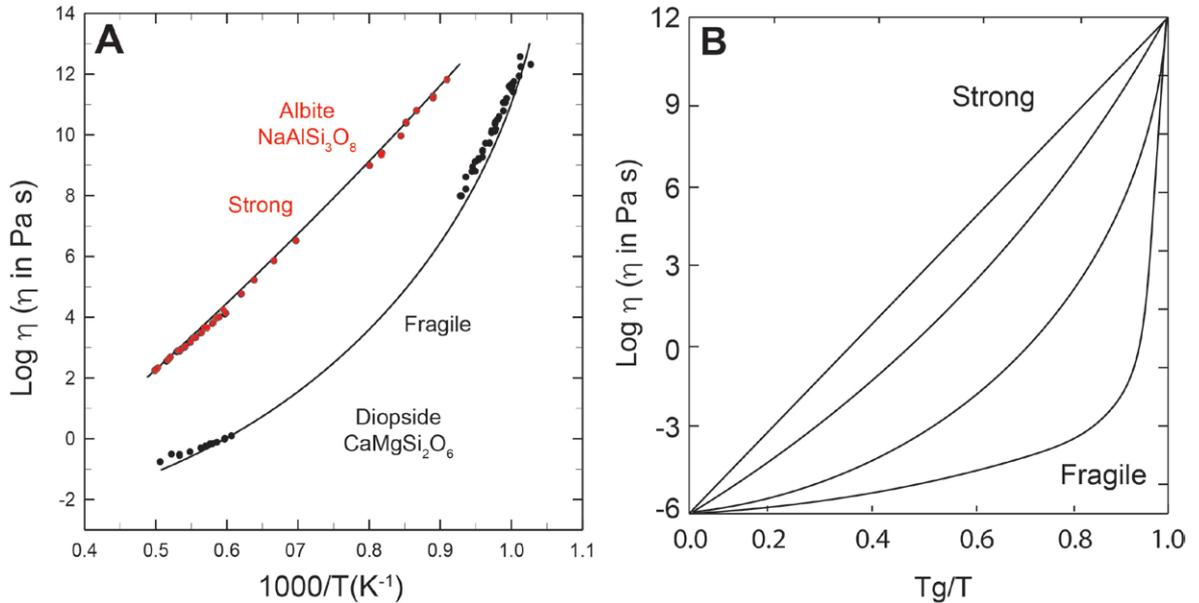


Figura 17 – (a) fragilità dei sistemi albite e diopside; (b) fluidi *strong* seguono approssimativamente un comportamento Arrheniano (relazione lineare fra viscosità ed inverso della temperatura) mentre fusi *fragile* mostrano una curvatura maggiore per fusi più depolimerizzati.

proposto un'equazione empirica che restituisce l'indice di fragilità (F) dal valore NBO/T del sistema in esame:

$$F = -0,0044 + 0,6887 [1 - \exp(-5,4767 NBO/T)]. \quad (3.29)$$

Questa equazione restituisce valori più accurati per i fusi *fragile* che per quelli *strong* (Giordano and Dingwell 2003).

Il grado di curvatura dei valori di viscosità vs temperatura può variare in un intervallo notevole a causa della variazione di T_0 rispetto a T (in riferimento all'equazione TVF; equazione 3.24). Nel caso in cui $T_0=0$ la curva viscosità/temperatura esibirà un comportamento Arrheniano su tutto l'intervallo di viscosità dalla regione fluida, alla regione dove si colloca la T_g fino alle alte viscosità (Figura 17a; composizione albitica) con un singolo valore di ΔH_η . D'altro canto, quando T_0 si avvicina a T_g la curvatura crescerà, segno che la variazione ΔH_η fra il fluido e la regione di transizione vetrosa è molto grande.

3.7 Reologia del magma

Il comportamento dei sistemi Newtoniani e non-Newtoniani è illustrato nella Figura 18. Qui, considerando il rapporto fra *shear stress* e *shear rate*, il comportamento Newtoniano (lineare) è messo a confronto con comportamenti non lineari. In questi casi, la viscosità non è uno scalare fisso ma una variabile. Perciò, è importante notare come la viscosità nel tempo possa essere dipendente dallo *shear rate*. La maggior parte dei liquidi silicatici, se sottoposti a bassi valori di *shear rate*, esibiscono un comportamento Newtoniano. Il comportamento non-Newtoniano in fusi silicatici è stato nel corso degli anni investigato da diversi autori. Ad esempio, Webb and Dingwell (1990a, b) hanno utilizzato tecniche di *fiber elongation* (che sostanzialmente impiegano dei dilatometri, vedi cap. 4) per lo studio delle proprietà fisiche, quali la viscosità, tramite lo stiramento del campione. I risultati hanno riportato delle variazioni di viscosità al variare della deformazione applicata (con possibile effetto di *shear thinning* nella Figura 18; Sonder et al.

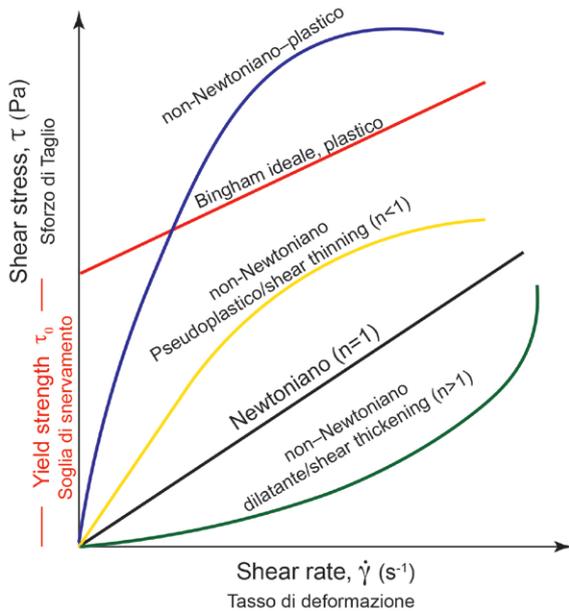


Figura 18 – Modelli non-Newtoniani che definiscono il comportamento non lineare fra *shear stress* e *shear rate*.

2006). All'inizio degli anni Novanta, Webb and Dingwell (1990a e b) e (Dingwell 1995) hanno dimostrato che i fusi silicatici hanno un comportamento Newtoniano solo per bassi tassi di deformazione (*shear rate*). Studiando composizioni naturali (riolite, andesite, basalto e nefelinite) hanno proposto che il limite inferiore per cui un fuso silicatico si possa considerare Newtoniano è per *strain rate* $< 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, mentre si osserva un comportamento *shear thinning* (che si identifica con una diminuzione della viscosità al crescere dello *shear rate*; vedi Figura 18) per *shear rate* più alti. Sfortunatamente, però, queste misure non permettevano di avere un controllo preciso della temperatura e, ad esempio, avere contezza di effetti quali quello del *viscous heating*.

La Figura 19 illustra l'apparente riduzione della viscosità dovuta all'effetto del *viscous heating*. Come dimostrato da Cordonnier et al. (2012),

fluidi viscosi, direttamente dipendenti dalla temperatura, sono affetti da *viscous heating* quando la sorgente di calore è maggiore della

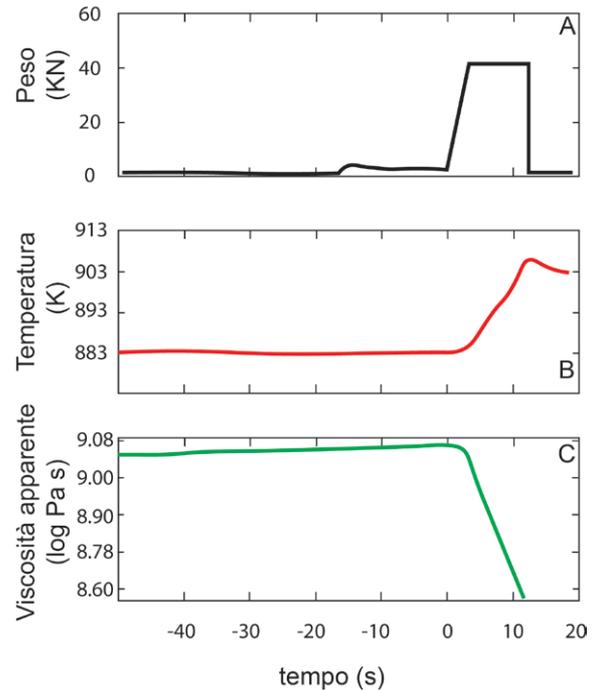


Figura 19 – Dati di viscosità ottenuti utilizzando un *parallel plate viscometry* e un vetro NIST *certified starting glass* come riportato in Cordonnier et al. (2012). (a) Forza applicata (peso) al campione; (b) a causa della forza peso applicata (se abbastanza grande), si assiste ad un aumento della temperatura; (c) Al crescere di T (b) la viscosità diminuisce e, questo comportamento, può essere modellizzato utilizzando l'equazione di Vogel-Tamann-Fulcher (Hess et al. 2007).

perdita di calore (i.e., trasferimento di calore per conduzione, convezione e/o radiazione).

Questo effetto, nonostante l'incremento dello *shear rate*, allontanerà i magmi dalla temperatura di transizione vetrosa (Gonnermann and Manga 2007). Yue and Bruckner (1996) hanno rianalizzato i dati sull'allungamento delle fibre (Webb and Dingwell 1990a, 1990b; Dingwell 1995) e formulato una correzione per la dipendenza della viscosità dalla velocità di deformazione che include esplicitamente gli effetti del riscaldamento viscoso o *viscous heating*. La questione se il riscaldamento viscoso possa aver avuto un effetto misurabile sulle precedenti determinazioni di viscosità rimane irrisolta.

Con il termine ‘non newtoniano’ ci si riferisce, per quello che in generale concerne la petrologia, a sistemi magmatici multifase. In particolare, si fa riferimento a quei sistemi che sono costituiti da una parte solida (cristalli), una gassosa (presenza di bolle-inclusioni fluide) ed una liquida (liquido residuale nel caso in cui non sia completamente esaurito dal processo di cristallizzazione). D'altronde, il termine magma è sinonimo di un sistema multifase composto da \pm liquido, \pm solido, \pm volatili.

Abbiamo visto che t descrive le tempistiche per cui la struttura (meglio parlare di microstruttura) accomoda lo stress a cui il sistema è stato sottoposto. Nel caso in cui ci sia la presenza nel liquido silicatico di fasi solide (cristalli) e di fasi volatili (vedi par. 3.5 sulla solubilità), questa può causare una deviazione dal comportamento del flusso viscoso del liquido e introdurre, appunto, un comportamento non-Newtoniano.

Numerosi studi hanno tentato di identificare il punto di transizione esatto che separa il comportamento Newtoniano da quello non-Newtoniano, proprio in funzione del contenuto di cristalli e della soglia di snervamento (*yield strength*). I risultati, indipendentemente dalla composizione del magma, danno questa transizione per valori cristallini compresi tra il 30% e il 50% in volume. I dati si riferiscono principalmente a sistemi basaltici ed includono i lavori di Ryerson et al. (1988) ($\Phi > 25\%$), Shaw (1965), Pinkerton and Stevenson (1992) ($\Phi > 30\%$), Lejeune and Richet (1995) ($\Phi > 40\%$), Hoover et al. (2001) ($\Phi > 25\%$) e Kerr and Lister (1991) ($\Phi > 50\%$). Il ruolo della forma delle particelle nel determinare l'inizio della transizione è stato evidenziato solo negli ultimi due studi. Come mostrato nella Figura 18 esistono diversi comportamenti non-Newtoniani con aumenti o diminuzioni della ‘viscosità apparente’ (vedi sotto) in dipendenza della forza applicata. Infatti, comportamenti di *shear thinning* dove la viscosità decresce al crescere dello strain rate sono possibili (Bird et al. 1960). In letteratura si fa spesso riferimento ai magmi come sistemi in cui sia predominante un effetto Bingham, ma questo

è solo un esempio di una gamma di possibili risposte all'aumento del carico su una miscela. Un comportamento tipo *Maxwell*, ad esempio presuppone una risposta elastica seguita da flusso viscoso, mentre in uno tipo *Kelvin*, si ha, simultaneamente, sia una risposta elastica che un flusso viscoso. In generale, le tre affermazioni riportate sotto sono valide:

- 1) comportamento non-Newtoniano implica che lo *shear stress* non sia proporzionale allo *shear rate* (*shear thinning* o *shear thickening* nella Figura 26);
- 2) comportamento non-Newtoniano implica un comportamento atto a oltrepassare una certa soglia di stress al fine di far fluire una lava (che chiameremo sistema tipo *Bingham*);
- 3) comportamento non-Newtoniano quando entrambi i comportamenti sopra citati sono combinati.

In quest'ultimo caso è prassi comune applicare il modello Herschel-Bulkley (Herschel and Bulkley 1926) che dà la possibilità di calcolare lo *shear stress* come segue:

$$\sigma = \tau_y + K \dot{\gamma}^n \quad (3.30)$$

Dove K = *flow consistency* (che corrisponde alla viscosità di taglio, *shear viscosity*, quando $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$), τ_y = stress di soglia da sormontare per avere un flusso; n è indice del flusso che descrive il grado di non-Newtonianità del sistema ($n=1$ implica fluidi Newtoniani, e per fluidi che presentano $n < 1$ si ha un comportamento di *shear thinning* mentre per $n > 1$ di *shear thickening*).

Nella maggior parte dei casi, la viscosità dei magmi non è indipendente dallo *strain rate* cui sono soggetti. Tuttavia, possiamo esprimere la loro reologia in termini di viscosità apparente che è definita con il rapporto fra un dato stress ad un dato valore definito di *shear rate* ($\eta_{app} = \sigma / \dot{\gamma}$). Ne deriva che, il valore ottenuto è valido solo per una ben definita condizione di deformazione e varia se le condizioni al contorno variano. Negli esperimenti atti alla determinazione della viscosità di un sistema magmatico è uso comune

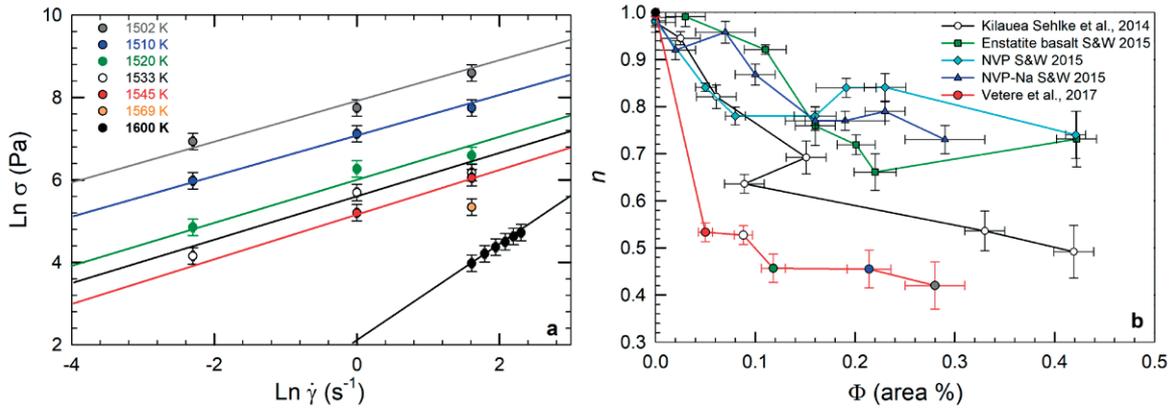


Figura 20 – (a) Regressione lineare di $\text{Ln}(\sigma)$ (*shear stress*) verso $\text{Ln}(\dot{\gamma})$ (*shear rate*) a diverse temperature come riportato in Vetere et al. (2017). Si noti il drastico cambiamento nella pendenza delle curve al passaggio superliquidus (1600 K) a quelle in cui il sistema è parzialmente liquido; (b) indice di flusso derivato dall'equazione 3.30. Per i dettagli si rimanda il lettore a, Sehlke et al. (2014), Sehlke and Witthington (2015), Vona et al. (2011 e 2013) e Vetere et al. (2017).

quello di costruire una curva di flusso attraverso misure sperimentali sistematiche. In genere si costruisce un set di dati della viscosità apparente che identificano ben definiti valori $\sigma-\dot{\gamma}$; in altri termini, la reologia del sistema rispecchia la pendenza della curva costruita su tali valori, come mostrato nella Figura 20. Bisogna tener sempre presente che la viscosità apparente, essendo funzione dello *strain rate*, dà indicazioni insufficienti sulla reologia del sistema se basata su un'unica misura. Perciò, ciascuna curva di flusso viene costruita da misurazioni multiple della viscosità apparente.

La risposta reologica di un sistema viene di solito descritta tramite quella che è conosciuta come 'viscosità relativa', ossia il rapporto fra viscosità apparente e viscosità del liquido:

$$\eta_r = \frac{\eta_{app}}{\eta_l} \quad (3.31).$$

La presenza di fasi solide implica che la viscosità del sistema devii da quella del liquido con un comportamento di tipo non-Newtoniano ed è naturale pensare che la parametrizzazione venga fatta in funzione del contenuto cristallino (Φ) e quindi espressa come $\eta_r = f(\Phi)$ oppure $\sigma = f(\dot{\gamma})$.

Una ulteriore considerazione da fare è che i liquidi magmatici possano deformarsi in dipendenza dello stress indotto dall'ambiente in cui si trovano. In ambiente magmatico, la deformazione di taglio è la situazione più comune ma bisogna considerare che anche sforzi trattivi, compressivi o oscillatori possano in qualche modo essere presenti. Questi sforzi sono rilevanti, ad esempio, durante i processi di decompressione o al passaggio delle onde sismiche attraverso un corpo magmatico. Questi stress, trattivi o compressivi che siano, possono introdurre un effetto importante di viscosità di volume (dilatazionale, vedi sopra) e sono quindi, da considerarsi, o meglio, da aggiungere quando si fa il computo della viscosità di taglio. In questi casi, la viscosità longitudinale (spesso definita *bulk viscosity*) è definita come segue:

$$\eta_{Bulk} = \eta_v + \frac{4}{3}\eta_s \quad (3.32)$$

Dove η_s e η_v sono la viscosità di taglio (*shear*) e la viscosità dilatazionale (*volume*) (per dettagli si rimanda a Dingwell 1995).

Nel caso in cui $\tau_y = 0$, possiamo riscrivere l'equazione 3.30 come:

$$\eta_r = \frac{K}{\eta_l} \dot{\gamma}^{n-1} \quad (3.33)$$

e definire, quindi, una ‘consistenza relativa’ equivalente: $K_r = \frac{K}{\eta_l}$.

In generale, i comportamenti reologici complessi, propri dei sistemi magmatici, generano un andamento sigmoidale della viscosità nel tempo. L'evoluzione della curva dipenderà, principalmente, dal contenuto cristallino. Per basse percentuali di fasi solide si ha un lieve incremento della viscosità e la sospensione mantiene un comportamento Newtoniano (dettagli in Reuss 1929 e Lejune and Richet 1995). Quando Φ eccede un certo valore critico (Φ_c) le particelle solide interagiscono le une con le altre e inizia a formarsi una solida rete particellare che fa crescere repentinamente la viscosità. Il sistema inizia ad avere un comportamento non-Newtoniano caratterizzato dall'interazione di un comportamento *Bingham* e un effetto di *shear thinning*. Se la componente solida cresce ancora, un altro limite viene raggiunto. Questo limite corrisponde a quello che viene definito impacchettamento massimo (Φ_m) delle particelle che implica che la viscosità raggiunga il limite detto di Voigt (Voigt 1928). Il raggiungimento di tale limite implica un comportamento essenzialmente solido che eventualmente può culminare in una transizione duttile fragile. È opportuno, a questo punto, distinguere tre regimi di flusso:

- 1) flusso diluito, dove l'incremento della viscosità è per lo più lineare ed il comportamento è essenzialmente newtoniano;
- 2) un regime semi-diluito dove la viscosità risulta essere fortemente dipendente dal contenuto cristallino;
- 3) regime concentrato dove il sistema mostra un repentino incremento della viscosità ed il comportamento è essenzialmente non-Newtoniano.

Questi comportamenti così diversi sono stati evidenziati in diversi studi (Rutgers 1962ab;

Thomas 1965; Pabst et al. 2006; Mueller et al. 2010; Vona et al. 2011, 2013) e sono definiti non soltanto in base al contenuto cristallino ma anche e soprattutto in base alla forma dei cristalli ed in particolare a quello che viene definito forma di aspetto delle fasi solide (*aspect ratio*, AS = asse maggiore/asse minore).

Il lavoro condotto da Mueller et al. (2010) calcola proprio l'impacchettamento massimo (Φ_m) delle fasi solide in un sistema magmatico come:

$$\phi_m = \left(\frac{2}{0.321AS + 0.302} \right) \quad (3.34)$$

Più recentemente, Klein et al. (2018) hanno esaminato l'effetto combinato della distribuzione della taglia e della forma cristallina sulla reologia di sistemi magmatici privi di volatili. Inoltre, Klein et al. (2018) propone un modello empirico e di pratica applicazione, che consente di calcolare, dall'analisi di immagine del campione in esame (vedi cap. 5), diversi parametri fondamentali tra cui Φ_m .

Se consideriamo particelle sferiche, il limite superiore per il regime diluito è stato definito da Rutgers (1962a, 1962b) e Thomas (1965) per $\Phi \leq 0,02$ e $\Phi \leq 0,01$, rispettivamente, mentre il limite per regimi semi-diluiti a $\Phi \leq 0,25$. per sistemi contenenti particelle allungate, questi regimi sono definiti in base al rispettivo AS. I regimi diluiti e semi-diluiti vengono di solito caratterizzati tramite l'equazione di Einstein e Roscoe (Einstein 1906, Roscoe 1952) e per sistemi semplici composti da particelle sferiche e molto diluiti ($\Phi \leq 0,03$) la viscosità può essere calcolata dall'equazione di Einstein:

$$\eta_r = (1 + B\phi) \quad (3.35)$$

Dove B è il coefficiente di Einstein, parametro modificabile con valore 2,5 ma che nella letteratura assume valori da 1,5 a 5,5 (Jeffrey and Acrivos 1976; Pabst et al. 2006). Gli studi fatti sui regimi semi-diluiti si sono incentrati sulla determinazione dei coefficienti per una più dettagliata valutazione dell'impatto di F sulla viscosità

che nell'equazione ER sono omissi. Le relazioni prodotte sono nella forma:

$$\eta_r = 1 + B\Phi + B_1\Phi^2 + \dots \quad (3.36)$$

Con $B = 2,5$ e $7,35 \leq B_1 \leq 14,1$ si prende in considerazione l'interazione fra le particelle (Guth and Gold 1938; Vand 1948; Manley and Mason 1955). Queste relazioni polinomiali descrivono con poca accuratezza i dati sperimentali nel caso in cui $\Phi > 0,25$ e la previsione risulta pessima se le concentrazioni delle particelle solide aumentano in modo sostanziale oltre tale valore. Una delle ragioni sta nel fatto che si ha un valore finito di viscosità per valori di Φ tendenti ad 1. Questo valore risulta fisicamente impossibile visto che la densità massima di impacchettamento per particelle sferiche risulta essere 0,74 che corrisponde ad un valore di viscosità infinito.

Nel 1952, Roscoe al fine di utilizzare l'equazione di Einstein per sistemi semi-diluiti (conosciuta come 'equazione Einstein-Roscoe', ER) modifica la 3.35 considerando l'impacchettamento massimo possibile delle fasi solide nel sistema:

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2.5} \quad (3.37)$$

Il valore massimo di Φ_m per particelle sferiche abbiamo visto essere 0,74 (Shaw 1965) mentre si considera il valore 0,60 per particelle più allungate (Marsh 1981). L'equazione ER che prende come valore massimo Φ_m quello fornito da Marsh (1981) che è stato a lungo (e per certi casi lo è ancora) utilizzato per descrivere l'incremento della viscosità relativa per sistemi con frazione solida $\Phi = 0,3-0,4$ (30-40 vol.% di cristalli). Questa equazione è stata largamente utilizzata per determinare l'evoluzione della viscosità in sistemi naturali (Ryerson et al. 1988; Pinkerton and Stevenson 1992; Lejeune and Richet 1995) ma dobbiamo tener presente che è nata per sospensioni con particelle sferiche che, nella maggior parte dei casi, non sono compatibili con i sistemi magmatici. Infatti, il lavoro proposto da Sato

(2005) ne dimostra l'inapplicabilità per sistemi contenenti cristalli di forma allungata (ad esempio plagioclasti tabulari; Sato 2005) in quanto sia Φ_m che l'esponente dell'equazione 3.37 variano proprio in dipendenza dell'AS e anche dallo stress cui il sistema è sottoposto. Nella storia dell'utilizzo dell'equazione ER, l'esponente della 3.37 è stato più volte variato (ad esempio in Maron and Pierce 1956, era 2). Il fine era quello di meglio riprodurre i dati sperimentali. Anche recentemente il valore 2 è stato usato (Pabst et al. 2006; Mueller et al. 2010) per la costruzione modelli reologici. Un'altra variante della equazione ER è stata proposta da Krieger and Dougherty (KD) nel 1959 sotto la forma seguente:

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-B\phi_m} \quad (3.38)$$

Si noti che per valori di $B\Phi_m = 2$ e $2,5$ la 3.38 si riduce alle equazioni Maron and Pierce (MP) e ER, rispettivamente. Infine, sia il parametro B (a volte chiamato anche 'viscosità intrinseca') che Φ_m sono molto sensibili all'AS e B, al contrario di Φ_m , cresce al variare della forma dei cristalli: più si devia da un sistema isotropo più il valore di B cresce (Jeffery 1922).

3.8 Interazione fra particelle sferiche e non nei fluidi

Nel corso degli studi sulla reologia dei sistemi non-Newtoniani con sospensioni di forma sferica, si è evidenziato un comportamento di *shear thinning* (vedi Figura 18). Rutgers (1962a) riporta comportamenti non-Newtoniani in diversi esperimenti con tipici valori del contenuto cristallino compresi fra 0,25 e 0,45. Stickel e Powell (2005) evidenziarono l'effetto del moto Browniano e di inerzia delle particelle che erano già stati evidenziati da *de Bruijn* (1951).

I parametri non dimensionali di maggiore importanza nello studio delle sospensioni cristalline magmatiche sono il numero di Peclet, quello di Reynolds e infine il numero di Stokes. L'impatto del moto Browniano è rilevato dal numero di Peclet (Pe ; Frankel and Acrivos 1967; Brenner 1974; Stickel and Powell 2005):

$$Pe = \frac{6\pi\eta_l a^3 \dot{\gamma}}{kT} \quad (3.39)$$

Con k costante di Boltzmann, a raggio delle particelle T temperatura assoluta. Gli studi sperimentali hanno dimostrato che la viscosità diventa indipendente dal numero di Peclet per valori di $Pe \geq 10^3$ (Stickel e Powell 2005) a causa dei moti Browniani che vengono interrotti dalle forze idrodinamiche (Krieger 1972; Brenner 1974).

L'impatto inerziale (o se vogliamo il rapporto adimensionale fra le forze d'inerzia e quelle viscosive usato per caratterizzare i flussi come laminari o turbolenti; rapporti grandi danno flussi turbolenti) è invece governato dal numero di Reynolds³:

$$Re = \frac{\rho_l a^2 \dot{\gamma}}{\eta_l} \quad (3.40)$$

Dove ρ_l è la densità del liquido.

Stickel e Powell (2005) hanno legato l'effetto inerziale (rilevante per valori $Re \approx 10^3$) al comportamento reologico di *shear thickening* (Figura 18) come sperimentalmente dimostrato (Hoffman 1972, Barnes 1989 e riferimenti associati).

La relazione fra le fasi solide e quelle liquide è definita dal numero di Stokes:

$$St = \frac{\rho_p a^3 \dot{\gamma}}{\lambda \eta_l} \quad (3.42)$$

Dove ρ_p è la densità delle particelle e λ è un coefficiente che dipende dalla forma, taglia e orientazione delle particelle. Per valori di $St \ll 1$, l'interazione solido-fluido risulta essere molto forte.

I regimi rilevanti per i flussi magmatici sono idrodinamici per $Pe \gg 10^3$, viscosi per valori di $Re \ll 10^3$ di forte interazione per $St \ll 1$. Se si ha un basso numero di Reynolds ($Re < 10^3$) e Pe molto alto ($Pe > 10^3$) entrambi possono essere ignorati e la viscosità ha un unico valore per qualsiasi concentrazione di particelle. La sospensione ha un comportamento Newtoniano per specifiche condizioni a contorno dello shear rate definito dai valori del raggio medio delle particelle (a), η_l e ρ_l . l'intervallo di validità per questa situazione è proporzionale al numero di Schmidt (Sc):

$$Sc = \frac{Pe}{Re} = \frac{6\pi\eta_l a}{\rho_l kT} \quad (3.43)$$

Un sistema avrà un comportamento Newtoniano per valori di $Sc \gg 1$ ed in questo senso Sc può essere utilizzato per definire i limiti per cui un sistema abbia un comportamento non-Newtoniano. Un fenomeno non-Newtoniano comunemente osservato nelle sospensioni concentrate è lo stress elastico (*yield stress*, Barnes 1999). La componente elastica in un sistema concentrato è stata evidenziata da Heymann et al. (2002) che ha mostrato come, per bassi valori di *shear stress*,

- 3 Il numero di Reynolds è uno di quei numeri adimensionali che identifica in prima approssimazione i regimi fluidodinamici cui il flusso è soggetto. In letteratura è riportato spesso in diverse formulazioni dipendenti dai contesti reologici e quindi sia dalle proprietà dei fluidi interessati che dalle geometrie dei condotti e/o superfici in cui il flusso risale o scorre. Spesso, viene riportato come $Re = \rho u h / \eta$ dove r è la densità, u la velocità h lo spessore del flusso ed h la viscosità (Keszthelyi and Self 1998). In altre circostanze viene riportato come $Re = 2\rho u h / \eta$ ossia con un fattore 2 che ovviamente andrà ad influenzare le velocità calcolare per i flussi di interesse. Quest'ultima formulazione è riportata sia in Byrne (2013), che in Williams et al. (2001) e Vetere et al. (2017) e deriva dalle seguenti considerazioni, ossia che risulta essere appropriato per descrivere flussi che si muovono su superfici non circolari e abbastanza ampie (ampiezza \gg profondità). Infine, un'ulteriore precisazione va fatta per il fattore 2. Considerando Goncharov (1964) e più recentemente Byrne et al. (2013) per flussi turbolenti che scorrono su superfici ampie e piatte (con ampiezza molto più grande dello spessore del flusso) la velocità può essere calcolata iterativamente avendo cura di determinare: $Cf = \lambda/2$ con $\lambda = \{4 \log [6,15(Re'+800)/41]^{0,92}\}^{-2}$ (3.41) e infine $Re' = 2Re$ (con Cf coefficiente di frizione; equazione 8a 8b ed 8c in Keszthelyi and Self 1998). Risulta evidente che la confusione che talvolta si riscontra è dettata dal fatto che spesso si riporta Re e non Re' . In conclusione, si preferisce utilizzare Re per regimi non turbolenti mentre nel caso in cui si abbiano flussi turbolenti che scorrono su superfici ampie piatte e con spessori relativamente piccoli rispetto all'ampiezza del flusso.

le particelle interagiscono come in una rete elastica e questa rete, ovviamente, si rompe se viene raggiunta la tensione di snervamento. Lo stress di snervamento è funzione della frazione delle particelle e risulta maggiore per sfere di piccole dimensioni a causa della maggiore densità delle interazioni particella-particella.

Jeffery (1922) fu il primo a studiare e risolvere il moto di particelle sferoidali in un flusso, mentre il comportamento in un flusso delle particelle non sferiche, che ovviamente più si avvicinano alle forme cristalline e quindi naturali (sferoidi oblati, prolatti, dischi, tubolari etc.), è stato ampiamente studiato. Per una sintesi e relativi riferimenti bibliografici si rimanda a Mueller et al. (2010). In questo tipo di studi vengono considerati i rapporti fra asse maggiore ed asse minore della particella (AS) e solitamente si considera lo sferoide che rinchioda la particella stessa. Il rapporto d'aspetto (AS) è il rapporto fra asse maggiore e minore (a/b) dello stesso sferoide. Tale rapporto viene detto oblatato se $a/b < 1$, o prolato nel caso in cui $a/b > 1$ (Figura 21). L'analisi microscopica e l'utilizzo di microscopia a scansione elettronica sono strumenti fondamentali per la determinazione delle tessiture dei campioni siano essi naturali che sperimentali. Quest'ultimo approccio è quello che ha avuto maggiore sviluppo attraverso il trattamento delle immagini computerizzate e di quella tecnica che viene co-

munemente chiamata analisi d'immagine (vedi cap. 6; Appendice 1).

Le particelle sospese in fluidi viscosi possono ruotare o meno in dipendenza della direzione e della velocità del flusso. Di conseguenza, la variazione della viscosità sarà proporzionale alla rotazione o meno delle particelle. Particelle statiche opporranno una maggiore resistenza al fluire del liquido.

Brenner (1970) ha mostrato che il coefficiente B nell'equazione proposta da Einstein (3.35) è 4 per particelle che non ruotano molto più alto del valore proposto da Einstein di 2,5 che considera la libera rotazione delle particelle sferiche. Si intuisce che l'interazione delle particelle con il liquido varia al variare dell'inclinazione della particella ed in dipendenza della direzione del flusso. Jeffery (1922) quantifica l'effetto della rotazione delle particelle e l'impatto sul coefficiente B proposto da Einstein. Mueller et al. (2010) determina l'effetto che le stese hanno sulla viscosità ed esegue un'integrazione numerica dell'equazione proposta da Jeffery (1922) su un periodo di rotazione della particella completo per un milione di particelle con orientazione iniziale random. I risultati dimostrano che per sistemi diluiti non c'è interazione fra le particelle e il relativo contributo delle singole particelle sulla viscosità può essere mediato al fine di calcolare la viscosità totale della sospensione.

La viscosità di una soluzione che contiene particelle non-sferiche dipende dall'idrodinamica del flusso, dall'interazione particella-particella nonché dall'orientazione delle stesse. Ferec et al. (2009) ha affrontato il problema tramite simulazione numerica su sistemi concentrati. Ha così dimostrato che l'interazione particella-particella causa un maggior aumento della viscosità di quanto previsto per particelle con orientazione random. Esperimenti condotti in regimi concentrati hanno evidenziato che la relazione fra viscosità apparente e volume delle particelle risulta essere lineare solo per sistemi con esigui volumi di particelle. Se ne deduce che la relazione di Einstein non è valida per tali regimi e che la viscosità relativa è strettamente

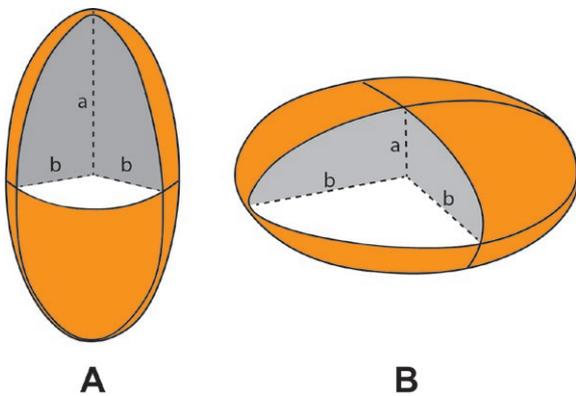


Figura 21 – (a) prolato nel caso in cui il rapporto fra i semiassi $a/b > 1$; (b), oblatato se $a/b < 1$.

dipendente dall'AS specialmente per particelle allungate. Pabst et al. (2006) ha dimostrato come l'uso della relazione KD dia buoni risultati e che il coefficiente di Einstein, B , varia da 4,99 a 10,20 al variare del rapporto d'aspetto (AS) delle particelle da 5 a 16.

Come mostrato da Mueller et al. (2010), la viscosità apparente è strettamente dipendente dal volume delle particelle in sospensione nel liquido. Inoltre, un fattore importante da considerare è, come detto, il tasso di deformazione cui il sistema viene sottoposto.

Risulta evidente che, ad oggi, non ci sia un modello generale ed univoco che possa tracciare l'evoluzione della viscosità apparente in base alla forma, dimensione e quantità di particelle nonché alla temperatura ed allo stress cui il sistema è sottoposto. Inoltre, visto che il magma durante il suo tragitto dalle aree in cui si forma fino in superficie e poi durante la sua messa in posto, subisce variazioni sia di temperatura che di velocità, nei modelli si deve tener conto della dinamica del sistema al fine di avere un quadro quanto più reale ed esaustivo possibile. A tal proposito, studi recenti (Sehlke and Wittington 2014, 2015, 2016; Sehlke et al. 2017, 2020; Vona et al. 2011, 2013; Chevrel et al. 2013, 2015; Kolzenburg 2018ab, 2019, 2020; Vetere et al. 2017, 2019, 2020ab) hanno messo in risalto come la petrologia sperimentale possa fornire ulteriori

risposte per comprendere appieno l'evoluzione dinamica dei sistemi magmatici.

Se si prende in considerazione l'effetto del raffreddamento e della deformazione in sistemi silicatici, possiamo far riferimento alla Figura 22. Qui viene mostrato il comportamento di un liquido silicatico (una shoshonite nel particolare) che mostra come l'aumento della viscosità sia dettato più che dagli sforzi cui il sistema è soggetto dal tasso di raffreddamento. Si tenga presente che si è in condizioni di superliquidus e che in questo caso il sistema ha un comportamento è Newtoniano. Si noti, inoltre, che appena il processo di cristallizzazione inizia, l'aumento della viscosità apparente diventa importante (Figura 22a, curva 10 K/h).

Nella maggior parte dei lavori sopra citati, si determina la viscosità apparente per diverse condizioni di *shear rate* e per diverse temperature. In alcuni di questi, si è misurata la viscosità apparente durante il raffreddamento di un magma e quindi l'evoluzione del sistema anche per quello che riguarda processi di nucleazione e crescita cristallina.

In generale possiamo seguire l'evoluzione di un sistema isothermico sottoposto a *shear stress* come mostrato nella Figura 23. Le procedure e le macchine sperimentali, che vedremo in dettaglio nel capitolo 4, danno la possibilità di tracciare l'evoluzione della viscosità nel tempo di un

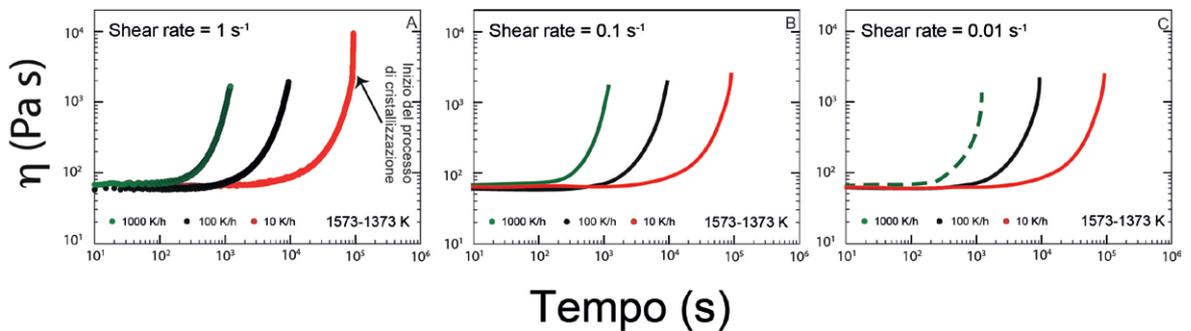


Figura 22 – Variazione della viscosità in dipendenza del tasso di raffreddamento e di deformazione. Si noti in particolare che l'incremento della viscosità (a) per la curva sottoposta a raffreddamento pari a 10 K/h è dovuto al processo di cristallizzazione come evidenziato (figura modificata da Vetere et al. 2020a).

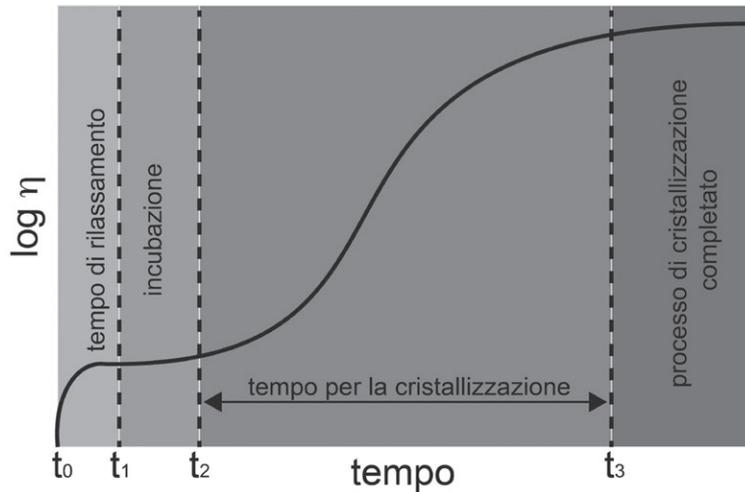


Figura 23 – Evoluzione della curva di viscosità apparente nel tempo. Sono evidenziati i tempi di rilassamento del fuso, i tempi di incubazione e crescita cristallina ed infine la curva a processo di cristallizzazione completato (modificato da Vona e Romano 2013).

sistema sottoposto ad un determinato *shear rate*. In generale, si ottiene una curva a forma di S.

In dipendenza della temperatura (sopra o subliquidus) e dello shear rate cui il sistema è sottoposto, c'è un certo tempo che chiamiamo di rilassamento (t_0-t_1 nella Figura 23) che è il tempo necessario affinché il fluido, che sperimentalmente passa da condizioni di equilibrio e di alta temperatura alle nuove condizioni sperimentali di più bassa temperatura, si adatti strutturalmente alle nuove condizioni. Nel caso in cui la temperatura sia sotto quella di liquidus, si passa ad un intervallo di tempo (t_1-t_2 nella Figura 23) detto di incubazione, ossia il tempo necessario all'aggregazione dei componenti (nuclei) che andranno a formare i cristalli, andranno a costruire una struttura solida grande abbastanza da essere il seme che innescherà quel processo che conosciamo come cristallizzazione (t_2-t_3 nella Figura 23). La cristallizzazione farà sì che la curva di viscosità subisca una crescita esponenziale fino a che il processo non sia completo. Solo allora la curva mostrerà un plateau (tempo $\geq t_3$ nella Figura 23). Ricordiamo che stiamo trattando un sistema isotermico cioè a temperature costanti ma in subliquidus e che sostanzialmente, questa

curva restituisce un dato di viscosità apparente per una ben determinata temperatura ad un ben definito tasso di deformazione (Vona e Romano 2013). Abbiamo quindi la possibilità di tracciare la viscosità apparente di un sistema quando sottoposto a diverse deformazioni. Un esempio di ciò è mostrato nella Figura 24a-c che combina dati per sistemi ottenuti in condizioni di shear rate variabili (a temperature isoterme di subliquidus). In particolare, sono riportate le evoluzioni temporali delle curve di viscosità per tre diverse composizioni magmatiche come riportato in Vetere et al. (2020b). Tutti i sistemi investigati (un'andesite cilena del vulcano Calbuco, un basalto Etneo, ed infine una pirossenite) seppur a diverse temperature dettate dalle diverse composizioni chimiche sperimentalmente investigate, mostrano un andamento simile e riconducibile alla forma della Figura 23. In questo caso, però, si vede come, per ogni composizione, un aumento della deformazione applicata causa (a temperatura costante) un decremento dei valori di viscosità apparente che è riconducibile a quel comportamento di *shear thinning* che abbiamo richiamato in precedenza.

Questo fatto è di notevole importanza nello studio dei tempi di risalita dei magmi che, come

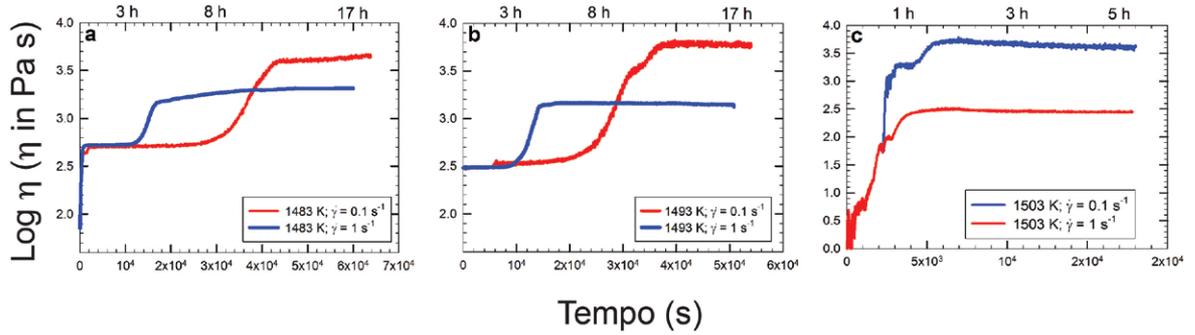


Figura 24 – Viscosità effettiva vs tempo per (a) andesite del vulcano cileno Calbuco, (b) E122 Basalto Etneo e (c) pirossenite canadese conosciuta come *Theos Flow*. Le curve blue e rosse si riferiscono a valori di viscosità ottenuti per valori di *shear rate* di 1 e 0,1 s^{-1} , rispettivamente. Tutte le composizioni mostrano un comportamento di *shear thinning* ossia un decremento della viscosità apparente al crescere dello *shear rate* (Vetere et al. 2020b).

si può dedurre, possono essere ridotti drasticamente se la dinamica del sistema è abbastanza sostenuta. Il comportamento di *shear thinning* si può imputare ad un allineamento cristallino che permette al sistema di aumentare la sua fluidità. Nel caso di cristalli allungati si può pensare come questi si allineino con il semiasse maggiore nella direzione del flusso. Va messo in risalto il fatto che tale comportamento è associato ad un contenuto cristallino $\leq 30\%$ in volume e che più alti contenuti e diverse condizioni di shear stress, possano far variare tal comportamento e in certi casi invertirlo (*shear thickening*; Hoffman 1972, 1974; Barnes 1989).

Determinare l'evoluzione della curva presentata nella Figura 23 per tracciare la viscosità apparente di un sistema quando sottoposto sia a raffreddamento che a diversi valori di deformazione risulta essere ancora più intrigante. Un esempio di ciò è mostrato nella Figura 25a-b che combina dati per sistemi fusi all'equilibrio e dati ottenuti in condizioni di disequilibrio (temperature di subliquidus).

Questo tipo di esperimento è quello che ad oggi più si avvicina a condizioni naturali e di interesse geologico, seppur in condizione di pressione ambientale. Purtroppo, i dati disponibili sono esigui e non consentono una valutazione complessiva dei processi magmatici e delle rela-

tive dinamiche. I dati sperimentali acquisiti in condizioni non isoterme e con tassi di deformazione variabili sono sostanzialmente limitati alle tecniche oggi disponibili (ad esempio i viscosimetri a cilindri concentrici; vedi cap. 4). Ottenere dati per bassi ed alti intervalli di viscosità implica l'utilizzo di diverse tecniche, metodologie e macchine e questo, ovviamente, aumenta il grado di difficoltà nel reperirli.

La riproduzione in laboratorio di un sistema magmatico presuppone una macchina in grado di riprodurre temperature, pressioni, shear stress e fugacità propri dei sistemi magmatici e vulcanici che, ad oggi, manca. Seppur tecnicamente possibile, il problema maggiore è dettato dai volumi sperimentali che possono essere sottoposti a pressioni rilevanti e la sfida per i giovani ricercatori, è proprio questa, riprodurre sistemi naturali sotto pressione con volumi che possano essere adeguati e scalabili a quelli naturali.

3.9 Modelli reologici per sistemi multifase

Il fine ultimo dell'approccio sperimentale è quello di costruire (attraverso set di dati) un modello quanto più generale possibile che possa essere impiegato per tracciare l'evoluzione della reologia di sistemi naturali in dipendenza della composizione e del contenuto in volatili, della

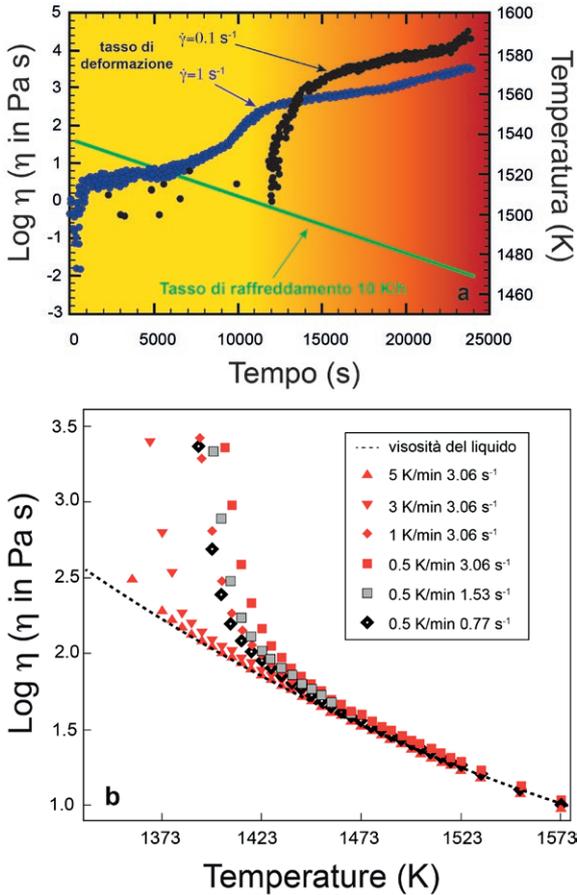


Figura 25 – a) variazione della curva di viscosità per un sistema magmatico in raffreddamento e sottoposto a diversi tassi di deformazione (modificato da Vetere et al. 2019); b) variazione della viscosità apparente al variare del tasso di raffreddamento e dello *shear rate* (modificato da Kolzenburg et al. 2017).

temperatura del contenuto cristallino (e quindi che consideri la loro forma, il volume e la taglia) e dello sforzo (*strain rate*) cui il sistema magmatico è soggetto. Nel corso degli anni, i modelli disponibili, siano essi generali che costruiti per composizioni ad hoc, hanno raggiunto un numero abbastanza elevato. Non di meno i modelli basati su sistemi analoghi quali quelli costituiti da siliceni e particolato solido che simula il contenuto cristallino (Cimarelli et al. 2011 e riferimenti associati). Alcuni modelli li abbiamo già visti sopra, altri, molto più complessi, sono riportati

nella Tabella 5. I primi modelli sono stati creati per sistemi diluiti dove l'interazione tra le particelle risulta essere esigua. Il loro utilizzo permette di calcolare la viscosità relativa se si conoscono la forma delle particelle nonché la taglia e la loro distribuzione. Questi modelli partono dai lavori di Einstein (1905), Guth e Gold (1938) e Vand (1948). Nel corso degli anni i dati sperimentali disponibili aumentarono ed i modelli divennero via via più dettagliati e sofisticati. In ogni caso, predire valori di viscosità per contenuti cristallini $> 0,25\%$ in volume risultò e risulta ancora essere relativamente difficile ed ostico. Roscoe (1952) fu il primo a creare un modello per soluzioni concentrate anche se si basava su un set di dati costruito su particolato sferico. In questo caso, il calcolo dei parametri che lo compongono possono essere modificati ed i risultati che si ottengono risultano abbastanza soddisfacenti. Le successive strategie di parametrizzazione puntarono sulla descrizione dei sistemi semi-diluiti con ($\Phi < \Phi_m$) e si basano sul lavoro pionieristico di Eilers (1941) che predice una viscosità infinita per valori cristallini $\Phi = \Phi_m$ (Eilers 1941; Tabella 5). Questo valore deriva dall'assunzione che una volta raggiunto il volume massimo di impacchettamento cristallino (Φ_m) non ci sia abbastanza spazio libero che consente alle particelle di spostarsi. Questo causa una rete rigida che non consente più al sistema di deformarsi con conseguente valore di viscosità $\eta \rightarrow \infty$. Maron e Pierce nel 1956 e Krieger e Dougherty (1959), semplificarono il lavoro di Eilers (1941). In particolare, Krieger e Dougherty (1959) nel considerare particelle non sferiche, modificarono il parametro B di Einstein per particelle non-sferiche. Questi ultimi approcci sono stati poi ripresi da diversi autori che hanno a loro volta proposto i loro rispettivi modelli (Tabella 5) che, nella maggior parte dei casi, hanno come parametri fondamentali la taglia, la forma e il volume del particolato. Spesso tali parametri sono facilmente calcolabili in quanto i materiali utilizzati in questi studi sperimentali sono degli analoghi del magma (Mueller et al. 2010; Mader et al. 2013; Klein et al. 2018). Ribadiamo che per la maggior parte, se non tutti, questi modelli ripro-

Tabella 5 – Equazioni più comuni utilizzate per il calcolo della viscosità relativa¹.

| Modello | Letteratura | Commenti Eq. n. |
|--|-------------------------------|--|
| $\eta_r = (1 + B\phi)$ | Einstein (1906) | Per sistemi diluiti (F<0,25) e B=2,5 4,49 |
| $\eta_r = 1 + B\Phi + B_1\Phi^2$ | Guth and Gold (1938) | Per sistemi diluiti (F<0,25) e particolato sferico e B1=2,5 e B2=14,1 |
| $\eta_r = e^{\frac{B\phi}{1-\alpha\phi}}$ | Vand (1948) | Con a = 0,60937 |
| $\eta_r = 1 - \alpha\Phi^B$ | Roscoe (1952) | Con a = 0,135 e B=2,5 |
| $\eta_r = \left(1 + \frac{1,25\phi}{1 - \phi/\phi_m}\right)^{-2}$ | Eilers (1941) | |
| $\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2}$ | Maron and Pierce (1956) | |
| $\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-B\phi_m}$ | Krieger and Dougherty (1959) | B=2.5 per particelle sferiche ma può essere adattato per altre forme |
| $\eta_r = \exp\left\{\left[\left(2,5 + \frac{\phi}{\phi_m - \phi}\right)^\alpha\right] \cdot \frac{\phi}{\phi_m}\right\}$ | Gay et al. (1969) | Con a = 0,48 |
| $\eta_r = \left(1 - \alpha \frac{\frac{\phi}{\phi_m}}{1 - \frac{\phi}{\phi_m}}\right)^2$ | Chong et al. (1971) | Con a = 0,75 |
| $\eta_r = \frac{1}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{\phi_m}}$ | Wildemuth and Williams (1984) | |
| $\eta_r = 1 + \frac{3\pi}{8} \frac{\beta}{\beta + 1} \left[\frac{3 + 4,5\beta + \beta^2}{\beta + 1} - 3 \left(1 - \frac{1}{\beta}\right) \ln(\beta + 1) \right]$ | Shapiro and Probstein (1992) | $\beta = \frac{\left(\frac{\phi}{\phi_m}\right)^{\frac{1}{3}}}{1 - \left(\frac{\phi}{\phi_m}\right)^{\frac{1}{3}}}$ Con |
| $\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-\alpha}$ | Moitra and Gonnermann (2015) | Con a = 1,92 |
| $\eta_r = \left(1 - \frac{\phi_m - \phi}{\phi_m(1 - \phi)}\right)^{\frac{-2,5\phi_m}{1 - \phi_m}}$ | Faroughi and Huber (2015) | |
| $\eta_r = \frac{1 + \phi^\delta}{\left\{1 - \alpha \cdot \operatorname{erf}\left[\left(\frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha} \cdot \phi\right) (1 + \phi^\delta)\right]\right\}^{B\phi_m}}$ | Costa et al. (2005) | $\phi = \frac{\phi}{\phi_m}$ |

| Modello | Letteratura | Commenti Eq. n. |
|---|---|---|
| $\phi_m = 0,066499 \tanh(0,913424) \log(\dot{\gamma}) + 3,850623 + 0,591806$ $\delta = -6,301095 \tanh[(0,818496) \log(\dot{\gamma}) (0,818496) \log(\dot{\gamma}) + 2,86] + 7,462405$ $\alpha = -0,000378 \tanh[(1,148101) \log(\dot{\gamma}) + 3,92] + 0,999572$ $\gamma = 3,987815 \tanh[(0,8908) \log(\dot{\gamma}) + 3,24] + 5,099645$ | Caricchi et al. (2007) parametrizzazione su Costa et al. (2005) con <i>strain rate</i> variabili | |
| $\eta_r = \left(\frac{1 - \varphi^\delta}{[1 - F(\varphi \varepsilon \gamma)]^{B \Phi_m}} \right)^{-B \Phi_m}$ <p>con</p> $F = (1 - \xi) \cdot \operatorname{erf} \left[\frac{\sqrt{\pi}}{2(1 - \xi)} \varphi (1 + \varphi^\delta) \right]$ $\eta_* = \eta(\Phi_m) = 2 \left[1 - (1 - \xi) \operatorname{erf} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{(1 - \xi)} \right) \right]^{-B \Phi_m}$ | Costa et al. (2009) | $\varphi = \frac{\phi}{\phi_m}$ |
| $\eta_r = \eta_{r(\max)} \frac{1 - \exp(-k \Phi^n)}{1 - \exp(-k)}$ | Liù et al. (2017) | $\eta_r(\max)$ è la viscosità relativa della sospensione per valori di $\Phi = 1$ ossia in caso di completa solidificazione. k ed n sono dei parametri modificabili che vanno a modificare la forma della funzione sigmoideale che ne deriva. |
| $\eta_r(\dot{\varepsilon}, R) = \left(\frac{1 - \varphi^{\delta(\dot{\varepsilon}, R)}}{[1 - F(\dot{\varepsilon}, R)]^{B \Phi_*(\dot{\varepsilon}, R)}} \right)^{-B \Phi_m}$ | Frontoni et al. (2022) | $\eta_r(\max)$ è la viscosità relativa della sospensione. Per dettagli si rimanda a Frontoni et al. (2022). |

¹ Per i dettagli si rimanda alla letteratura riportata in Tabella e a Kolzenburg et al. (2022) e Vetere et al. (2022). Alcuni dei modelli sono disponibili nel materiale online “Cap.3_Liu et al 2017.xlsx e Cap.3_Vetere et al 2022.xlsx” al seguente link: <<https://doi.org/10.36253/979-12-215-0247-3>>.

ducono con buona accuratezza i dati sperimentali per sistemi diluiti o semi-diluiti ma non sono appropriati per sistemi concentrati. D'altra parte, è stato documentato come sistemi con contenuti cristallini $\Phi > \Phi_m$, possano fluire per il fatto che i cristalli possano allinearsi o quando ad esempio si ha la coesistenza di particelle grandi e piccole (sistema polidisperso). Infine, ricordiamo che dati sperimentali mostrano come possano deformarsi anche sistemi con $\Phi=1$ (esperimenti di *creep*, vedi cap. 4). Se ne deduce che c'è la neces-

sità di creare modelli reologici appropriati al fine di tracciare l'evoluzione di un sistema magmatico dallo stato liquido alla roccia che ne deriverà, attraverso i vari regimi (diluito-concentrato) di cui abbiamo parlato. Costa (2005), Caricchi et al. (2007), Costa et al. (2009) hanno cercato di seguire questa strada con la realizzazione di modelli empirici basati su dati sperimentali che riproducono sistemi con $0,0 < \Phi < 0,8$ e *strain rate* variabili. I risultati sono buoni e riproducono correttamente i dati sperimentali. Lo scopo di questi

ultimi modelli è quello di tracciare sia sistemi in cui la deformazione è controllata dal fluido che sistemi in cui le deformazioni sono controllate dalle particelle solide che, se incuneate le une alle altre, danno sostanzialmente un comportamento di tipo solido. Il punto nodale in questi modelli risulta essere l'identificazione del Φ_m (frazione cristallina critica; vedi sopra) che risulta variabile proprio in dipendenza della forma e della taglia cristallina. In questo contesto risulta utile richiamare e definire concetti di soglia critica reologica (*rheological critical melt percentage*, RCMP; Arzi 1978; Costa et al. 2009 e riferimenti associati) che identifica la transizione fra stato solido e stato fluido e di quanto velocemente questa transizione viene effettuata in un sistema magmatico. I valori proposti da Arzi (1978) per la RCMP sono 25-30% in volume di fuso in un sistema parzialmente fuso. Il lavoro sperimentale di van der Molen e Paterson (1979) supporta il lavoro di Arzi (1978) e introduce la frazione critica di fuso (*critical melt fraction*, CMF) per un contenuto cristallino $0,3 \geq \Phi \geq 0,5$. Quest'ultimo è pensato come una barriera limite per l'estrazione di liquido dal sistema magmatico. Ad esempio, in un sistema bifase (cristalli liquido) Vigneresse et al. (1996) sostengono che questa transizione risulta essere differente per sistemi che solidificano rispetto agli stessi sistemi che fondono e questo va a complicare ulteriormente lo scenario. Ji e Xia (2002) hanno esplorato alcuni modelli reologici per sistemi bifase concludendo che la viscosità relativa per sistemi concentrati può essere descritta usando il limite come in Reuss (1929) mentre per sistemi liquido dominanti si può far riferimento al limite di Voigt (1928). Petford (2003) nel revisionare i dati sperimentali sulla reologia delle sospensioni magmatiche evolute, ha evidenziato come la porosità possa far variare la RCMP. In ogni modo risulta difficile identificare un valore univoco sia per RCMP che per la CMF sia in sistemi naturali che dai dati prodotti in laboratorio e al fine di poter dare una risposta esaustiva è necessario proseguire con gli studi. Spesso esiste una difficoltà intrinseca nel traslare i dati sperimentali a sistemi naturali seppur i sistemi

con analoghi abbiano riscosso un certo successo (Spina et al. 2016). Risulta evidente come sia abbastanza complesso creare un modello che racchiuda l'evoluzione dei sistemi magmatici.

Sono chiamati in causa la Fisica, la Chimica, la Matematica e le Scienze della Terra, nonché tutta quella parte dell'Ingegneria che si occupa di Fluidodinamica. Solo così questa sfida potrà essere vinta facendo leva sulla sinergia da parte della comunità scientifica e con un approccio ed uno sforzo collettivo che deve, per forza di cose, essere multidisciplinare.

La progettazione sperimentale: metodologie e applicazioni

Nel 1963 Feynman affermava:

The test of all knowledge is experiment. Experiment is the sole judge of scientific “truth”. But what is the source of knowledge? Where do the laws that are to be tested come from? Experiment, itself, helps to produce these laws in the sense that it gives us hints (Feynman et al. 1963, 744).

Brevemente, il dato sperimentale è giudice della ‘verità’ scientifica. Cos’è un esperimento? È una simulazione fatta in laboratorio che, nel caso della petrologia, va a misurare le proprietà termodinamiche e fisiche del magma e delle rocce all’interno della Terra!

Quello che risulta impossibile oggi riprodurre in laboratorio, è il tempo inteso come tempo geologico. Ci sono processi sulla Terra che hanno impiegato milioni di anni ed in questo caso anche il più paziente degli sperimentalisti fallirà inesorabilmente nel riprodurli. Quello che si tende a fare è simulare i processi che all’equilibrio porteranno alla formazione di determinati minerali essendo l’equilibrio termodinamico il fine ultimo cui tutti i processi tendono in un periodo più o meno lungo (in questo caso, il concetto di ‘più o meno’ potrebbe indicare tempi che vanno dai

minuti/ore a milioni di anni). Se ne deduce che l’extrapolazione a casi reali deve essere fatta tramite l’utilizzo della termodinamica e delle sue leggi.

Gli esperimenti ci danno l’aiuto necessario a formulare delle leggi (chimico-fisiche) e, allo stesso tempo, forniscono suggerimenti su quale sia la strategia migliore da perseguire al fine di ottenere le risposte che si cercano. Saranno utili solo quegli esperimenti che prendono in considerazione e si confrontano con altri dati sperimentali quali quelli geofisici, di campagna, mineralogici, etc. In petrologia ci si affida ad esperimenti designati a descrivere cosa accadrà se procediamo in una certa direzione anziché in un’altra. La taglia, la forma e la dimensione dei cristalli danno, ad esempio, informazioni su processi quali il raffreddamento di un sistema da cui la roccia si è poi generata. Se consideriamo poi le possibili zonature nei cristalli (ossia concrescimenti con composizione chimica variabile che indicano condizioni P-T a contorno non statiche, quindi non isoterme o isobariche ed a volte non isochimiche) allora potremo avere informazioni sulle variazioni P-T che lo stesso cristallo ha avuto durante la sua storia, dalla nascita (processi di nucleazione e crescita) fino al

giorno in cui lo si campiona e lo si studia. Questo porta ad un'interpretazione quantitativa del dato sperimentale.

La simulazione sperimentale ha, però, dei limiti. Oggi riusciamo a riprodurre pressioni e temperature propri dei sistemi magmatici con una buona precisione. I processi che riguardano la petrologia sperimentale vanno da profondità relativamente basse (cristalli ca. 0-20 kbar) a profondità mantelliche dell'ordine di 150-200 km che tradotto in termini di pressione equivalgono a ca. 50-70 kbar (considerando un gradiente barico di 3 km/kbar); per ciò che riguarda le temperature magmatiche sono in genere comprese fra 700-1300 °C (vedi Cap. 2).

Eccepire tali profondità risulta essere relativamente complesso sperimentalmente e la geofisica (seppur in modo indiretto) è il migliore approccio su cui vincolare le nostre assunzioni. Infatti, è grazie alla geofisica che abbiamo una foto abbastanza chiara dell'interno della Terra e di come esso è suddiviso (Crosta, Mantello, Nucleo esterno ed interno). Il limite maggiore è il tempo. I processi magmatici (come pure quelli metamorfici) possono richiedere milioni di anni, ma i ricercatori non possono essere così pazienti. Gli esperimenti possono durare minuti, ore, giorni o anche settimane e fino a mesi. Pertanto, per ragioni cinetiche, molti esperimenti vengono eseguiti a temperature più elevate di quelle che sono normalmente ipotizzate per le condizioni naturali.

Un'altra limitazione è data dalla dimensione dei campioni. In generale, le macchine che simulano pressioni e temperature più elevate hanno campioni di dimensioni molto ridotte, da qualche decina di mg a 0,1 mg (pistone cilindro e Multi-Anvil, rispettivamente; vedi sotto). Campioni così piccoli possono essere 1) difficili da analizzare e 2) in certi casi, difficili da confrontare con quelli naturali. Addirittura, alcune condizioni di disequilibrio, che possono persistere anche ad alte temperature o per lunghi tempi sperimentali, potrebbero essere impossibili da simulare. Ultima, ma non per importanza, è la problematica dei costi. Le macchine che

riproducono condizioni cristalline o mantelliche, possono essere molto costose non solo da comprare ma anche da gestire e mantenere. Al di là di tutte le problematiche elencate, dalla nascita della petrologia sperimentale si sono fatti enormi passi avanti ed oggi riusciamo a simulare processi magmatici e vulcanici di estrema importanza.

L'approccio petrologico sperimentale si potrebbe riassumere come segue: si campiona una roccia, la si studia con i classici metodi che la petrografia offre, si fa una classificazione e poi, si tenta di riprodurre in laboratorio il liquido genitore che l'ha creata. Una serie di esperimenti a diverse condizioni di T e P daranno vita ad una serie di dati e nel caso in cui si riesca a duplicare la paragenesi della roccia campionata, le condizioni T-P di quel particolare esperimento saranno quelle che cui tale roccia si è formata. Ma è davvero così semplice? Davvero i processi che avvengono all'interno della terra seguono il concetto di equilibrio termico e barico? Nella maggior parte dei casi, i risultati possono essere abbastanza contrastanti con quello che il nostro campione naturale mostra. Le ragioni possono essere molteplici, tra cui, il ruolo dei volatili, variazioni di P-T o anche variazioni delle condizioni del sistema in termini di fO_2 che determina l'assemblaggio mineralogico. È qui che la modellistica termodinamica ci viene in soccorso e spesso ci dà risposte corrette per l'estrapolazione delle condizioni di formazione della nostra roccia.

Quindi, i dati ottenuti sperimentalmente in qualche modo serviranno per la costruzione di modelli di calcolo della pressione, della temperatura o per la determinazione di altri parametri fisici dei magmi e delle rocce. Un esempio per tutti è dato dall'ormai iconico MELTS, modello termodinamico sviluppato a partire da Ghiorso e Sack (1995) ed ancora in evoluzione. Lo sperimentista raccoglierà in laboratorio tutti i dati termodinamici necessari: Entalpia (H), entropia, (S), capacità termica (C_p), volume (V), espansione termica e compressibilità per creare il modello necessario a riprodurre quelle particolari condizioni di interesse geologico. A tale proposito bisogna ricordare che, nel caso in cui si utilizzino

delle composizioni per così dire 'esotiche', o che comunque non siano state testate ed inglobate nel modello stesso, i dati risultanti dall'approccio sperimentale e quelli derivanti dall'utilizzo del modello, potranno essere molto diversi. Allo stesso modo, esperimenti per la determinazione delle proprietà fisiche dei magmi, quali quelli per la misura della viscosità, hanno consentito di costruire modelli che ci permettono di calcolare le viscosità dei fusi silicatici per diverse composizioni, contenuti d'acqua e temperature (Giordano et al. 2008; Huy and Zhang 2010). Un petrologo sperimentale deve avere come base di partenza un buon progetto sperimentale. In generale gli esperimenti sono molto costosi e comportano tempi abbastanza lunghi per la preparazione e l'esecuzione. Perciò, prima di procedere, è necessaria una buona progettazione, poi un'oculata scelta dei materiali, delle temperature, delle pressioni, etc. delle strumentazioni, al fine di minimizzare le probabilità di un, sempre possibile, fallimento. Indipendentemente dal tipo di esperimento che si vuol fare (testare un'ipotesi o definire la velocità di un processo geologico) bisogna, prima di iniziare una campagna sperimentale, considerare diversi fattori.

In generale, un esperimento di petrologia è designato a riprodurre condizioni naturali alla scala del laboratorio. Siamo oggi in grado di generare condizioni di temperatura e pressione simili a quelle di interesse geologico ma quello che ancora ci 'viene difficile' (per non dire impossibile) è progettare degli esperimenti che vadano a coprire (come sopra accennato) sia scale volumetriche che scale temporali adeguate.

4.1 Preparazione del campione, contenitori e tecniche di fusione

Prerogativa importante è far in modo che il nostro campione di riferimento raggiunga l'equilibrio chimico e/o reagisca abbastanza ve-

locemente su tempi dell'ordine delle ore o dei giorni. A questo scopo quello che si fa, è polverizzare il campione naturale (la roccia) finemente prima di utilizzarlo. Nel caso in cui si voglia studiare una roccia ignea, l'ideale, per una semplice interpretazione dei dati, è iniziare con un sistema semplificato quanto più possibile, e cioè utilizzare dei campioni sintetici. Questo implica che nella procedura iniziale, componenti quali l'acqua e/o gli elementi in traccia non vengano considerati. Per la preparazione esistono diverse opzioni ma quella che spesso viene utilizzata è mescolare, nelle dovute proporzioni, gli ossidi, idrossidi e carbonati (sintetici) che compongono la nostra roccia e produrre un vetro. Si possono anche preparare delle soluzioni gel che riproducano il nostro sistema o, in altri casi, si preferisce preparare un vetro utilizzando proprio la roccia naturale polverizzata, facendo attenzione che il processo di fusione sia adeguato a liberare i volatili (presenti nella maggior parte, se non in tutte le rocce naturali) cautamente con protocolli *step by step* che prevedono la fusione di piccole quantità di polvere di roccia per volta¹.

Una volta che il campione è pronto per essere riscaldato/fuso, si pone il problema del contenitore da utilizzare. Le caratteristiche di un contenitore vanno dalla 1) stabilità alle condizioni sperimentali; 2) non deve reagire con la fornace (termoelementi e o ceramiche che la compongono) e con il materiale sperimentale (roccia o minerale o vetro o polvere di roccia o vetro...).

I contenitori più comuni sono di Pt o PtRh che con una temperatura di fusione di circa 1770 °C a pressione ambiente e per la loro stabilità sia in condizioni ossidate che ridotte (quindi diverse condizioni di fO_2 , vedi Cap. 3). Il Pt non reagisce con i fusi silicatici eccetto che con il ferro. Ne deriva che la composizione del fuso nel tempo possa variare visto che il Fe si lega col Pt e quindi, soprattutto per la parte vicino ai bordi del crogiolo, il materiale investigato può, in dipen-

1 Un esempio della quantificazione di un sistema, tramite l'utilizzo di ossidi sintetici, è riportato nel materiale supplementare online "Cap. 4_sintesi_vetri.xlsx" al seguente link: <<https://doi.org/10.36253/979-12-215-0247-3>>.

denza del tempo, risultare impoverito del ferro originariamente presente. Una parziale soluzione al problema è saturare i contenitori col ferro e utilizzare leghe di AgPd AuPd, Au, Mo o grafite tenendo presente che le temperature di utilizzo varieranno in base al contenitore usato (per esempio se si utilizza oro, si deve tener conto del fatto che ha una temperatura di fusione di circa 1063 °C a pressione ambiente). Le alte temperature sono possibili grazie all'utilizzo di fornaci. Ne esistono di diversi tipi. Esempi sono quelle prodotte dalla Nabertherm o Carbolite aziende leader nel settore².

In breve, le fornaci più utilizzate nella petrologia sperimentale, raggiungono temperature fino ai 1600-1800 °C e la maggior parte lavorano a condizioni redox pari a $fO_2=0,68$ (ambiente). Le forme variano da fornaci a camera a fornaci a tubo (vedi Figura 1). Quelle convenzionali sono composte da elementi riscaldanti di disiliciuro di molibdeno ($MoSi_2$), ma si trovano anche fornaci con termoelementi di carburo di silicio. I primi sono molto stabili fino a temperature di ca. 1800°C e tempi di utilizzo abbastanza lunghi (giorni/mesi).

4.2 Termocoppie

Per la misurazione delle alte temperature (> 600°C) si possono utilizzare sia gli infrarossi (pirometri) che le termocoppie. Il vantaggio della tecnologia IR risiede nella possibilità di ottenere una misurazione senza dover entrare a diretto contatto con il materiale investigato e quindi senza il rischio di una contaminazione del campione in esame. Inoltre, possono essere utilizzati a distanza di sicurezza senza l'utilizzo di imponenti e costosi sistemi di protezione. Le industrie metallurgiche utilizzano molto questi sistemi, che possono misurare temperature da 40 °C fino a 4000 °C. Visti i costi relativamente elevati, per le temperature più basse si preferiscono le termocoppie che hanno un livello di pre-

cisione comparabile. Le Termocoppie sono dei trasduttori di temperatura, ossia dei sensori atti a misurare la temperatura tramite la giunzione di due diversi conduttori metallici uniti tra loro all'estremità. Il punto d'unione identifica quello che viene chiamato giunto caldo di misura. Esistono termocoppie di vario tipo a seconda degli intervalli di temperatura da monitorare. La Tabella 2 ripete le più comuni. Ma come funzionano? Nel 1822, il fisico estone Thomas Seebeck scoprì che la giunzione tra due metalli diversi genera una tensione, seppur piccola, che è funzione della temperatura.

Da questa scoperta casuale nacquero le termocoppie che si basano su questo effetto chiamato appunto effetto *Seebeck* (Tabella 2). È possibile utilizzare qualsiasi tipo di metallo, l'unico vincolo è che i due fili metallici differiscano fra di loro. La Figura 2 mostra una rappresentazione di vari tipi termocoppia. Quelle esposte e quelle saldate alla guaina danno una risposta immediata nella lettura della temperatura grazie al trasferimento di calore rapido dei metalli ma un diretto contatto col metallo della guaina non garantisce una misura corretta per il fatto che il circuito elettrico può avere problemi di massa. L'accuratezza della misura e l'intervallo di misura possibile dipendono come visto, dai materiali che si utilizzano (Tabella 2) ma poche restituiscono un errore dell'ordine di ± 1 °C. In petrologia sperimentale le termocoppie tipo R ed S sono le più comuni con un'accuratezza di $\pm 1-5$ °C (pressione ambiente). Ad alte pressioni, siccome non si effettuano correzioni per la *emf*, l'incertezza della misura potrebbe aumentare.

4.3 Tecnica delle alte pressioni: autoclave a riscaldamento esterno (EHPV) ed interno (IHPV), e presse a mezzo solido (PC, MA, DAC)

Iniziamo col dire che su un campione sperimentale la pressione può essere generata tramite

2 Per i dettagli si rimanda ai seguenti indirizzi: <<https://nabertherm.com/en/products/laboratory/high-temperature>>; <<https://www.carbolite-gero.it/it/prodotti/fornaci/>> (2023-11-09).

Tabella 1 – Esempio di un foglio di calcolo per la preparazione di un vetro.

| Ossidi | Peso molecolare | Composizione del vetro | mol% | Materiale di partenza | Peso molecolare | Note | Massa del vetro |
|--------------------------------|--------------------|---------------------------|---------|--|--------------------|---|----------------------|
| | (g/mol) | wt% Ossidi | Ossidi | | | | 100,00 (g) |
| SiO ₂ | 60,08 | 61,38 | 59,43 | SiO ₂ | 60,08 | Vetro SiO ₂ !!! | 61,4291 |
| GeO ₂ | 104,59 | | 0,00 | GeO ₂ | 104,59 | | 0,0000 |
| TiO ₂ | 79,9 | 0,33 | 0,24 | TiO ₂ | 79,9 | | 0,3303 |
| B ₂ O ₃ | 69,62 | | 0,00 | H ₃ BO ₃ | 61,83 | alternative? | 0,0000 |
| Al ₂ O ₃ | 101,96 | 9,04 | 5,16 | Al ₂ O ₃ | 101,96 | assorbe H ₂ O | 9,0472 |
| Ga ₂ O ₃ | 187,44 | | 0,00 | Ga ₂ O ₃ | 187,44 | | 0,0000 |
| Fe ₂ O ₃ | 159,69 | | 0,00 | Fe ₂ O ₃ | 159,69 | | 0,0000 |
| FeO | 71,85 | | 0,00 | Fe ₂ O ₃ | 159,69 | | 0,0000 |
| MnO | 70,94 | 0,00 | 0,00 | Mn ₃ O ₄ | 228,81 | alternative? | 0,0000 |
| MgO | 40,31 | 14,13 | 20,39 | MgO | 40,31 | Assorbe CO ₂ , H ₂ O | 14,1413 |
| CaO | 56,08 | 7,17 | 7,44 | CaCO ₃ | 56,08 | | 7,1757 |
| SrO | 103,62 | | 0,00 | SrCO ₃ | 147,63 | | 0,0000 |
| BaO | 153,34 | | 0,00 | BaCO ₃ | 197,35 | | 0,0000 |
| PbO | 223,19 | | 0,00 | PbO | 223,19 | | 0,0000 |
| Li ₂ O | 29,88 | | 0,00 | Li ₂ CO ₃ | 73,89 | | 0,0000 |
| Na ₂ O | 61,98 | 7,74 | 7,26 | Na ₂ CO ₃ | 105,99 | | 13,2465 |
| K ₂ O | 94,2 | 0,13 | 0,08 | K ₂ CO ₃ | 138,21 | | 0,1909 |
| Rb ₂ O | 186,49 | | 0,00 | Rb ₂ CO ₃ | 230,95 | | 0,0000 |
| Cs ₂ O | 281,81 | | 0,00 | Cs ₂ CO ₃ | 325,82 | | 0,0000 |
| P ₂ O ₅ | 141,94 | 0,00 | 0,00 | (NH ₄)H ₂ PO ₄ | 115,03 | | 0,0000 |
| S | 32,064 | | 0,00 | CaSO ₄ | 136,14 | | 0,0000 |
| F | 18,998 | | 0,00 | K ₂ SiF ₆ | 220,27 | | 0,0000 |
| Somma | | 99,92 | 100,00 | | | | |
| | mol/100 g | 1,72 | 5812,43 | g/100mol | | | |

Note – Input: Composizione in peso % e massa del vetro in g. Programma di riscaldamento: Strettamente dipendente dalla composizione e quindi dalla viscosità del sistema e dalla temperatura di liquidus. Per composizioni di aluminosilicati (Riolite, dacite, andesite, basalto, trachite, fonolite) si suggerisce di inserire la miscela nel crogiolo riscaldato con la procedura step by step in fornace a 1600°C. Completata la fusione si suggerisce di tenere il liquido a 1600 °C per 3-4 ore per una completa omogeneizzazione e affinamento prima di raffreddarlo velocemente. I vetri ottenuti vanno rimacinati e rifusi per incrementare il grado di omogeneità. Silicati alcalini: al fine di prevenire la perdita degli alcali si suggerisce una fusione a più basse temperature (1300-1400 °C). Per i borati ed i fosfati si suggerisce di fondere a più bassa temperatura 1000-1200°C, sempre in dipendenza della temperatura di liquidus.

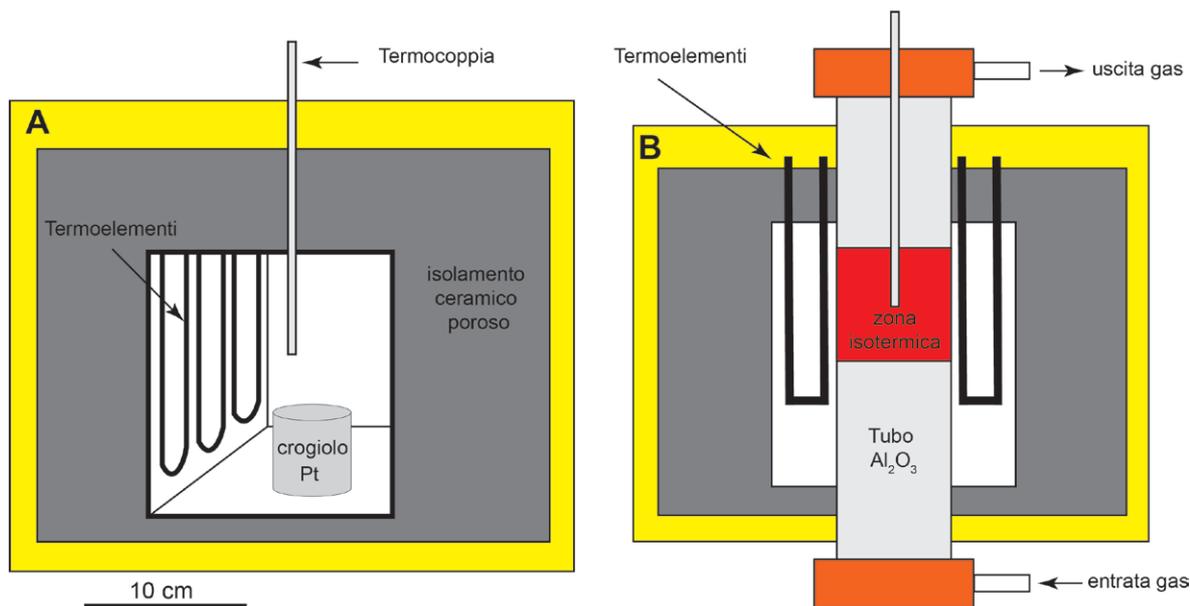


Figura 1 – A) schema di fornace a camera; B) schema di fornace a tubo con relativo sistema di controllo della fugacità tramite immissione di gas.

Tabella 2 – Termocoppie¹.

| Tipo | Metallo (+) | Metallo (-) | Intervallo di T (°C) | EMF nell'intervallo di T |
|------|------------------------------------|-------------|----------------------|--------------------------|
| J | Fe | Co | -210 / 1200 | -8,095 / 69,553 |
| K | Chromel | Alumel | -270 / 1370 | -6,458 / 54,886 |
| T | Cu | Co | -200 / 400 | -6,258 / 20,872 |
| E | Chromel | Co | -270 / 1000 | -9,385 / 76,373 |
| R | Pt ₈₇ /Rh ₁₃ | Pt | -50 / 1480 | -0,226 / 21,101 |
| S | Pt ₉₀ /Rh ₁₀ | Pt | -50 / 1768 | -0,236 / 18,693 |

Le termocoppie di tipo J sono anche dette Fe/Co perché hanno il polo positivo in Ferro e il polo negativo in Costantana; Le termocoppie di tipo K sono costituite da Chromel (lega di nichel e cromo) e Alumel (lega di nichel e alluminio). Il tipo T è costruito con rame al positivo e Costantana al negativo; tipo E formate da Chromel (+) e Costantana (-) ed infine il tipo S Platino con rodio al 10% per il polo positivo e Pt per il negativo. EMF= forza elettromotrice proporzionale alla temperatura. Per dettagli visita il sito seguente: <<https://www.thermocoupleinfo.com/type-r-thermocouple.htm>> (2023-11-10).

un gas, un liquido o un solido (deformabile). Per ciò che riguarda la petrologia sperimentale, non esiste ad oggi uno strumento in grado di passare da pressioni molto basse e temperature elevate ad alte pressioni e temperature. Le oggettive problematiche sperimentali possono essere risolte con

l'aiuto di diverse strumentazioni come mostrato nella Figura 3 che coprono un ampissimo spettro di condizioni P-T. Si noti come sia possibile raggiungere pressioni di centinaia di GPa e quindi simulare processi che avvengono anche a libello del nucleo (Terrestre e non; vedi cap. 6).

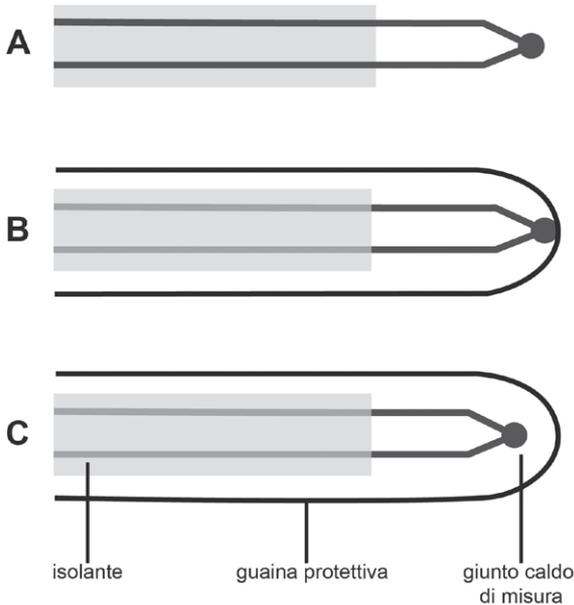


Figura 2 – Una termocoppia senza né guaina né protezione è detta termocoppia esposta (a) e permette l’utilizzo di piccoli sensori che misurano direttamente l’oggetto in questione con tempi di risposta molto rapidi; (b) tipo di termocoppia saldato alla guaina che essendo metallica assicura un trasferimento di calore rapido ma la misura è suscettibile a variazioni causate proprio dal contatto; (c) in questo caso essendo la termocoppia isolata dalla guaina la risposta nel misurare la temperatura risulta lenta a causa dello strato isolante. Le termocoppie A e C sono quelle maggiormente utilizzate.

Di seguito alcune delle strumentazioni presentate nella Figura 3 verranno descritte in dettaglio.

- EHPV: L’autoclave a riscaldamento esterno (Externally Heated Pressure Vessel) è nato nei primi del ’900 (Morey 1918; Morey and Fenner 1917; vedi Figura 4). Sostanzialmente è un tubo composto da diverse leghe metalliche in cui è praticato un foro dove troverà l’alloggiamento il campione. Questo cilindro metallico (porta campione) viene poi inserito nella fornace che sostanzialmente è composta da un involucro di metallo in cui è contenuta la fornace alla cui estremità c’è una valvola che permette pressioni massime dell’ordine di

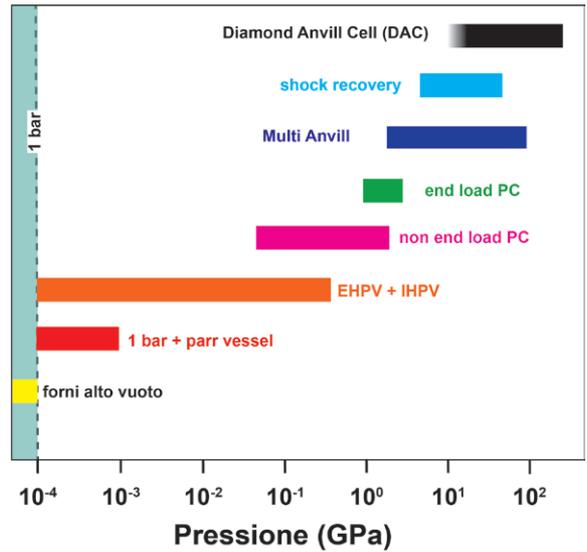


Figura 3 – Pressioni di esercizio delle strumentazioni più utilizzate nella petrologia sperimentale.

10 kbar a circa 750-1000 °C di temperatura, in dipendenza della pressione. Il mezzo utilizzato per pressurizzare il sistema può essere liquido (H₂O) oppure gassoso (Ar). Queste autoclavi possono essere posizionate anche verticalmente. I campioni (posizionati in tubi di metallo nobile (Au, AuPd, Pt) che possono essere inseriti hanno di solito diametri non superiori a 8 mm e lunghezze dell’ordine di circa 4-5 cm. Tali lunghezze sono strettamente dipendenti dall’efficacia delle fornaci ad avere una temperatura stabile per aree comparabili a quelle occupate dal campione stesso. Quindi, un’accurata calibrazione della fornace risulta necessaria prima di fare gli esperimenti. Utilizzando questi setup, è possibile anche inserire dei buffers opportuni per la simulazione sperimentale in condizioni redox peculiari.

- IHPV: La Figura 5 rappresenta un’autoclave a riscaldamento interno (Internally Heated Pressure Vessel) che probabilmente è quella che viene maggiormente utilizzata nel campo della petrologia sperimentale. Condizioni d’impiego possono raggiungere i 10 kbar di pressione ed i 1500 °C, tem-

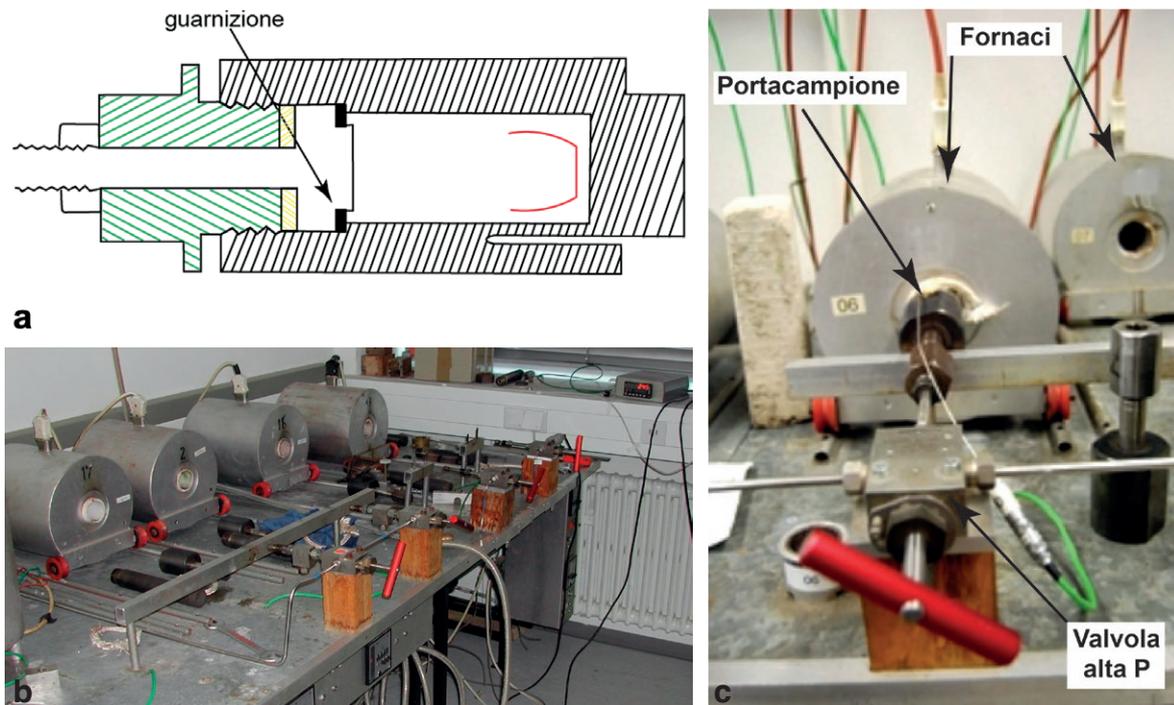


Figura 4 – (a) Schematizzazione del progetto come da Morey (1918) e Morey and Fenner (1917); (b) batteria di autoclavi esterni; (c) dettaglio di un autoclave esterno. Nella batteria di fornaci e autoclavi a riscaldamento esterno (b) come nei dettagli dell'autoclave in funzione operativa (c) si utilizza Ar come medium per la pressione (laboratorio di petrologia sperimentale presso il dipartimento di Mineralogia dell'Università di Hannover (LUH), Germania).

perature decisamente più alte rispetto alle autoclavi a riscaldamento esterno di cui sopra. La fornace, in questo caso è posizionata all'interno dell'autoclave. L'apparato sperimentale in linea di principio è piuttosto semplice: ha geometria orizzontale o basculante, ed è formato da un involucro cilindrico di metallo ad alta resistenza meccanica, le cui estremità sono chiuse da due grosse viti e da una serie di guarnizioni e valvole che consentono il passaggio del gas, di solito Ar, per la pressurizzazione del sistema. I volumi sperimentali sono dell'ordine di max 10cm^3 (ma questo dipende dalla conformazione dell'IHPV (IHPV con tecnica del *rapid quench* ha vol max per il campione dell'ordine max $4\text{-}5\text{ cm}^3$; Figura 5). Il forno, essendo all'interno dell'autoclave, viene anch'esso pressurizzato. Di solito queste

fornaci sono costruite in casa e utilizzano il sistema a due loop. L'avvolgimento con fili di kanthal di un tubo ceramico di circa 1 cm di diametro e lungo ca. 30 cm dà inizio alla costruzione. Si utilizzano poi delle ceramiche (tipo mullite) per isolare il tutto. Anche in questo caso il mezzo di pressione è un gas inerte (generalmente Ar) e quindi la pressione esercitata è di tipo idrostatico.

Gli svantaggi risiedono nel fatto che il sistema di pressurizzazione è molto complicato e i forni sottoposti a pressione si rompono facilmente. Anche per queste apparecchiature, a causa del gas in pressione, va ricordata la loro potenziale pericolosità per l'operatore, che nel caso della IHPV può essere elevata tanto da richiederne la loro adeguata schermatura protettiva in camere blindate.

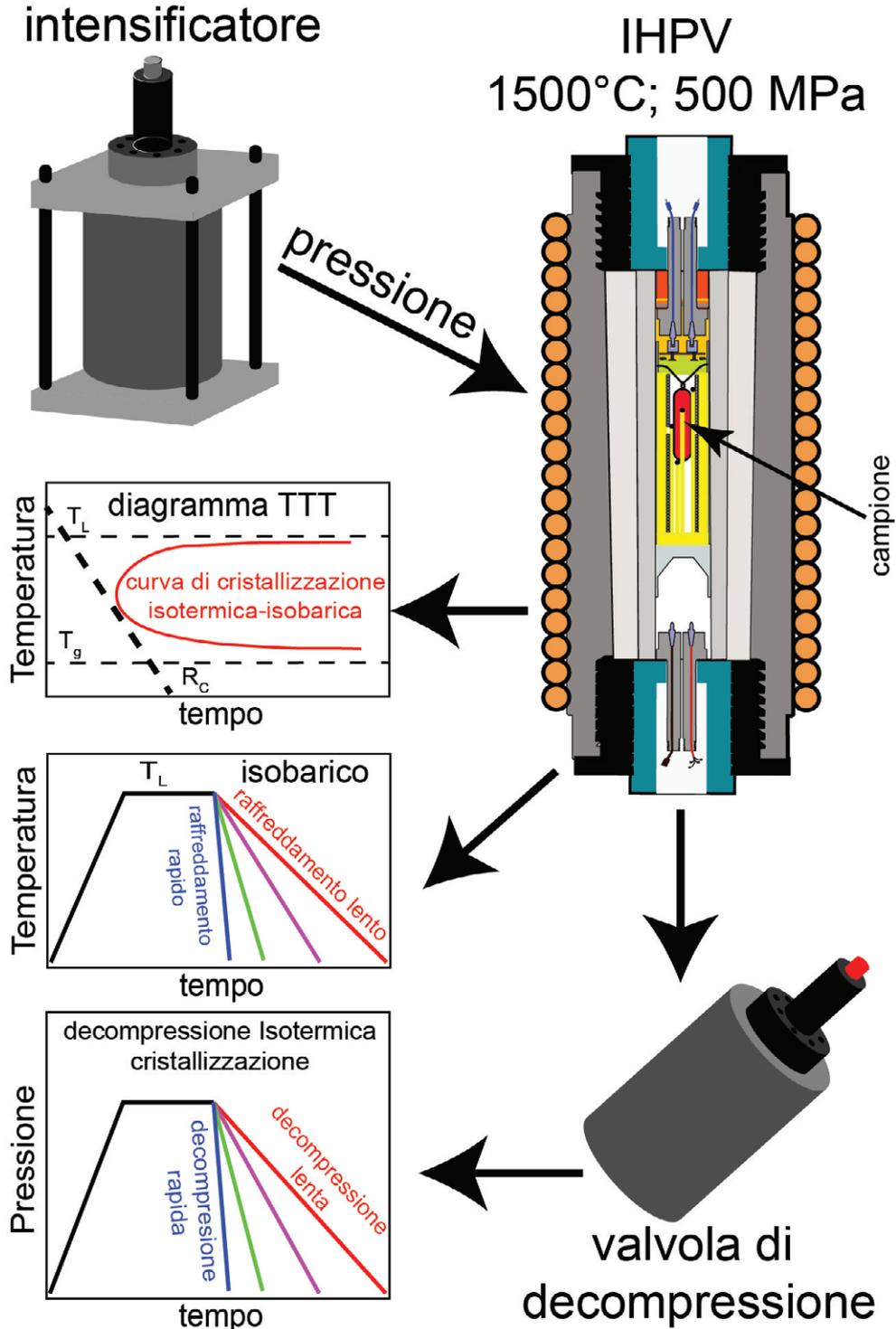


Figura 5 – Schema di un IHPV e relativi studi sperimentali possibili: stabilità delle fasi solide in un sistema magmatico, cinetica di crescita cristallina, decompressione nonché studio di parametri fisici del magma attraverso varie tecniche (esempio: *falling sphere* per la viscosità).

Questo strumento è ideale per lo studio dei processi ignei e metamorfici in condizioni crostali. È molto utilizzato, inoltre, per esperimenti di equilibrio fluido/liquido e/o fluido/cristalli.

L'autoclave è raffreddata continuamente in modo da aumentarne la resistenza del metallo alla pressione interna.

I vantaggi di questa strumentazione sono molteplici: 1) applicazione di una pressione idrostatica; 2) un'accurata misura di pressione e temperatura; 3) un gradiente di temperatura sul campione molto basso; 4) presenza di una camera porta-campioni molto spaziosa (possono essere inserite fino a dieci capsule del diametro esterno di 3 mm); 5) possibilità di controllare la f_{O_2} tramite una membrana di idrogeno.

Le presse a mezzo solido (*piston cylinder*, PC, *multi anvil*, MA e *diamond anvil cell*, DAC) si utilizzano per esperimenti che necessitano di pressioni di esercizio superiori a 1,0 GPa (30 km di profondità; Figura 3). Il motivo del loro utilizzo per queste alte pressioni sta nell'intrinseca pericolosità nell'utilizzo dei gas a queste pressioni e quindi si utilizza un mezzo solido. In queste macchine, la pressione è unidirezionale ossia esercitata da due cilindri uno opposto all'altro. Per poterla rendere idrostatica si devono modificare geometrie e materiali di cui sono costituiti i porta-campioni che la esercitano.

- PC: Il 'pistone cilindro' (Figura 6) fu progettato per esperimenti ad alta pressione ed alta temperatura. Fu utilizzato la prima volta da Parsons (1888) ed in seguito da Bridgman (1940) che ne modificò e migliorò il progetto originale. Boyd e England (1960) saranno i primi ad utilizzarlo per problematiche inerenti le Scienze della Terra. Questa apparecchiatura è in grado di effettuare esperimenti a pressioni fino a 7,0 GPa e temperature di 2000 °C (e oltre) che hanno allargato il campo delle investigazioni sui comportamenti delle rocce e quindi sulle reazioni a livello petrologico all'interno della Terra e fatto sì che si potesse avere un quadro più esaustivo in concerto coi dati geofisici. Come esempio per la costruzione dei moderni pistoni cilindro si prende an-

cora il modello descritto da Boyd e England (1960) dove la pressione si genera in primis attraverso l'ausilio di una pompa idraulica; poi viene trasmessa al pistone che agisce sul campione tramite un altro pistone di dimensioni maggiori. A causa della riduzione dell'area utile, passando da un pistone all'altro, si verifica un'amplificazione della pressione pari a $(R/r)^2$, dove R e r rappresentano rispettivamente il raggio del pistone grande e di quello del pistone piccolo. Di conseguenza, al variare delle dimensioni dei pistoni si riescono ad ottenere diversi intervalli di pressione da esercitare sul campione in esame.

Esistono due tipi di PC: 1) *end-loaded* e 2) *non end-loaded*. Il primo ha due pompe idrauliche che permettono pressioni più elevate. Con questa configurazione la pressione di lavoro (limitata alla resistenza dell'acciaio; convenzionalmente $P \leq 3$ GPa ma per leghe particolari si possono raggiungere 5,5 GPa) può essere aumentata di circa 0,03 GPa per tonnellata di carico applicato.

Il PC tipo *non end-loaded* consente $P \leq 2,2$ GPa che corrisponde alla pressione di rottura del carburo di Tungsteno, il materiale costituente la parte centrale dell'autoclave (*inner core*). A parte la laboriosa preparazione del campione, questo genere di apparecchiature non presentano particolari difficoltà di utilizzo. Uno dei pochi svantaggi è un'accuratezza della pressione minore rispetto alle autoclavi che utilizzano, come mezzo per aumentare la pressione, i gas.

- MA: La pressa multipla è stata progettata ed assemblata in Giappone verso la fine degli anni '50. I modelli di pressa multipla sono diversi: 1) ad anello; 2) tetraedrica; 3) cubica; 4) MA6/8. Per impieghi che riguardano la petrologia sperimentale si preferisce utilizzare la MA6/8 e la pressa cubica (DIA). La MA6/8 può generare $P \leq 25,0$ GPa e arrivare a $T \leq 2800$ °C. Lo strumento è costituito da due basi di acciaio che vengono compresse una contro l'altra per mezzo di una pressa idraulica. La geometria cubica in questi apparati sperimentali permette di avere carichi variabili da $0,6 \times 10^6$ kg a 2×10^6 kg. Tali configurazioni



Figura 6 – Dettagli delle parti che costituiscono il cuore del pistone cilindro.

permettono una pressione finale idrostatica (per dettagli Misiti e Iarocci 2008). La cella di pressione è costituita da un ottaedro di

MgO al cui interno è inserito il campione. Il forno è costituito da grafite o LaCrO_3 ed al suo interno sono posizionati il campione, il

porta-campione e la termocoppia. La pressione genera una deformazione sul campione che viene misurata da un trasduttore.

- DAC: tramite l'incudine a diamante è possibile generare pressioni simili a quelle del nucleo terrestre con valori massimi di pressione e temperatura di $\gg 200,0$ GPa e 3000 °C. Due diamanti costituiscono la parte essenziale di questa strumentazione con una guarnizione di metallo e due supporti in berillo. Vantaggi di questa tecnica: possibilità di raggiungere pressioni molto alte in un apparato molto piccolo e a basso costo. La trasparenza del diamante e le sue dimensioni permettono di osservare i cambiamenti di fase che avvengono durante la corsa sperimentale. Svantaggi: ad alte temperature lo strumento è difficile da usare. inoltre, il campione è molto piccolo e c'è un alto gradiente di pressione dal centro alla periferia del diamante (per dettagli Miniti e Iarocci 2008).

Le diverse tecniche sopra illustrate sono quelle che vengono maggiormente utilizzate nella simulazione di processi ad alte temperature e pressioni. Ne esistono altre, per alcuni aspetti abbastanza singolari nelle procedure di esercizio, tipo quella di utilizzare le onde d'urto create da un proiettile sparato su un campione in una camera. Uno dei laboratori leader è quello costruito presso l'università della California, dove presso il dipartimento di scienze della Terra e Planetarie (UCDavis), sono installati due cannoni capaci di simulare eventi quali le collisioni planetarie proprio tramite l'ausilio di proiettili sparati a velocità di circa 25.000 km/h. il cambiamento delle fasi da reazioni innescate dalle pressioni e dalla temperatura generata all'impatto di questi proiettili sulle rocce possono migliorare le conoscenze che abbiamo a livello di impatti planetari e simulare eventi quali quella della nascita della Luna dopo l'impatto con la Terra primordiale di Theia (anche se non universalmente accettato, è uno dei possibili processi che avrebbero genera-

to la nostra Luna). Naturalmente, eventi quali le variazioni di fasi nei sistemi rocciosi e cambiamento strutturale delle fasi cristalline post collisione danno informazioni non solo su come i pianeti si siano formati ma anche come tali fasi reagiscono a pressioni geologicamente rilevanti per la nostra Terra (Nucleo)³.

La Tabella 3 riassume i campi di applicazione in termini di pressione e temperatura delle varie tecniche descritte. Quindi, nella progettazione sperimentale si deve tener conto delle pressioni e delle temperature che si vogliono investigare e da qui, scegliere poi l'apparecchiatura più adeguata in termini di prestazioni che meglio simulino la vostra idea sperimentale.

4.4 Alcune tecniche sperimentali utilizzate per la determinazione della viscosità dei magmi

Falling sphere, viscosimetro e *creep* sono ad oggi le metodologie maggiormente utilizzate per investigare le viscosità dei magmi ad alte temperature e pressioni.

4.4.1 *Falling sphere*

Tra i tanti, il metodo delle *falling spheres* è uno dei più utilizzati. Semplice, preciso e adatto per misure di viscosità di fluidi compresi tra 10^1 - 10^6 Pa s può essere utilizzato per misurare le viscosità sia di liquidi che di sistemi parzialmente cristallizzati ad alta temperatura e pressione. Si avvale della legge di Stokes del 1851 che esprime la forza di attrito viscoso a cui è soggetta una sfera in moto laminare rispetto ad un fluido.

Tale legge può essere espressa, nel modo seguente:

$$\eta = \frac{2 r^2 g \Delta \rho t}{9d} C_f \quad (4.1)$$

Con:

η = viscosità (in Pas)

r = raggio della sfera (m)

3 Per i dettagli si rimanda a: <https://geology.ucdavis.edu/read/stewart_shockwave> (2023-11-10).

Tabella 3 – Pressioni e relative profondità raggiungibili utilizzando EHPV, IHPV, Piston Cylinder e Gas Gun.

| Apparati | Pressione in kbar | Profondità in km |
|----------------------|-------------------|---------------------|
| EHPV-IHPV | ~ 10 | ~30 |
| Piston Cylinder | ~ 40 | ~ 120 |
| Multienvil press | ~ 350 | ~ 850 |
| Gas Gun ¹ | ~ 2.000 | ~ Impatti planetari |

Esperimenti con proiettili sparati a velocità prossime a 7/8 km/s che impattando sul campione producono pressioni capaci di modificare strutturalmente gli intorni dell'impatto. Questo genere di esperimenti viene condotto per simulare gli impatti planetari. Per maggiori informazioni si rimanda a: <https://geology.ucdavis.edu/read/stewart_shockwave> (2023-11-10) e agli studi della professoressa Sarah T. Stewart.

g = forza gravitazionale (m/s^2)
 $\Delta\rho$ = differenza di densità fra la sfera ed il fluido (kg/m^3)
 t = tempo (s)
 d = distanza (m) (distanza percorsa dalla sfera)

C_f , la correzione di Faxen, tiene conto del rapporto fra il raggio del contenitore (R), ed il raggio (r) della sfera che si utilizza. Si noti che più piccola è la sfera, minore sarà la correzione da apportare alla misura:

$$C_f = 1 - 2.104\left(\frac{r}{R}\right) + 2.09\left(\frac{r}{R}\right)^3 - 0.95\left(\frac{r}{R}\right)^5 \quad (4.2)$$

Nei casi in cui risulta impossibile verificare ad occhio nudo la posizione della/delle sfere (fusi silicatici o dei magmi in generale) vanno adottate opportune tecniche come descritto in Vetere et al. (2006 and 2008). Innanzitutto, si prepara un cilindro del materiale che si vuole investigare (vetro o vetro + cristalli o vetro + cristalli + volatili) e, fatta la sintesi alle condizioni di T e P di interesse, il cilindro di vetro viene sezionato in tre pezzi, due più corti (1-5 mm di lunghezza) e uno più lungo (da 10 a 15 mm di lunghezza). Il resto del vetro è stato frantumato a granulome-

tria < 200 mm. Un tubo di platino viene saldato ad un'estremità in modo che si ottenga una forma quanto più possibile cilindrica. Quindi una piccola quantità di polvere di vetro viene aggiunta sul fondo della capsula su cui si posiziona una lente precedentemente preparata. Prima di inserire il cilindro grande si cosparge della polvere di Pt (granulometria ~1 mm) nella parte inferiore che andrà a contatto con la lente e che servirà da marker di riferimento per la misurazione della posizione delle sfere (Figura 7).

Sulla parte superiore del cilindro viene inserita dell'altra polvere del campione ed in essa, quanto più possibile al centro del cilindro, vengono inserite una o più sfere. L'utilizzo di più sfere (di diverso materiale e quindi densità e diverso volume) rende possibili misure multiple. Si possono utilizzare sfere di: Pt, Pd, Corindone, etc. L'importante è che la sfera supporti le temperature cui si voglia investigare la viscosità. I dati migliori si ottengono minimizzando i possibili errori derivabili, ad esempio, dai rapporti fra i raggi delle sfere e del cilindro come vedremo in seguito. Vetere et al. (2006) ha prodotto le sfere utilizzate negli esperimenti attorcigliando fili di metallo nobile (Pt o Pd) del diametro di 0,025 mm e sottoponendoli a shock elettrico. La scarica elettrica fondendo i fili, produce piccole goccioline di metallo che vengono fatte precipitare in olio (oppure acqua) al fine di raffreddarsi velocemente e conservare una forma sferica. In questo modo si possono ottenere sfere di diametro anche inferiore a 50 μm . Queste sfere, dal diametro così piccolo, consentono di fare misure su sistemi molto fluidi grazie ai tempi molto più grandi che impiegano durante la discesa rispetto a sfere dello stesso materiale ma di diametro maggiore. Nel caso in cui il sistema che si voglia investigare sia privo di Fe e quindi trasparente, la posizione delle sfere si può misurare immergendo il campione in un olio con indice di rifrazione simile al vetro. Tramite un micrometro si determinano, quindi, le distanze percorse. Una pulizia in acetone, dopo la misura, rende riutilizzabile il campione per una nuova corsa a T o P diverse. Questo permette la produzione di un

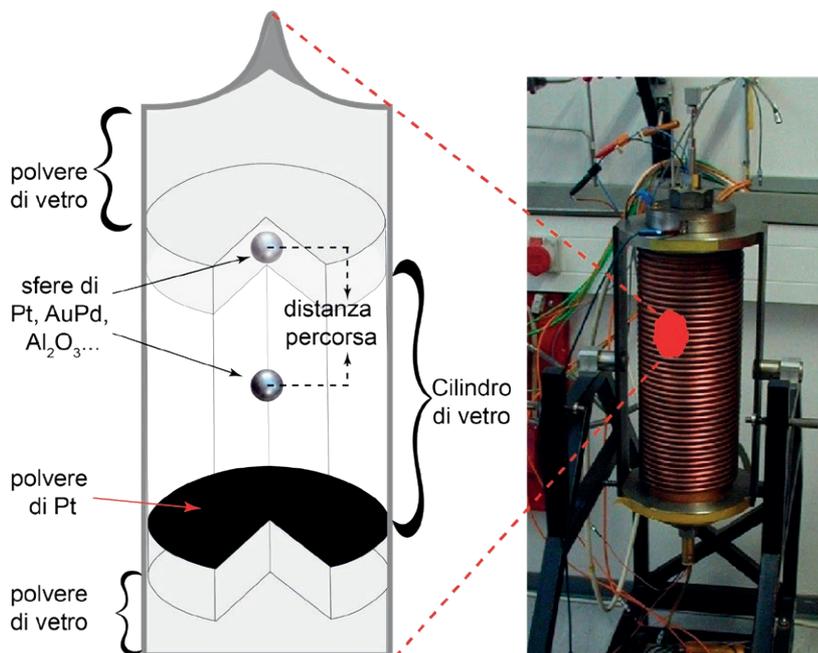


Figura 7 – Preparazione del campione per misure di viscosità utilizzando il metodo delle *falling spheres*. La capsula preparata viene poi inserita in un IHPV (come in figura) o un PC per poi essere pressurizzata e portata a temperatura di esercizio (vedi anche Figura 5).

set di dati che darà modo al ricercatore di creare dei modelli in dipendenza della temperatura, della pressione o del contenuto in volatili (Vetere et al. 2006, 2007, 2008).

Nel caso in cui si utilizzino delle rocce naturali, quindi che contengono Fe, il cilindro prodotto sarà completamente nero e quindi non trasparente. Per ovviare a tale problema e determinare la posizione delle sfere, si ricorre ai raggi x. Infatti, essendo i raggi x sensibili alla densità dei materiali nel caso si studi un sistema magmatico avremo a che fare con densità di vetri che vanno da circa 2 a circa 3 g/cm³. D'altro canto, la polvere di Pt utilizzata come marker ha una densità (come pure le sfere di Pt) > 21 e Pd > 12 g/cm³. Il principio è lo stesso che si utilizza quando dal dentista si fa la radiografia di un dente.

Infatti, nella Figura 8 si mostra come un'apparecchiatura utilizzata dai dentisti possa dare le informazioni di cui si ha bisogno per la determinazione delle posizioni delle sfere. Se poi si posiziona vicino al campione, una scala gradua-

ta (nella Figura 8 la scala è fatta da fili di metallo in matrice vetrosa) allora si potrà con una certa precisione identificare e misurare la posizione delle sfere prima e dopo l'esperimento.

Tutto quanto sopra detto, prevede un pre-esperimento per la determinazione delle sfere nel campione.

Nel caso in cui lo studente voglia testare questo metodo, potrebbe utilizzare un analogo per il magma e fare degli esperimenti a temperatura ambiente o leggermente elevate come di seguito descritto. Il materiale in questione potrebbe essere un silicone o del miele. Per quanto riguarda i siliconi ne esistono di diversi tipi. Ad esempio, Vetere et al. (2017) ha utilizzato un silicone Wacker con viscosità di 10 Pa s per calibrare un viscosimetro prima di fare delle misure di viscosità su vetri analoghi delle composizioni di Mercurio, ma ne esistono anche con viscosità più alte di 100 o 1000 Pa s. Per il miele, si può utilizzare un qualsiasi miele acquistabile in qualsiasi negozio.

4.4.2 Viscosimetro

La configurazione di un sistema a cilindri concentrici è mostrata schematicamente nella Figura 9. Ne esistono di due tipi:

- 1) Nei viscosimetri di tipo Searle il *bob* (termine anglosassone per indicare il cilindro che immerge nel liquido contenuto dal crogiolo) ruota (Figura 8). La maggior parte dei laboratori usa questo sistema così chiamato dopo Seerle (1912). Questo sistema però fu utilizzato anni prima da Coulomb (1784) e Mallock (1896). Lo svantaggio di questo metodo è dato dalla possibilità che a basse viscosità si inneschino flussi turbolenti chiamati *Taylor vortices* quando si fanno delle misure a velocità elevate. Questo è dovuto alla forza centrifuga ed effetti inerziali del liquido;
- 2) nei viscosimetri di tipo *Couette* (Couette 1888/1890) è il crogiolo (cilindro grande in

Figura 9) a ruotare mentre il bob (*spindle*) è stazionario. Il vantaggio di questo metodo è che i vortici di Taylor non si verificano ma le velocità elevate ad alte temperature potrebbero innescare perdite di fuso e probabilmente far fluttuare la temperatura di esercizio.

Questi viscosimetri possono essere utilizzati sia a velocità controllata che a stress controllato. La relazione sforzo di taglio/velocità di taglio è la stessa per ogni sistema di rotazione. È possibile effettuare misurazioni continue a diverse temperature e studiare gli effetti degli sforzi applicati nel tempo. Nel seguito di questo paragrafo i relativi calcoli mostrati saranno riferiti solo al metodo Searle.

Nel caso in cui si abbia un'elevata distanza fra bob e parete del crogiolo (*large-gap*) lo shear stress e lo shear rate dipendono dalla superficie

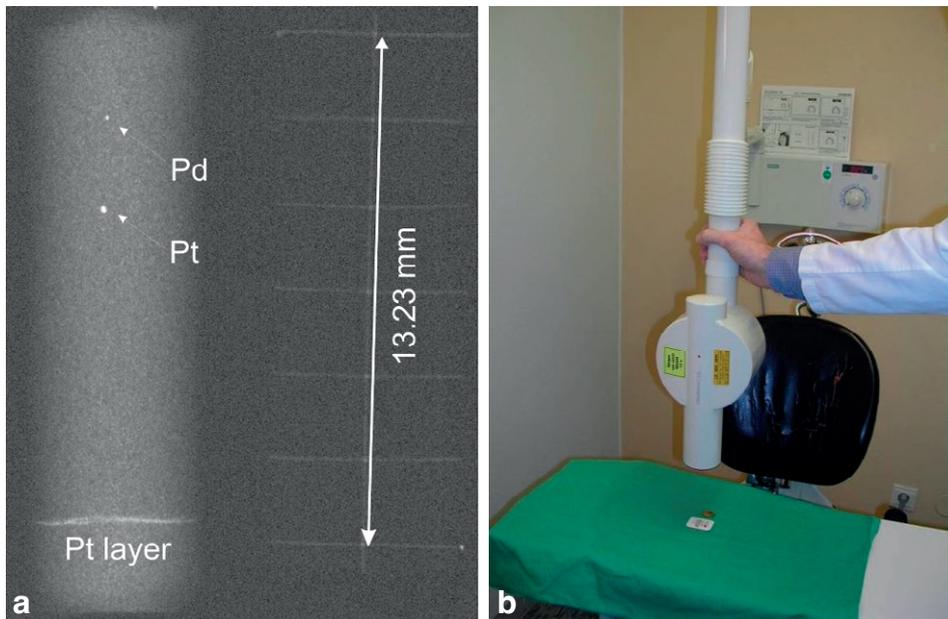


Figura 8 – (a) immagine ai raggi x ottenuta attraverso l'apparecchiatura mostrata in (b). La distanza tra i fili di metallo della scala graduata in (a), è stata misurata con un microscopio dotato di scala micrometrica. In alcuni esperimenti, come quello mostrato, si utilizzano più sfere (sfere di Pt e Pd in figura) che permettono misure multiple della viscosità. Le radiografie per monitorare le posizioni delle sfere mostrate nella figura sono state ottenute grazie ad una telecamera a raggi X SIEMENS HELIODENT DS con tensione di 60 kV e corrente anodica di 7 mA, pellicole KODAK INSIGHT IP-21 e tempo di esposizione di 0,16 s.

del bob. Quindi lo shear stress potrà essere calcolato come:

$$\tau(r) = \frac{M}{(2\pi \cdot L \cdot r^2)} \quad (4.3)$$

Questi viscosimetri possono essere utilizzati sia a velocità controllata che a stress controllato. La relazione sforzo di taglio/velocità di taglio è la stessa per ogni sistema di rotazione. È possibile effettuare misurazioni continue a diverse temperature e studiare gli effetti degli sforzi applicati nel tempo. Nel seguito di questo paragrafo i relativi calcoli mostrati saranno riferiti solo al metodo Searle.

Nel caso in cui si abbia un'elevata distanza fra bob e parete del crogiolo (*large-gap*) lo shear stress e lo shear rate dipendono dalla superficie del bob. Quindi lo shear stress potrà essere calcolato come:

$$\tau(r) = \frac{M}{(2\pi \cdot L \cdot r^2)} \quad (4.4)$$

dove M (Nm) è la torque, L è l'immersione della parte cilindrica dello spindle nel *melt* (o campione in generale; ricordando che esistono bob con diverse geometrie nella parte finale, ad esempio, a cono; Figura 9b). $\tau(r)$ è la funzione di distribuzione dello sforzo di taglio (shear stress) nello spazio fra lo spindle (o il bob) e la parete del cilindro grande (shear gap). t cambia al variare del raggio r . Quindi, possiamo calcolare t in ogni punto compreso fra raggio dello spindle o del bob e la parete del crogiolo (nella Figura 9b).

Da quanto sopra visto, uno dei principali svantaggi sta nel fatto che il liquido non è soggetto a una velocità di taglio spazialmente uniforme ma tale velocità varia con la distanza dallo spindle alla parete del crogiolo.

Se consideriamo una situazione di *large cylinder gap* (quindi una notevole differenza fra raggio del bob o spindle e raggio del crogiolo; $R_i \leq r \leq R_e$ nella Figura 10) possiamo considerare lo shear stress come dipendente dalla superficie del bob:

$$\tau_i = \frac{M}{(2\pi \cdot L \cdot R_i^2)} \quad (4.5)$$

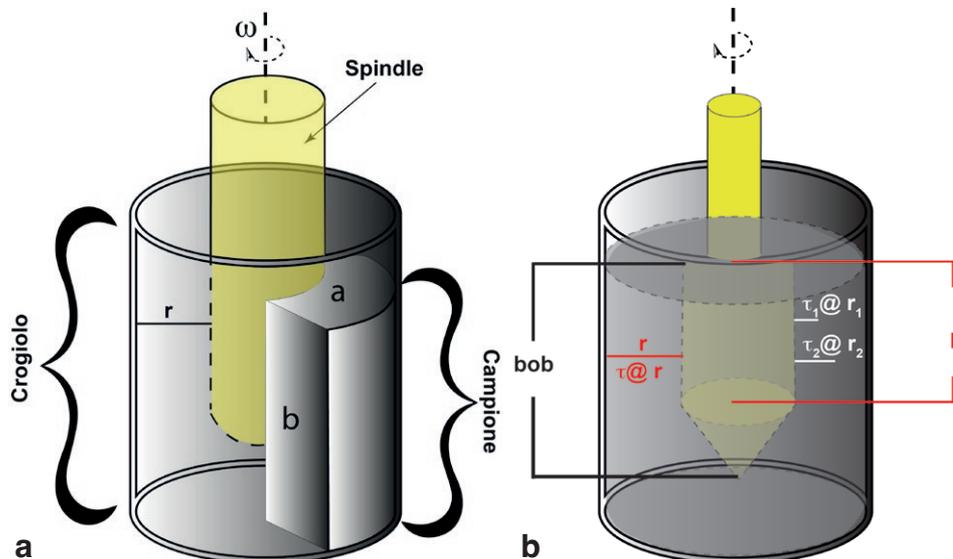


Figura 9 – (a) viscosimetro di tipo Searle che mostra lo *spindle* quale elemento rotante, il crogiolo in cui è inserito lo spindle ed il campione su cui agisce lo spindle. Le lettere a e b sul campione indicano le superfici che dovrebbero essere campionate alla fine di ogni esperimento al fine di avere un quadro esaustivo del comportamento del campione sottoposto a stress e temperature rilevanti. (b) geometria conica del bob. Notare la differenza con (a).

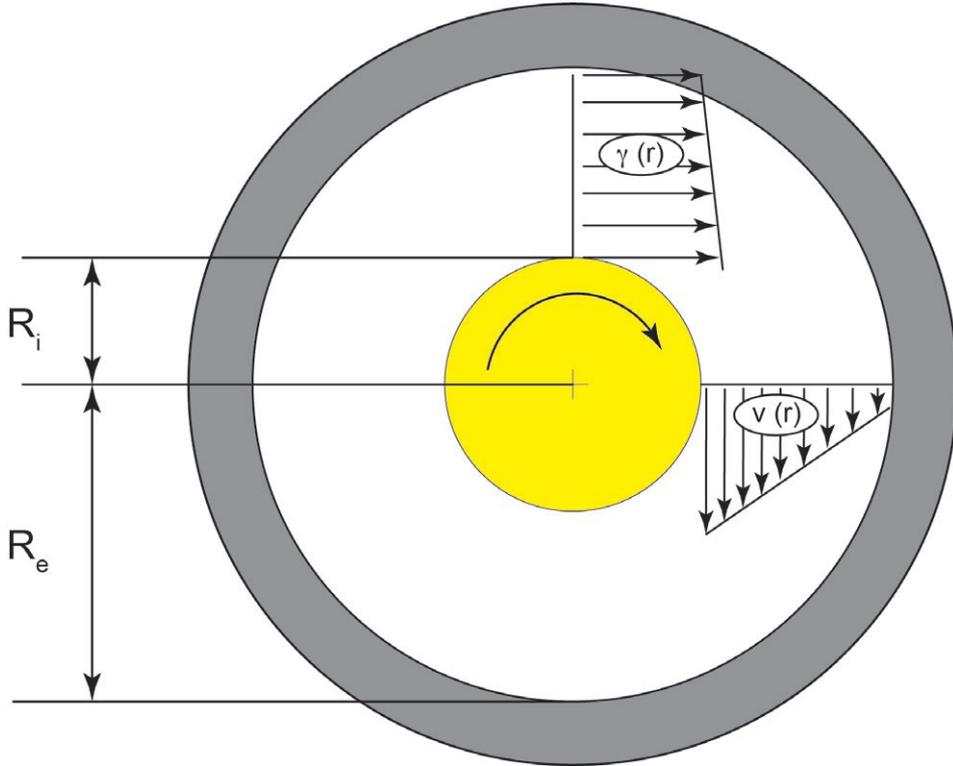


Figura 10 – Sezione trasversale di un sistema di misura a cilindri concentrici che mostra una notevole differenza (gap) fra i raggi dello spindle (R_i) e del crogiolo (R_e) e sforzo di taglio nonché velocità associato al gap.

Che nella forma generale può essere scritta come:

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{(2 \cdot R_i^2 \cdot R_e^2)}{(R_e^2 - R_i^2)} \cdot \omega \quad (4.6)$$

Dove γ è la funzione di distribuzione dello sforzo di taglio come mostrato nella Figura 10. La velocità angolare può essere calcolata tramite:

$$\omega \text{ (rad/sec)} = (2 \pi n)/60$$

Dove con velocità rotazionale n (min^{-1})

A volte, ω è specificato usando l'unità s^{-1} e n in rpm, cioè in 'giri al minuto' che equivale a [min^{-1}]. Si applica quanto segue:

$$v = \omega r \quad (4.7)$$

$v(r)$ è la funzione di distribuzione della velocità "in dipendenza della posizione del film di fluido

(della circonferenza) preso in considerazione, come nella Figura 10. Per il sistema di cilindri concentrici con ampio gap, la velocità di taglio è solitamente correlata alla superficie del bob (cioè a R_i), quindi:

$$\dot{\gamma}_i = \left[\frac{(2 \cdot R_e^2)}{(R_e^2 - R_i^2)} \right] \cdot \omega \quad (4.8)$$

Da ciò si può derivare la viscosità:

$$\eta = \frac{\tau(r)}{\dot{\gamma}(r)} = \frac{\tau(R_i)}{\dot{\gamma}(R_i)} = \frac{(R_e^2 - R_i^2)}{4 \cdot \pi \cdot L \cdot R_e^2 \cdot R_i^2} \cdot \frac{M}{\omega} \quad (4.9)$$

Se consideriamo, invece, una situazione di *narrow-gap cylinder* (quindi una piccola differenza fra raggio del bob o spindle e raggio del crogiolo) i rapporti fra raggi, seguendo le regole ISO (International Organization for Standardi-

zation) 3219 dedicate alla reologia, devono avere i seguenti valori:

$$\delta_{cc} = Re/Ri = 1,0847 \text{ o } (Ri/Re)^2 = 0,85 \quad (4.10)$$

con δ_{cc} il valore massimo ammissibile per fare le misure in modo corretto e con errori relativamente piccoli o trascurabili.

Comunque, per alcune misure, si utilizzano dimensioni dei crogioli e dei bob diverse e per dettagli sull'argomento si rimanda a Meznar (2014).

In petrologia, per misure in condizioni di subliquidus, si consiglia di utilizzare le geometrie large-gap al fine di quantificare al meglio le variazioni della viscosità al crescere della frazione cristallina (Vetere et al. 2017, 2019, 2020b).

4.4.3 Dilatometri e metodologia creep e micro-penetration

Tramite i dilatometri si misura la variazione delle dimensioni di un campione in funzione della temperatura e del tempo. Oltre a determinare direttamente l'espansione termica del campione, la variazione dimensionale fornisce anche informazioni sulle transizioni di fase e sui cambiamenti fisici o chimici nella microstruttura. I classici dilatometri misurano l'espansione termica di un campione posto orizzontalmente o verticalmente in un forno. Al variare della lunghezza del campione, l'asta di spinta viene spostata e, questo spostamento, viene misurato da un sensore LVDT o da un sistema ottico molto sensibile e di risoluzione su scala micrometrica. Il dato ottenuto è sostanzialmente una variazione di lunghezza ad una certa temperatura. Sono disponibili diversi tipi di forno per un'ampia gamma di temperature (-170°C a circa 1700°C) ed anche la pressione può essere variata da ambiente fino a circa 4 kbar (Schulze et al. 1999).

Per misure di viscosità in vetri naturali o sintetici a temperature sotto quelle di transizione vetrosa (T_g), si possono utilizzare dei dilatometri a geometria orizzontale o verticale (Figura 11). In sostanza, indipendentemente dalle geometrie, si

misura il raccorciamento del campione nel tempo ad una determinata temperatura e pressione.

In Figura 12 è mostrato il principio su cui si fonda tale metodologia e lo strumento costruito per misure ad alta pressione presso il dipartimento di mineralogia dell'Università di Hannover (DE).

La viscosità η utilizzando il viscosimetro presentato in Schulze et al. (1999) può essere calcolata come mostrato da Neuville e Richet (1991):

$$\eta = \frac{\sigma}{3 \cdot (dlnl \cdot dt)} \quad (4.11)$$

Dove σ è lo stress applicato (costante), l la lunghezza del campione. La parte al denominatore dell'equazione 4.11 mostra la variazione della lunghezza del campione nel tempo t . Nel caso particolare si tratta di un viscosimetro verticale che opera in un IHPV (bomba a riscaldamento interno) a pressioni fino a circa 4 kbar con Ar come medium per incrementare la pressione. Per dettagli si rimanda a Schulze et al. (1999) e riferimenti ivi riportati.



Figura 11 – Dilatometro a geometria verticale per misure di viscosità per temperature $< T_g$, il tutto gestito da software dedicati (Vetere et al. 2006, 2008).

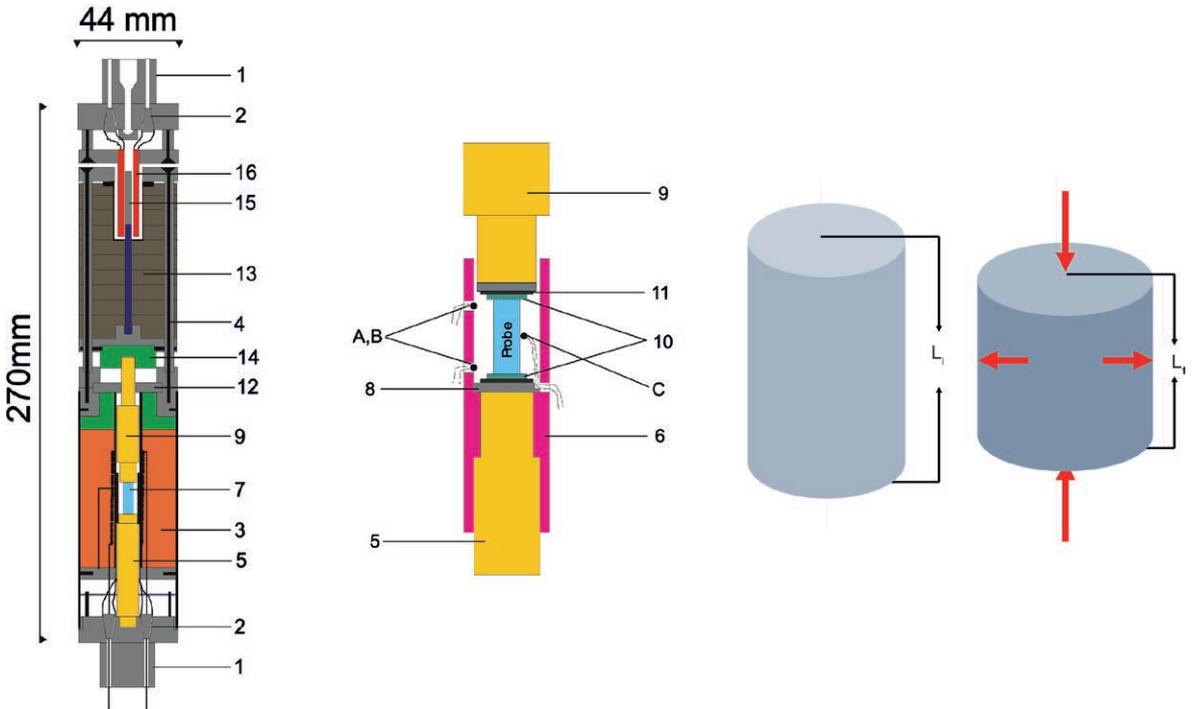


Figura 12 – Schema del *parallel plate* come da Schulze et al. (1999). In dettaglio: 1) testa di chiusura; 2) coni di acciaio per passaggio connessioni; 3) fornace; 4) barre guida; 5) pistoni di vetro di Si; 6) tubo di Ag; 7) campione; 8) disco di ceramica; 9) vedi punto 5; 10) dischi di Zn; 11) dischi di Pt; 12) schermatura di ceramica; 13) peso in metallo; 14) schermature di ceramica; 15) tubo di Fe; 16) trasduttore; mentre A e B sono le termocoppie. L'ultima parte della figura rappresenta il principio per cui si ottiene il raccorciamento del campione se sottoposto a temperatura e pressione.

Un'altra tecnica che viene utilizzata tramite il dilatometro è quella della micro-penetrazione (Figura 13). Le misure sono eseguite a pressione ambiente. Due piastre cilindriche (diametro: 4-5 mm; altezza: 1,5 mm) con piani di base lucidi e complanari vengono riscaldate fino alla temperatura desiderata. Dopo la stabilizzazione della temperatura, un carico (quello utilizzato in Vetere et al. 2008 era di 0,5-0,9 kg) si posiziona sopra un'asta di spinta che preme contro una sfera di zaffiro (raggio $R = 0,75$ mm) che a sua volta preme sul campione. La penetrazione della sfera nel campione viene misurata in funzione del tempo utilizzando un trasduttore di spostamento (micrometro). La viscosità di taglio η è calcolata come:

$$\eta = \frac{0,1875 \cdot F \cdot t}{\sqrt{R} \cdot \sqrt{L^3}} \quad (4.12)$$

Dove F è la forza applicata (massa caricata per l'accelerazione di gravità), t il tempo, R il raggio della sfera e L è la distanza percorsa durante la penetrazione della sfera nel campione (Douglas et al. 1965; Brueckner e Demharther 1975). L'intervallo di viscosità accessibile dell'apparato è 10^8 - $10^{14,7}$ Pa s (Zietka et al. 2007). Il sistema viene solitamente calibrato utilizzando un vetro standard G1 (Physikalisch-Technische Bundesanstalt, PTB). La deviazione standard della viscosità è calcolata essere $\pm 0,2$ unità logaritmiche per viscosità dell'ordine di $10^{14,7}$ Pa s e $\pm 0,1$ unità logaritmiche per viscosità eguali a 10^{12} Pa s.

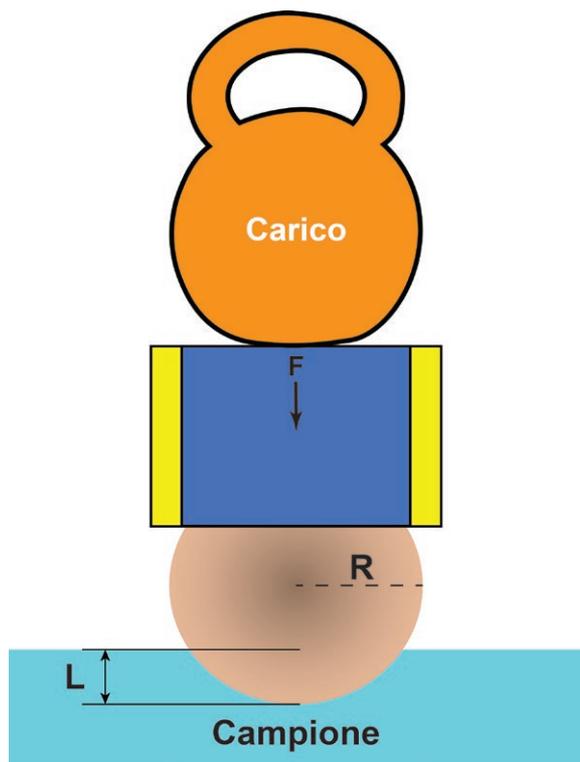


Figura 13 – Sistema di micro-penetrazione di una sfera di zaffiro cui è applicato un carico noto su un campione che viene sottoposto ad una temperatura che permetta appunto alla sfera di penetrare nel campione. Per dettagli si rimanda a Vetere et al. 2008 e riferimenti ivi riportati.

4.5 Tecniche sperimentali per il monitoraggio della fO_2

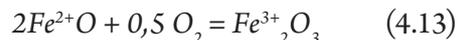
Già alla fine degli anni '50, Muan and Osborn (1956), Muan (1958), ed ancora Osborn (1959) hanno evidenziato l'effetto della fO_2 nei processi magmatici soprattutto per quello che concerne processi di cristallizzazione ed i relativi liquidi

residuali in sistemi che contengono ferro. Infatti, il rapporto Fe^{2+}/Fe^{3+} è funzione diretta della fO_2 ⁴. Studi relativamente recenti hanno ulteriormente evidenziato il fondamentale ruolo della fugacità dell'ossigeno nei processi magmatici e nelle evoluzioni di tali sistemi (e.g., Sisson and Grove 1993; Berndt et al. 2005; Feig et al. 2010; Vetere et al. 2014). In questo contesto il ruolo della fO_2 nell'evoluzione dei liquidi magmatici idrati e la speciazione degli elementi volatili sensibili alle variazioni redox è stato oggetto di approfonditi studi⁵ che hanno evidenziato, ancora una volta, che la stabilità ed i processi di cristallizzazione nei liquidi silicatici sono dipendenza diretta dalla fO_2 . Nei sistemi basaltici è particolarmente evidente l'influenza della fO_2 sulla stabilità degli ossidi Fe-Ti come diversi studi hanno dimostrato⁶. Ne consegue che un preciso controllo della fO_2 è prerequisito fondamentale per riprodurre sperimentalmente processi magmatici.

Oltre al Fe, altro elemento eterovalente che cambia il suo stato di ossidazione (da -2 a +6 in uno stretto intervallo di fO_2 peculiare del magmatismo di arco) è lo S⁷.

Lo zolfo è uno dei componenti volatili magmatici che riesce a modulare lo stato redox di un sistema magmatico in funzione appunto della sua valenza (speciazione e partizione fluido/liquido saturazione solfato/anidrite) e quindi elemento particolarmente importante da monitorare durante gli esperimenti di alta temperatura e pressione (Jugo et al. 2010; Zajacz et al. 2012b).

Le fornaci a fugacità controllata riescono a definire il rapporto Fe^{2+}/Fe^{3+} (vedi cap. 2) attraverso la reazione:



4 Carmichael and Nicholls 1967; Kilinc et al. 1983; Canil and O'Neill 1996; Luth et al. 1990; Kress and Carmichael 1991; Wilke and Behrens 1999; Gaillard et al. 2001; Botcharnikov et al. 2005; Cottrell and Kelley 2011.

5 Snyder and Carmichael 1992; Sisson and Grove 1993; Mavrogenes and O'Neill 1999; Scaillet and Evans 1999; Pichavant et al. 2002; Mc-Canta et al. 2004; Scaillet and Pichavant 2004; Berndt et al. 2005; Sisson et al. 2005; Scaillet and Macdonald 2006; Di Carlo et al. 2006; Mysen 2006b.

6 Snyder et al. 1993; Thy and Lofgren 1994; Toplis and Carroll 1995; Berndt et al. 2005; Hammer 2006; Botcharnikov et al. 2008.

7 Lee et al. 2005, 2010, 2012; Kelley and Cottrell 2009; Jugo et al. 2010; Klimm et al. 2012ab; Brounce et al. 2014.

La fugacità dell'ossigeno, come visto nel capitolo 2, varia con la temperatura e gli intervalli 'petrologicamente interessanti' (rioliti, daciti, andesiti) ricadono come visto nella Figura 9 intorno a valori $10^{-15} < \log f_{O_2} < 10^{-10}$ per temperature che vanno dagli 800 a >1000 °C. Solitamente si usa questa reazione (di solito riferito come *buffer*; Eugster 1957) per conoscere le condizioni redox di una roccia o di un esperimento. Negli esperimenti condotti a pressione ambiente la f_{O_2} viene controllata dalla reazione di ossidoriduzione nei gas come CO e CO₂:



Per fissare un valore di f_{O_2} la pressione parziale dei due gas (Darken and Gurry 1945, 1946) varia come mostrato nell'equazione 4.15:

$$f_{O_2} = (PCO_2 / (PCO * k))^2 \quad (4.15)$$

con P pressione parziale e k costante di equilibrio che può essere determinata dalle tabelle dei dati termodinamici disponibili presso kinetics.nist.gov/janaf/ ed usando le pressioni parziali dei gas (al posto delle fugacità) considerandole ideali alle alte temperature. Allo stesso modo, i buffer solidi vengono utilizzati alle alte pressioni (vedi sotto).

Negli esperimenti idrati, la fugacità dell'ossigeno viene controllata regolando la fH_2 che di conseguenza controlla la f_{O_2} attraverso la reazione di decomposizione dell'H₂O. L'idrogeno diffonde attraverso la capsula fino a che il potenziale chimico dell'H dentro e fuori della capsula è uguale (Scaillet et al. 1992). Quindi, il problema principale è quello di definire la fH_2 all'esterno della capsula ad elevate temperature e pressioni. A tale scopo possiamo adottare diversi metodi tra cui:

1) la tecnica della doppia capsula con tampone redox (o *buffer redox* che è un assemblaggio

di minerali o composti che vincola la fugacità ossigeno in funzione della temperatura). Questo tampone vincola la f_{O_2} e quindi la fH_2 in dipendenza dell'H₂O (Eugster and Wones 1962). In questo caso non c'è flessibilità nelle variazioni di f_{O_2} . Inoltre, non esistono tamponi redox per Ni–NiO and Re–ReO₂ che sono intervalli coperti dai sistemi magmatici di arco (Métrich et al. 2009; Kelley and Cottrell 2009; Jugo et al. 2010; Jégo et al. 2010; Klimm et al. 2012a, b). Infine, la vita dei tamponi redox è limitata e di solito non abbastanza lunga per ottenere l'equilibrio negli esperimenti ad alta temperatura;

- 2) la membrana di Shaw (Shaw 1963) è un ulteriore metodo di monitoraggio della fugacità dell'ossigeno. Modificata nel corso degli anni da diversi sperimentalisti, (Gunter et al. 1979; Scaillet et al. 1992), risulta essere il metodo migliore per monitorare la f_{O_2} in sistemi ad alta pressione e temperatura quali le bombe a riscaldamento interno note come IHPVs. Questo sistema viene utilizzato soprattutto per esperimenti atti a riprodurre condizioni magmatiche cristalline a relativamente alte temperature (Schmidt et al. 1997; Martel et al. 1999; Scaillet and Evans 1999; Berndt et al. 2002; Scaillet and Pichavant 2004; Botcharnikov et al. 2005; Gaillard et al. 2001; Scaillet and Macdonald 2006). La stessa tecnica è stata utilizzata anche nelle bombe a riscaldamento esterno (CSPVs) con poco successo però dovuto alla relativa e complicato uso e manutenzione (Schmidt et al. 1995);
- 3) un'altra tecnica utilizza una miscela di gas, di solito H₂ e CH₄ vengono mescolati insieme all'Ar (utilizzato per pressurizzare il sistema) al fine di ottenere una fugacità dell'ossigeno ben definita nell'esperimento⁸. Il problema principale in questo tipo di monitoraggio risiede nel fatto che l'idrogeno diffonde nel metallo (IHPVs) e quindi nel tempo si ha un progres-

8 Berndt et al. 2005; Botcharnikov et al. 2005; Cottrell et al. 1999; Gaetani and Grove 1997; Moore and Carmichael 1998; Pichavant et al. 2014; Zajacz et al. 2010, 2011, 2012a.

sivo decremento della fH_2 e quindi della fO_2 (Shea and Hammer 2013) ed inoltre la stima della fH_2 si fa prima dell'esperimento e quindi dal rapporto H_2/Ar e bisogna che ci sia un monitoraggio attraverso sensori redox durante tutto l'esperimento. Oltre agli IHPVs stanno diventando popolari sistemi CSPVs costruiti con leghe fatte da titanio-zirconio-molibdeno (TZM) o carburo di molibdeno e afnio (MHC). Questi sistemi di alta temperatura e pressione possono raggiungere condizioni ancor più critiche dei tradizionali sistemi fatti da super leghe di NI (e.g., Rene 41, Nimonic 105, Inconel 917; Williams 1968) e richiedono meno attenzioni e manutenzione se comparate ai tradizionali IHPVs e, inoltre, simulare cicli raffreddamento/riscaldamento risulta essere meno complicato. Questo fa sì che si possano simulare processi di diffusione ed esperimenti per intrappolare inclusioni fluide sintetiche per studi di diffusione e partizione fra fluidi e fusi (Lierenfeld et al. 2018; Tripoli et al. 2015; Yin and Zajacz 2018; e.g., Zajacz et al. 2010, 2011).

Esperimenti sul controllo della fO_2 sono stati condotti con e senza l'aggiunta di CH_4 alla miscela di gas utilizzati per la pressurizzazione del sistema utilizzando come sensori redox leghe di CoPd (Shea and Hammer 2013). I risultati hanno mostrato che la fugacità dell'ossigeno in sistemi idrati cresce di circa 3 unità log in circa 48 ore alla temperatura di $1.010^\circ C$ quindi, limitando enormemente l'uso di questa tecnica per simulazioni magmatiche a livello crostale e va in qualche modo migliorata. Recentemente, Alex and Zajacz (2020) hanno proposto un'ulteriore metodologia al fine di monitorare al meglio gli esperimenti in petrologia a fugacità dell'ossigeno controllata. Tale metodologia si basa sul mescolamento di quantità ben definite di H_2 e Ar (utilizzato come medium per pressurizzare il sistema) al fine di ottenere condizioni fO_2 ben definite. Questo processo impone una conoscenza precisa dei volumi dell'apparato da pressurizzare e della variazione della temperatura in dipendenza della posizione all'interno dell'autoclave (vedi sopra).

Tecniche di microanalisi in petrologia

L'osservazione delle rocce in sezione sottile tramite il microscopio ottico è fondamentale prima di compiere qualsiasi tipo di analisi. Questo primo passo fa sì che si possa determinare, con buona accuratezza, il tipo di minerali presenti, le relative abbondanze e, seppur in maniera approssimata, la loro composizione chimica. Quando però le fasi solide presenti hanno dimensioni dell'ordine dei micron, non è più possibile distinguerle al microscopio ottico. A titolo di esempio, alcuni casi estremamente comuni sono rappresentati da:

- 1) rocce vulcaniche con pasta di fondo amorfa, micro o criptocristallina;
- 2) rocce vulcaniche completamente vetrose (ossidiane, vetri riolitici) che possono tuttavia contenere microcristalli di vari minerali non apprezzabili alla risoluzione di un microscopio ottico;
- 3) rocce sedimentarie (e non) costituite da minerali argillosi, che per definizione mineralogica sono caratterizzati da dimensioni inferiori ai 2 μm .

In questi casi, la determinazione della composizione mineralogica (quali minerali sono pre-

sentì) e della composizione chimica delle singole fasi (cristalline o amorfe) richiede di ricorrere ad altre tecniche analitiche, quali la diffrazione X di polvere o cristallo singolo e la microscopia elettronica a scansione (con spettrometria a dispersione di energia per ottenimento di dati di microanalisi chimica). Tali tecniche sono spesso utilizzate in maniera complementare, al fine di ottenere una caratterizzazione accurata del campione di roccia, e, più in generale, di un qualsiasi solido inorganico massivo.

5.1 Diffrazione ai raggi X

I raggi X sono radiazioni elettromagnetiche (un tipo di radiazioni ionizzanti) con lunghezza d'onda (Λ) da $\sim 10^{-6}$ a $\sim 10^{-10}$ cm ($\Lambda = 0,1$ e 100 \AA). Un riferimento utile per una comparazione è dato dalle lunghezze d'onda del campo visibile che vanno dal rosso ($\Lambda = 7800 \text{ \AA}$) al violetto ($\Lambda = 3800 \text{ \AA}$) come mostrato nella Figura 1 e che sono molto meno energetiche. I raggi X sono prodotti da tubi sottovuoto

Uno dei vantaggi dell'utilizzo della radiazione ionizzante è che produce un'ampia gamma di segnali secondari dal campione e alcuni

di questi sono riassunti nella Figura 2. Molti di questi segnali vengono utilizzati nella microscopia elettronica analitica (AEM), fornendoci informazioni chimiche e molti altri dettagli sui nostri campioni. AEM utilizza la spettrometria a dispersione di energia a raggi X (XEDS) e la spettrometria a perdita di energia elettronica (EELS). Ad esempio, si possono acquisire spettri di raggi X di regioni molto piccole del campione (vedi sotto microscopi a trasmissione elettronica TEM). Gli spettri presentano picchi caratteristici, che identificano i diversi elementi presenti nelle diverse regioni.

Possiamo trasformare tali spettri in immagini quantitative delle distribuzioni di tutti gli elementi presenti nel campione (come mostrato per le immagini SEM, vedi sotto) e da tali immagini estrarre dati quantitativi.

È bene precisare e dare alcune definizioni:

- 1) interazioni elastiche (*elastic scattering*): variazione nella traiettoria dell'elettrone incidente, ma mantenimento della sua energia cinetica (quindi della velocità). L'energia ceduta è in-

feriore a 1 eV, trascurabile rispetto alla energia iniziale;

- 2) interazioni anelastiche (*inelastic scattering*): trasferimento di energia dagli elettroni incidenti agli atomi del campione. Deviazione della traiettoria molto limitata (tipicamente inferiore a $0,1^\circ$). L'entità dell'energia ceduta è variabile \rightarrow formazione di segnali diversi.

Dopo questa breve ma necessaria introduzione vediamo com'è fatto un diffrattometro. Il 'diffrattometro a polveri' (Figura 3) è uno degli strumenti e forse lo strumento più utilizzato per determinare il tipo di minerali presente in un sistema complesso come, ad esempio, quello delle rocce vulcaniche.

La diffrattometria ai raggi X (XRD o X Ray Diffraction) è considerata una metodologia di base per l'identificazione e lo studio di campioni di rocce e minerali, ma anche per l'identificazione di suoli o reperti archeologici ed infine anche di materiale planetario ed altro ancora.

Oggigiorno esistono strumenti che danno la possibilità di fare analisi sia qualitative che

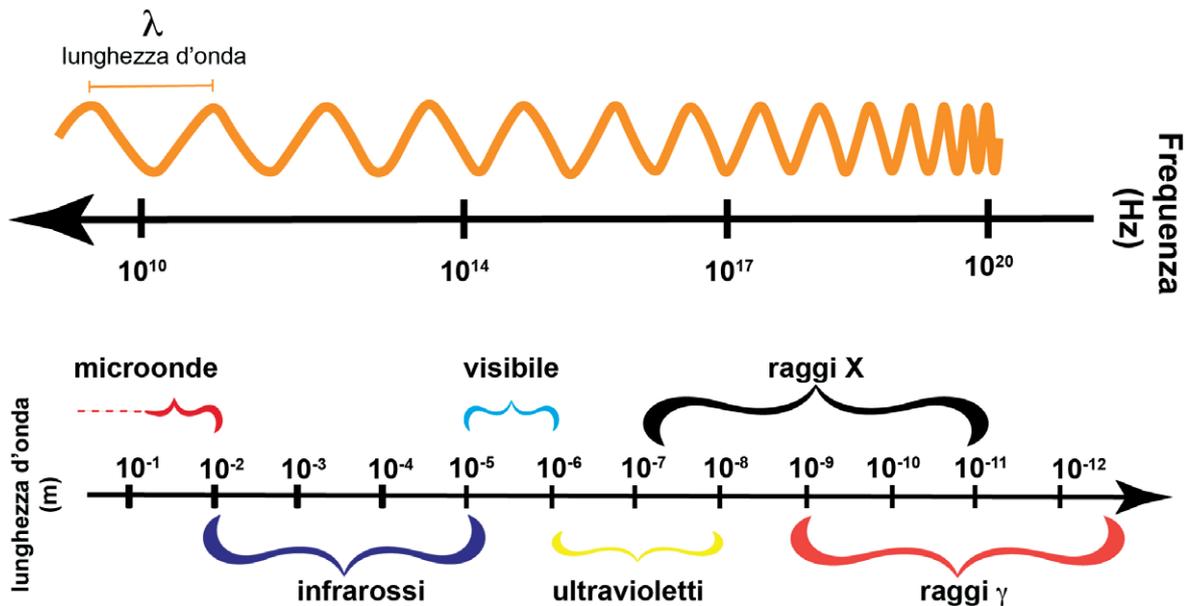


Figura 1 – Spettro elettromagnetico della luce, lunghezze d'onda e frequenze delle radiazioni elettromagnetiche.

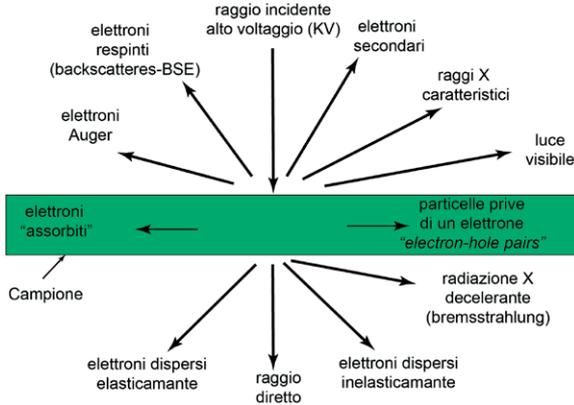


Figura 2 – Segnali generati quando un fascio di elettroni ad alta energia interagisce con un campione (trasparente alla luce). La maggior parte di questi segnali può essere rilevata in diversi tipi di microscopi a trasmissione elettronica, TEM. Le direzioni mostrate per ogni segnale non rappresentano sempre la direzione fisica del segnale, ma indicano, in modo relativo, dove il segnale è più forte o dove viene rilevato. Figura modificata da Williams and Carter 2009.

quantitative utilizzando piccolissime porzioni di campioni.

La peculiarità dei raggi X, scoperti da Roentgen nel 1895, è data dal fatto che riescono a propagarsi in linea retta attraversando corpi opachi e non interferendo con campi elettrici o magnetici. Nel 1912, Max von Laue scoprì il fenomeno della diffrazione dei raggi X ed osservò come, dalla figura di diffrazione si potessero estrarre informazioni fondamentali sulla disposizione periodica ed ordinata degli atomi nei cristalli.

Il pattern di diffrazione caratteristico, che può essere catturato su un rivelatore elettronico e analizzato per determinare la posizione degli atomi o delle molecole nel cristallo.

Esistono diverse tecniche di diffrazione dei raggi X, tra cui la diffrazione a singolo cristallo e la diffrazione a polveri. La diffrazione a singolo cristallo prevede l'impiego di un cristallo perfetto come campione, mentre la diffrazione a polveri prevede l'analisi di un campione di polvere cristallina. Entrambe le tecniche hanno vantaggi e svantaggi a seconda dell'applicazione specifica.

In generale, un fenomeno di diffrazione è possibile quando la lunghezza d'onda della radiazione incidente è confrontabile con quella delle periodicità dell'oggetto periodico ed ordinato che stiamo analizzando: nel caso specifico, la lunghezza d'onda dei raggi X è simile alla distanza interplanari, nell'ordine dell'Å e delle decine di Å.

Il cuore pulsante del diffrattometro è il tubo che genera i raggi X. La Figura 4 ne mostra uno generico dove gli elettroni fortemente accelerati da una grande differenza di potenziale colpiscono una placca (anticatodo) di metallo. Se l'energia è grande abbastanza da far traslare gli elettroni a livelli più interni dell'atomo allora possono essere espulsi. Gli elettroni di altri livelli vanno ad occupare gli spazi lasciati vuoti dagli elettroni espulsi.

Questa transizione da livelli esterni a livelli interni causa l'emissione di lunghezze d'onda specifiche che dipendono dal materiale che viene colpito (comunemente Cu ma si usano anche Fe e Mo). Lo spettro che viene prodotto ha una riga di emissione intensa $K\alpha$ che viene prodotta dalla transizione dal livello L al livello K ed un piccolo kb meno intenso (prodotto dalla transizione dal livello M al livello L; Figura 5). Dalla Figura 4 si nota che $K\alpha$ è formato da un picco $K\alpha_1$ più intenso ed uno $K\alpha_2$, meno intenso ma vicino al valore di l, che se mediati danno il valore $K\alpha$. $K\alpha$ è la sorgente dei raggi X usata per colpire un campione e produrre effetti di diffrazione dei raggi X. Il bombardamento di un materiale con i raggi X provoca la dispersione degli stessi e questi effetti sono chiamati diffrazione.

La relazione che definisce tali effetti è l'equazione di Bragg:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (5.1)$$

Dove d sono tutte le distanze possibili fra le direzioni cristallografiche, θ è l'angolo di diffrazione, λ è lunghezza d'onda ed n un numero intero 1, 2 o 3.

La Figura 6 mostra schematicamente come funziona un diffrattometro. Il campione viene

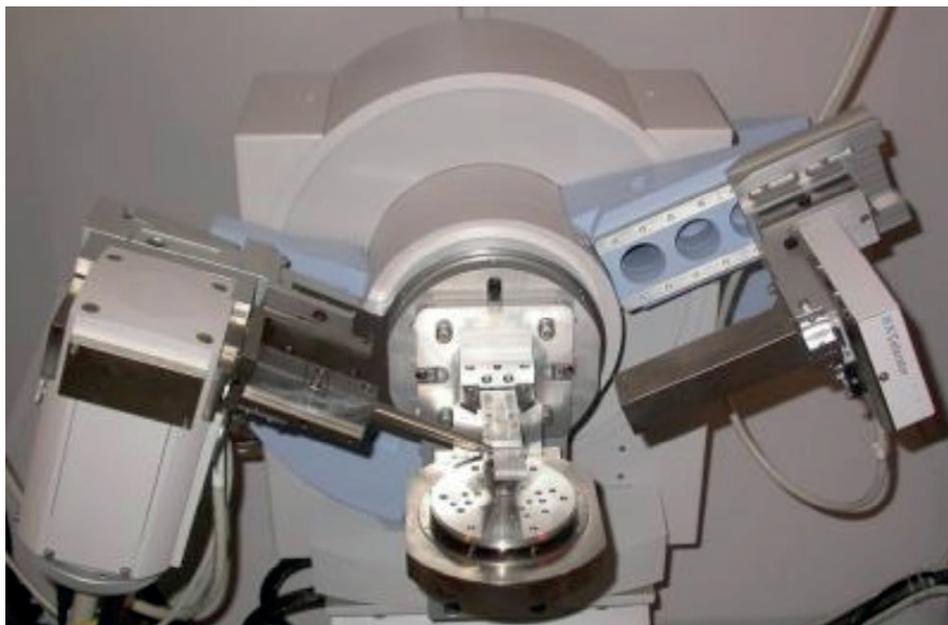


Figura 3 – Diffrattometro per polveri a geometria Bragg-Brentano (Philips X'Pert PRO PW 3040/60 con rivelatore X'Celerator PW 3015) equipaggiato con portacampioni multiuso (MPSS) per campioni massivi, monocapillare, portacampione rotante e microscopio ottico per allineamento del campione. Dipartimento di Scienze Fisiche della Terra e dell'Ambiente (DSFTA) Università di Siena.

ruotato di un angolo θ . Allo stesso tempo il rivelatore ruota di un angolo 2θ .

Lo strumento registra l'intensità dei picchi della diffrazione in funzione del valore 2θ . Siccome la lunghezza d'onda della radiazione incidente è nota, il valore di d può essere calcolato dalla 5.1. Il prodotto finale di questo elenco di valori (di d e dell'intensità I ; oggi tutto ciò descritto viene fatto tramite software dedicati) è un diffrattogramma come quello mostrato nella Figura 6 che identifica inequivocabilmente, il minerale esaminato.

5.2 Microsonda a scansione elettronica (EPMA) e microscopia a scansione elettronica (SEM)

5.2.1 EPMA

La microsonda elettronica (più comunemente conosciuta come EPMA, ovvero Electron Microprobe Analysis) ha una storia relativamente giovane nel campo delle Scienze della Terra.

Sostanzialmente, si tratta di una tecnica micro-analitica standard non distruttiva che dà un'analisi quantitativa (cioè individua e quantifica gli elementi presenti) di materiali solidi su piccoli volumi (pochi mm^3). L'accuratezza e la precisione delle analisi è pari a ca. 1% per gli elementi 'maggiori' mentre scende al 2-5% per gli elementi minori ed il limite di rilevamento è confinato a livello di circa 200 ppm. Grazie a questi livelli di accuratezza ed alle scale di misurazione, l'uso della microsonda elettronica nel campo delle Scienze della Terra ha trovato largo uso ed è a tutt'oggi uno degli strumenti fondamentali per indagini petrologiche e vulcanologiche. È uno strumento comunemente utilizzato nell'analisi di materiali geologici quali minerali e vetri, ma le cui applicazioni spaziano dalla metallurgia alla medicina ai beni culturali, alla 'geologia forense' etc.

Raymond Castaing (1951) durante il suo dottorato di ricerca, usò spettrometri ai raggi x e raggio focalizzato di elettroni per analizzare

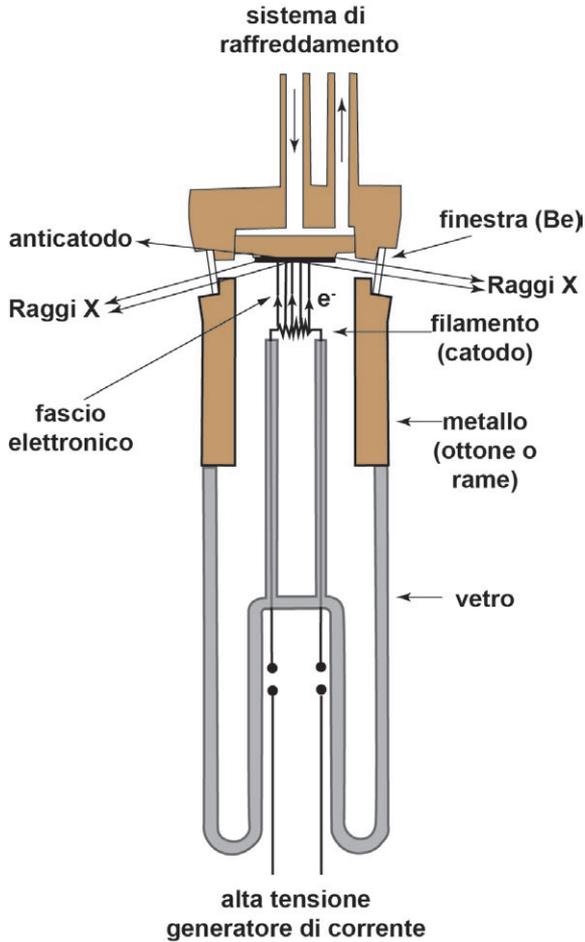


Figura 4 – Tubo a raggi X: Corrente filamento (mA), tensione accelerazione (kV), più del 90% dell'energia fornita produce calore che viene dissipato tramite un sistema di raffreddamento. Sono presenti finestre 'trasparenti' ai raggi X in Be. Schematicamente abbiamo: un catodo (filamento di W alimentato a bassa tensione ~ 8-12 V); un anodo (una piastrina metallica di solito di Cu) che funge da bersaglio; catodo ed anodo entrambi contenuti in un tubo sotto vuoto spinto cui viene applicata una differenza di potenziale che genera un campo elettrico. Quindi, nel filamento passa corrente e per effetto termoionico: si ha emissione di elettroni. Questi vengono accelerati verso la piastrina grazie alla applicazione di un ddp. L'interazione genera fenomeni di ionizzazione (del Cu, in questo caso) con emissione di raggi X di energia caratteristica (appunto del Cu $K\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$).

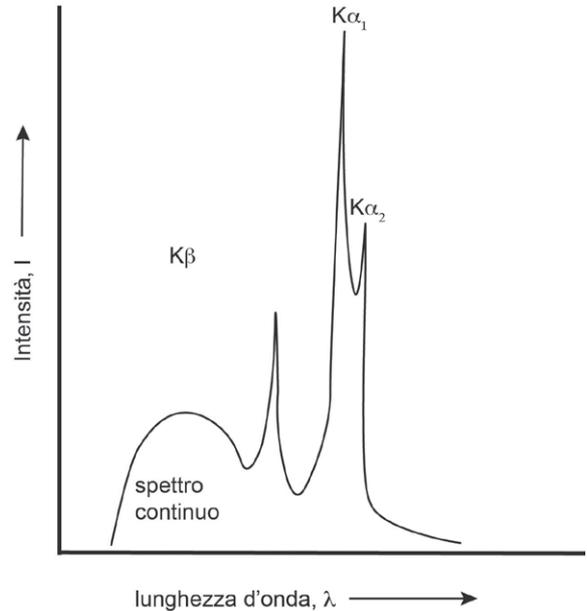


Figura 5 – Spettro continuo di emissione di un tubo a raggi X.

i raggi x generati dall'interazione con un solido ben lucidato. Esistono due tipi di spettrometri che si possono utilizzare: a dispersione di energia (EDS = Energy Dispersive Spectrometer) e dispersione di lunghezza d'onda (WDS = Wavelength Dispersive Spectrometer). L'EDS è un dispositivo a stato solido che ordina i raggi X incidenti in base all'energia, conta e traccia in modo efficace l'intero spettro energetico simultaneamente. È adatto agli elementi principali e a quelli con numeri atomici da Na in su. Sostanzialmente, è anche un comune accessorio nel microscopio elettronico a scansione (SEM), mentre una microsonda elettronica è normalmente dotata di spettrometri WDS (da 3 a 6) che garantiscono una migliore risoluzione spettrale e maggiore accuratezza delle misure per l'analisi quantitativa, oltre allo spettrometro EDS dedicato generalmente all'analisi qualitativa. WDS è un monocromatore a cristallo che riesce a selezionare i raggi X con una specifica lunghezza d'onda ed elimina gli altri. Il tutto segue la legge di Bragg: $2d \sin q = n \lambda$, dove q è l'ango-

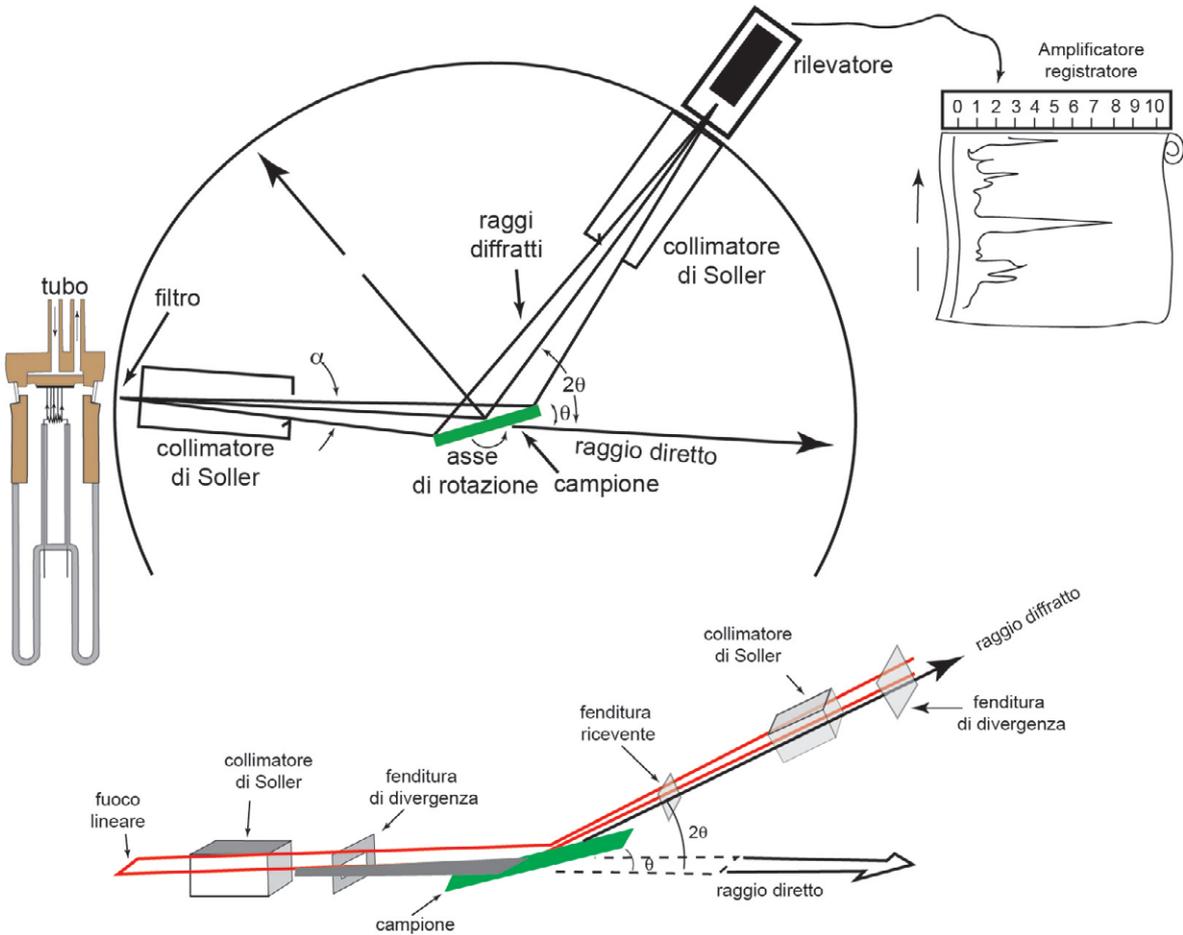


Figura 6 – Schema meccanico semplificato di un diffrattometro.

lo di incidenza dei raggi X sui piani reticolari del cristallo con distanza interplanare d e l è la lunghezza d'onda.

L'intensità dei raggi x riflessi viene misurata (da un rivelatore) e tale valore è usato per il calcolo delle concentrazioni una volta misurati gli standard.

Cristallo e rivelatore compiono un movimento complesso che soddisfa la relazione di Bragg per diverse lunghezze d'onda, mantenendo costante l'angolo di emergenza Φ (Fig. 6). Lo spettro-X di tutti gli elementi analizzabili viene coperto da diversi spettrometri WDS (4 nella Microsonda di Modena), dotati di cristalli con diverse distanze interplanari ' d ', che lavorano contemporaneamente.

Sinteticamente, la produzione dei raggi X avviene così:

- 1) un elettrone del fascio incidente cede la sua energia ad un elettrone interno di un atomo del campione e lo stesso viene espulso dall'atomo che risulta essere eccitato;
- 2) un elettrone di un'orbita esterna va ad occupare lo spazio vuoto creato dall'espulsione di cui al punto 1 e per ciò, cede la differenza di energia tra le due orbite (i due livelli energetici) sotto forma di raggi X che sono caratteristici di quella specie atomica.

La microsonda elettronica è mostrata nella Figura 8. L'EPMA è una tecnica microanaliti-

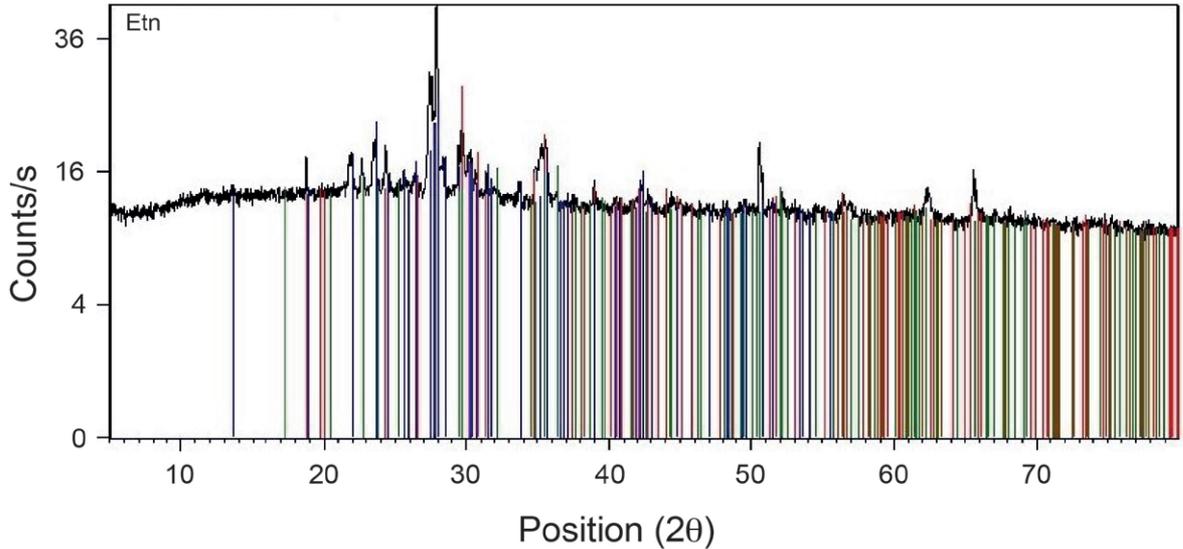


Figura 7 – Diffratogramma di un basalto dell’Etna in cui sono evidenti le fasi cristalline riscontrate. Si faccia riferimento alla Tabella 1. con i dati relativi del diffratogramma.



Figura 8 – Microsonda presso il Dipartimento di mineralogia dell’Università di Hannover, Germania.

ca che offre vantaggi specifici rispetto alle altre tecniche di maggiore precisione. Innanzitutto, a meno della preparazione del campione la possiamo considerare come tecnica non distruttiva. La strumentazione moderna e in particolare il software continuano a svilupparsi offrendo opzioni analitiche sempre più dettagliate dal punto di vista petrologico. Come per tutte le tecniche analitiche, l’operatore deve avere le capacità ne-

cessarie al fine di eseguire ed ottenere analisi di alta qualità con risoluzioni spaziali che possono arrivare ad essere inferiori al micron e con limiti di rilevamento di decine di ppm.

Per sintetizzare possiamo dire che per effettuare un’analisi EPMA abbiamo bisogno di produrre elettroni e di accelerarli per formare un fascio che deve necessariamente essere focalizzato in un punto (punto dell’analisi) al fine

Tabella 1 – Basalto dell'Etna. Dati relativi del diffrattogramma della Figura 7.

| Pos. [°2Th.] | Height [cts] | FWHM [°2Th.] | d-spacing [Å] | Rel. Int. [%] |
|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| 18,7983 | 255,82 | 0,0669 | 4,72066 | 14,03 |
| 21,8860 | 267,48 | 0,1673 | 4,06114 | 14,67 |
| 22,6758 | 161,82 | 0,1673 | 3,92145 | 8,88 |
| 23,5552 | 381,59 | 0,1338 | 3,77700 | 20,93 |
| 23,9365 | 30,88 | 0,5353 | 3,71770 | 1,69 |
| 24,3328 | 352,54 | 0,1338 | 3,65804 | 19,34 |
| 27,4242 | 1057,42 | 0,0836 | 3,25230 | 58,00 |
| 27,8448 | 1823,26 | 0,0502 | 3,20413 | 100,00 |
| 29,4042 | 333,34 | 0,1004 | 3,03766 | 18,28 |
| 29,6707 | 540,74 | 0,0669 | 3,01098 | 29,66 |
| 30,2525 | 285,08 | 0,2007 | 2,95438 | 15,64 |
| 31,4012 | 151,55 | 0,1004 | 2,84888 | 8,31 |
| 33,7021 | 125,18 | 0,1338 | 2,65947 | 6,87 |
| 34,8383 | 241,38 | 0,1004 | 2,57528 | 13,24 |
| 35,6115 | 450,83 | 0,1673 | 2,52112 | 24,73 |
| 38,9956 | 112,99 | 0,2007 | 2,30978 | 6,20 |
| 42,2710 | 165,20 | 0,2007 | 2,13808 | 9,06 |
| 44,3864 | 67,89 | 0,5353 | 2,04097 | 3,72 |
| 49,4024 | 55,90 | 0,4015 | 1,84485 | 3,07 |
| 50,5216 | 471,38 | 0,1004 | 1,80658 | 25,85 |
| 52,1654 | 83,28 | 0,2007 | 1,75345 | 4,57 |
| 56,3884 | 111,11 | 0,6691 | 1,63175 | 6,09 |
| 62,4002 | 142,07 | 0,4015 | 1,48821 | 7,79 |
| 65,5833 | 358,62 | 0,0816 | 1,42230 | 19,67 |

| Ref. Code | Score | Compound Name | Scale Factor | Chemical Formula |
|-------------|-------|--------------------------------|--------------|---|
| 01-071-1494 | 33 | Diopside | 0,302 | Ca Mg Si ₂ O ₆ |
| 00-018-1202 | 37 | Anorthite, Na-rich, interm. | 0,264 | (Ca,Na) (Si, Al) ₄ O ₈ |
| 01-079-1201 | 15 | Forsterite | 0,093 | Mg _{1,39} Fe _{0,61} (SiO ₄) |

di produrre radiazioni X caratteristiche (fotoni emessi da radiazione elettromagnetica compresa tra ultravioletto e raggi g con lunghezza d'onda λ da 0,1 a 100 Å) che ogni elemento emette quan-

do viene bombardato con elettroni di relativamente alta energia. L'energia del fascio è di solito dell'ordine di 10-30 KeV con una intensità che varia tra i 2 ed i 100 nA. La misura dell'intensità

di queste emissioni, (considerando sia i fenomeni legati alle interazioni degli elettroni incidenti, sia quelli legati alle interazioni dei raggi X con la materia) rende possibile calcolare la concentrazione degli elementi confrontandola con l'intensità della radiazione X emessa da uno standard di composizione nota.

Un particolare tipo di microsonda è la microsonda ionica. Essa combina l'accuratezza analitica e la precisione dello spettrometro di massa (vedi sotto) con la risoluzione spaziale della microsonda elettronica. Un raggio di ioni di ossigeno molto sottile viene collimato in un'area del campione di circa 20-30 μm di diametro. L'impatto del raggio causa la ionizzazione dell'area in esame producendo ioni secondari che vengono analizzati da uno spettrometro di massa. Questo permette di determinare la composizione isotopica del campione oggetto di studio.

5.2.2 SEM

Il potere risolutivo di un tradizionale microscopio a scansione elettronica può arrivare fino a ca. 10 \AA ma normalmente si arriva a risoluzioni più alte come mostrato nella Figura 1. Se accoppiato ad un sistema di rilevazione è possibile anche ottenere delle analisi puntuali, almeno in termini di elementi maggiori, di minerali e vetri.

A differenza del microscopio ottico, in cui viene usata la luce, il SEM utilizza elettroni per formare un'immagine. Il primo elemento del microscopio elettronico è quindi un generatore di elettroni. Il fascio di elettroni procede verticalmente attraversando la colonna del microscopio. Esso viene poi focalizzato da un sistema di lenti magnetiche che lo orientano verso il campione da analizzare posto alla base del microscopio. Appena gli elettroni colpiscono il campione altri elettroni vengono espulsi dal campione in esame ed un detector li rileva e li converte in un segnale che attraverso uno schermo produce un'immagine. Una corrente variabile circola in una bobina e guida il movimento del raggio che si muove al fine di scansionare il campione

Gli elettroni vengono generati da un filamento (catodo –in genere costituito da tungsteno, che viene riscaldato) e aumentandone la temperatura vengono accelerati verso l'anodo da una differenza di potenziale. Il filamento è contenuto in un involucro (*Wehnelt Cap*) con potenziale negativo che ha quindi la forza di respingere gli elettroni che, quindi, si concentreranno nella parte assiale. Alla fine, gli elettroni usciranno da un foro comunemente chiamato *space charge* del diametro minore di 1 mm con una direzione che li condurrà verso la lente magnetica. Il raggio che ne deriva è monocromatico, ossia gli elettroni che lo costituiscono hanno tutti la stessa energia.

Ne deriva che, solo gli elettroni con direzione parallela alla colonna fuoriescano e vadano a colpire il campione. Prima di colpire il campione il fascio di elettroni viene ulteriormente focalizzato da un sistema di lenti magnetiche le quali fanno sì che al momento di incidere sul campione, il fascio abbia un diametro compreso fra 1nm e 1 μm .

Nel microscopio a scansione il fascio elettronico viene fatto oscillare in modo da far colpire il campione in tempi successivi lungo linee parallele che vanno a delimitare un'area. Il tempo di scansione, può essere variato a discrezione dell'operatore. Maggiore è il tempo di scansione, migliore la qualità dell'immagine risultante.

5.2.3 Elettroni retrodiffusi (*backscattered electrons*) e immagini BSE

Alcuni elettroni del fascio interagiscono con i nuclei degli atomi del campione, ed avendo carica negativa, verranno attratti dai nuclei carichi positivamente. Quello che può succedere è che l'elettrone si avvicina al nucleo, ruota intorno ad esso e fuoriesce nuovamente dal campione senza aver perso la sua energia. Questi elettroni vengono detti retrodiffusi (BSE) e vengono intercettati da un rilevatore e sono alla base delle classiche immagini BSE che conosciamo. Sappiamo che i vari elementi hanno nuclei di dimensioni diverse e che all'aumentare della dimensione del nucleo (cioè all'aumentare del numero atomico) aumenta l'energia degli elettroni che vengono

retrodiffusi. Ne deriva che, gli elementi più pesanti invieranno al detector impulsi a maggiore energia, e la relativa immagine che ne deriva sarà più luminosa. La Figura 9 mostra l'immagine in elettroni retrodiffusi di una shoshonite parzialmente cristallizzata e con diversi minerali.

Quelli più luminosi sono ossidi (colore bianco) che, contenendo elementi pesanti come il Fe, emettono un maggior numero di elettroni BSE. I minerali di colore grigio scuro sono dei plagioclasti (plg) mentre quelli grigio chiari dei clinopirosseni (cpx). Il colore grigio intermedio fra plg e cpx è quello della pasta di fondo vetrosa (liquido residuale).

5.3 TEM

Riuscire a studiare i materiali a livello atomico prevede l'utilizzo degli elettroni al fine di ottenere immagini a grandissima risoluzione. Il microscopio elettronico a trasmissione (TEM) riesce a restituire immagini alla scala atomica.

Il microscopio elettronico a trasmissione è oggi uno strumento fondamentale per la caratterizzazione dei materiali di tutti i tipi, da biologici a metallici o ceramici. Consente anche di avere informazioni chimiche e cristallografiche alla scala micrometrica e nanometrica. L'utilizzo di campioni molto sottili (50-500 nm) fa sì che gli

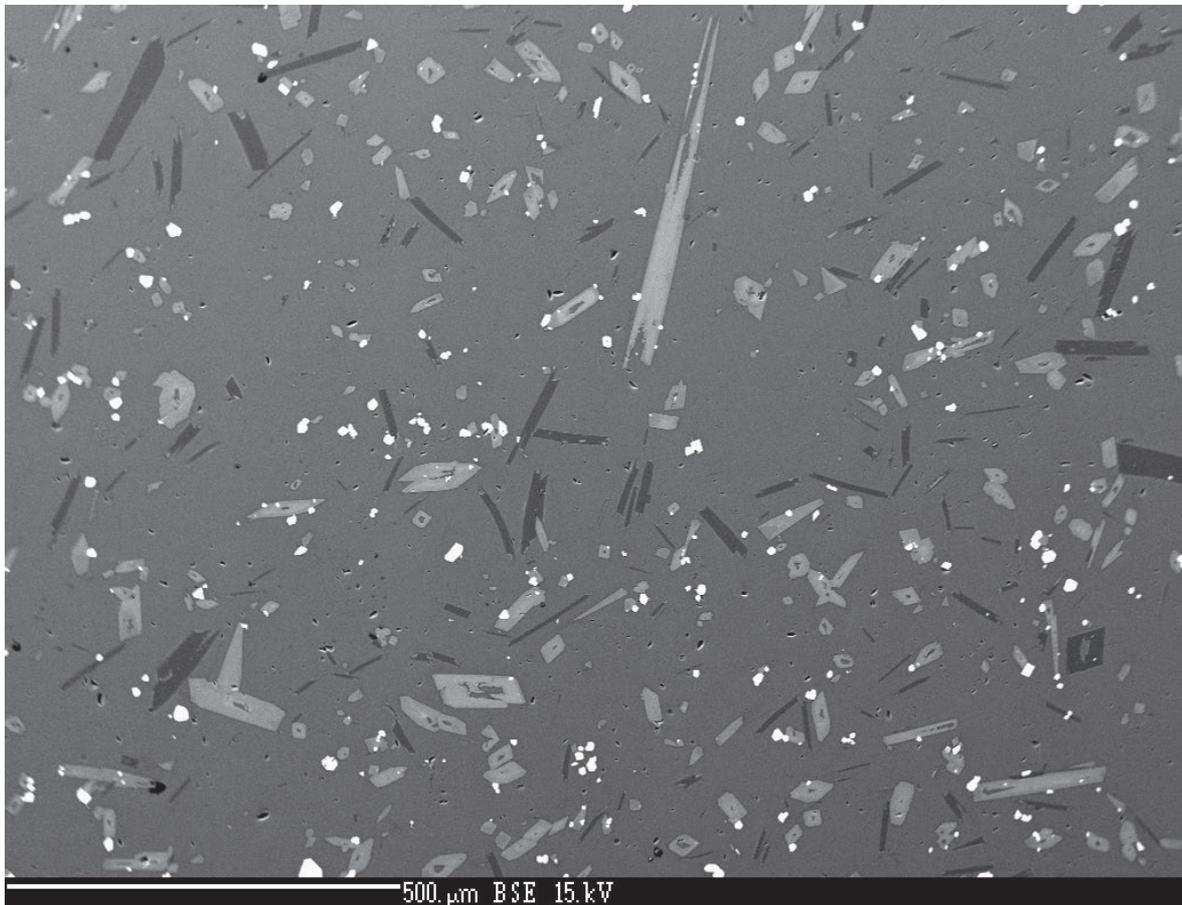


Figura 9 – Campione di shoshonite parzialmente cristallizzato derivato da un esperimento isotermico di cristallizzazione alla temperatura di 1080 °C per 24 h. Si notino gli ossidi di Fe-Ti (colore bianco) i cristalli di clinopirosseno (grigio chiaro) di plagioclasio (grigio scuro) e pasta di fondo (grigio intermedio fra plagioclasti e clinopirosseni). Foto SEM F. Vetere.

elettroni, che costituiscono il fascio, attraversano il campione e restituiscono immagini molto dettagliate della struttura dello stesso. Nel microscopio a trasmissione il campione è compreso tra due sistemi di lenti e grazie al fatto che la sua preparazione lo rende molto sottile, può essere attraversato dagli elettroni stessi: l'immagine è generata dagli elettroni che vengono trasmessi, non da quelli diffusi come nel SEM. L'utilizzo di opportune lenti (lente obiettivo e proiettore) fa sì che si possa ingrandire l'immagine generata dagli elettroni trasmessi. L'immagine è visibile attraverso fotocamera digitale o schermo. Si possono ottenere informazioni su scala di frazioni di nanometri. L'immagine viene proiettata su uno schermo fluorescente o catturata da una telecamera. Un sistema di deflessione del fascio (STEM ossia microscopio elettronico a trasmissione a scansione) dà al TEM funzioni analitiche e cristallografiche su piccole aree.

5.4 Sistemi di ablazione laser: LA-ICP-MS

Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) questo il termine di uso comune per queste strumentazioni analitiche molto in voga nel campo delle Scienze della Terra ma non solo. Infatti, sono largamente utilizzate e trovano applicazione nelle Scienze biologiche, biomediche, nucleari, ambientali, dei materiali, metallurgiche e forensi.

I sistemi di ablazione laser accoppiati a spettrometri di massa di tipo ICP-MS sono utili per ottenere analisi quantitative di elementi in traccia su campioni solidi. La risoluzione spaziale varia da circa 10 a 120 μm . Inoltre, permettono di ottenere mappe elementari quantitative ad elevata risoluzione spaziale a partire da circa 10 μm . Tecnica analitica versatile, rapida ed estremamente sensibile, si basa sull'utilizzo della spettrometria di massa abbinata al plasma accoppiato induttivamente. L'estremamente sensibile si riferisce al fatto che con questa tecnica si è in grado di determinare concentrazioni anche di circa una parte per miliardo (ppb). In breve, viene prodotta la ionizzazione sfruttando una torcia al plasma

(ICP) e si utilizza uno spettrometro di massa per la separazione e rivelazione degli ioni prodotti. È anche possibile effettuare analisi isotopiche.

Possiamo utilizzare la Figura 10 per confrontare le varie tecniche sopra descritte in termini di risoluzione analitica delle strumentazioni e limiti delle stesse.

Si nota subito che la tecnica più performante è il TEM insieme al microscopio atomico, mentre SEM e EPMA hanno risoluzioni simili e limiti che vanno rispettivamente da circa 10 a centinaia di ppm. La LA-ICP-MS, pur avendo relativamente bassa risoluzione, ha dei limiti che sono dell'ordine dei centesimi di ppm quindi, fra le tecniche quella che maggiormente e con più facilità, riesce a identificare gli elementi in traccia.

5.5 Tecniche spettroscopiche

La spettroscopia vibrazionale viene utilizzata per studiare una gamma molto ampia di campioni e fornisce dati sia qualitativi che quantitativi. Include diverse tecniche. Le più importanti sono la spettroscopia nell'infrarosso medio (MIR), vicino (NIR) e Raman. Sia la spettroscopia MIR che Raman forniscono le vibrazioni fondamentali caratteristiche che sono impiegate per determinare la struttura molecolare. La spettroscopia NIR misura le ampie bande armoniche e di combinazione di alcune delle vibrazioni fondamentali ed è una tecnica eccellente per una quantificazione rapida e accurata (vedi cap. 2). La spettroscopia IR e Raman prevede lo studio dell'interazione della radiazione con le vibrazioni molecolari, ma le due tecniche differiscono nel modo in cui l'energia del fotone viene trasferita alla molecola modificandone lo stato vibrazionale. In breve, la prima misura le transizioni tra i livelli di energia vibrazionale molecolare come risultato dell'assorbimento della radiazione nel medio IR. La spettroscopia Raman è un evento di diffusione della luce (per dettagli si rimanda a Larking 2011).

La spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR) è una tecnica spettroscopica che viene anche utilizzata per analizzare la struttura

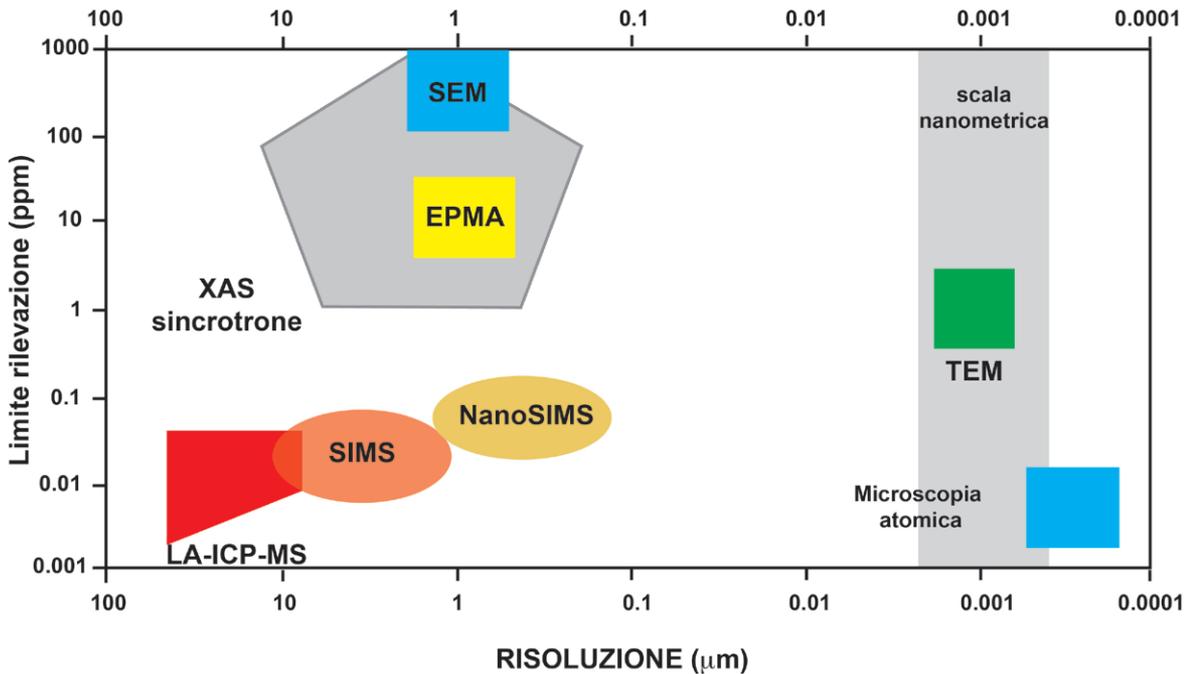


Figura 10 – Risoluzione analitica spaziale e il limite di rilevamento in ppm della microsonda elettronica (EPMA) rispetto a: 1) microscopia elettronica a scansione, SEM; 2) microscopia elettronica a trasmissione – TEM; 3) spettroscopia di assorbimento di raggi X – XAS; 4) ablazione laser ad accoppiamento induttivo spettrometria di massa – LA-ICPMS. Da Walshaw, R. 2018 e Petrelli et al. 2018.

molecolare di campioni geologici. In particolare, le molecole del campione vengono eccitate a uno stato energetico più elevato a causa dell'assorbimento della radiazione infrarossa (IR) emessa dallo strumento. Questo si traduce in vibrazioni dei legami molecolari che determina il corrispondente picco di assorbimento IR, e quindi può fornire informazioni abbastanza dettagliate e caratteristiche dei relativi gruppi funzionali.

L'identificazione delle fasi minerali in sezione sottile di roccia (per dimensioni cristalline $<100 \mu\text{m}$) è a volte abbastanza difficile, se non impossibile, utilizzando le sole tecniche ottiche tradizionali. Per ovviare a questo problema si può utilizzare la Micro-Raman, un sistema laser/spettrometro interfacciato con un microscopio petrografico standard. In particolare, la regione spettrale tra $150\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ è correlata principalmente alle vibrazioni di *bending* (che potrebbe derivare da una variazione dell'angolo nei legami

con un atomo in comune oppure ad uno spostamento un gruppo di atomi rispetto al resto della molecola) dei legami Si-O-Si e, di conseguenza, alle catene tetraedriche. In particolare questa regione è originata da 3 principali vibrazioni: la banda R, risultante dallo stretching di ossigeni in anelli formati da 5 o 6 unità (in alcuni casi da più di 6) e dalle cosiddette 'bande di difetto' D_1 e D_2 che sono imputabili al movimento di *bending* in fase di O, in triplici o quadruplici anelli in sincronia con Al e Si.

La banda a $700\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ è associata alle vibrazioni di allungamento T-O lungo il piano T-O-T.

Infine, la regione di alta frequenza ($850\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$) degli spettri Raman e FTIR dei vetri silicati può essere analizzata con una serie di componenti spettrali che corrispondono a diverse unità tetraedriche di silice (T). Queste unità, chiamate specie Q^n , sono identificate dal numero di ossigeni ponte (n) che hanno. L'ampia camp-

na spettrale nella regione ad alto numero d'onda è prodotta dalle vibrazioni allunganti dei legami T-O tra diverse specie Q^n , la cui presenza e abbondanza sono guidate dalla chimica del vetro. Quindi l'analisi di questa regione fornisce informazioni sui cambiamenti negli angoli di legame inter-tetraedrici, nelle costanti di forza e nelle distanze T-O.

- 1) definita Q^1 nell'intervallo 900-920 cm^{-1} ;
- 2) definita Q^2 nell'intervallo 950-980 cm^{-1} ;
- 3) definita Q^3 nell'intervallo 1050-1100 cm^{-1} and...;
- 4) le specie completamente polimerizzate definite Q^4 nell'intervallo 1060-1190 cm^{-1} .

Inoltre, Q^4 sembra originata da diversi tipi di sottounità ($Q^{4,I}$ e $Q^{4,II}$) all'interno del reticolo con diversi angoli T-O-T in funzione del rapporto Si/Al. Analogamente, Q^2 sembra avere anch'essa una distribuzione bimodale, che è probabilmente dovuta alle variazioni dei modificatori di reticolo, influenzando il suo ambiente locale. Un caso particolare è tuttavia rappresentato dalla banda del Fe^{3+} , centrata a 970 cm^{-1} che è originata dallo stretching del quadruplo legame coordinato dal ferro $^{IV}\text{Fe}^{3+}\text{-O}$. Ulteriori studi affermano che la sua origine è il risultato della sovrapposizione dei segnali di stretching del $^{VI}\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ nel reticolo e del Si-O dalle unità Q^2 . Anche se l'interpretazione del suo comportamento non è banale (partendo dal presupposto che la sua variazione di frequenza è trascurabile, a differenza della sua intensità), la letteratura concorda unanimemente sul fatto che può essere utilizzata come sonda per dedurre lo stato di ossidazione del ferro nel vetro.

La regione spettrale al di sotto di 200 cm^{-1} è di solito inaccessibile agli strumenti standard tuttavia contiene informazioni chiave sulla natura mesoscopica dei materiali disordinati. Infatti, lo spettro Raman di un vetro al di sotto di 200 cm^{-1} è caratterizzato da un ampio picco noto come *boson peak* (BP). Questa caratteristica spettrale è originata ad un eccesso di modi vibrazionali nella densità vibrazionale degli stati al di sopra

della previsione del modello Debye. Nonostante la sua origine rappresenti ancora oggetto di discussione, il BP è ampiamente riconosciuto come impronta digitale universale del disordine ed è intimamente correlato alle proprietà macroscopiche (elastiche, viscosità, conducibilità termica e al calore specifico dei vetri). In effetti, le indagini sperimentali sul comportamento del BP, sia in termini termodinamici che chimici, tracciano un quadro coerente: maggiore è il disordine del sistema (più il reticolo subisce perturbazioni), maggiore è il cambiamento della posizione del suo massimo in frequenza.

Dati: 1) i costi di acquisizione relativamente modesti, 2) i costi di manutenzione annuali irrisori, 3) la mancanza di tecnici operativi dedicati e 4) esigui spazi di laboratorio, i sistemi micro-Raman rappresentano un miglioramento tecnologico molto interessante per uno studio petrologico di dettaglio su materiali geologici e non.

Analisi d'immagine applicata alle rocce magmatiche

6.1 Tecniche di analisi delle tessiture delle rocce ignee

Per tessitura di una roccia intendiamo la disposizione geometrica di grani, cristalli, bolle e vetro in essa contenuti. L'orientazione dei cristalli fa qui parte della tessitura mentre di solito si identifica nel *fabric* della roccia.

Quello che si vuole ottenere è un set di dati che quantifichino, dalla tessitura di una roccia, un certo numero di componenti quali: 1) dimensione di grani, dei cristalli e delle bolle; 2) forma e dei grani e dei cristalli; 3) l'orientamento dei grani e delle forme cristalline; 4) la posizione ed eventuale connessione dei cristalli; ed infine 5) le relazioni tra le diverse fasi. Questo esercizio può risultare abbastanza complesso anche per il fatto che i software che potrebbero aiutarci, sono per la maggior parte dei casi abbastanza costosi e non compatibili con tutti i sistemi operativi (Linux, Mac, Windows ecc...) e non di facile utilizzo. In ogni caso, possiamo oggi contare su una suite di software che sostanzialmente possono essere utilizzati da quasi tutti i sistemi operativi e che riescono a processare un'immagine e a quantificarne i componenti.

Si può descrivere la tessitura di molti oggetti o parti di oggetti diversi in una roccia. Quello

che bisogna sempre ricordare è che le rocce sono contenitori di fasi diverse che devono essere studiate in 3 dimensioni. La tessitura delle rocce è una proprietà tridimensionale (3-D), quindi è studiata più direttamente con metodi analitici che visualizzano blocchi di roccia. Tuttavia, tali metodi non sono sempre applicabili e strettamente legati alle dimensioni del campione e dei suoi costituenti e anche al fatto che le strumentazioni necessarie potrebbero non essere disponibili o essere insostenibili in termini di costi.

I problemi legati alla quantificazione delle fasi in un sistema ed alle taglie delle diverse fasi presenti, al loro studio 2D e 3D, sono trattati in quella branca della matematica chiamata 'stereologia' (Underwood 1970).

Una delle prerogative più importanti in questo genere di studi è rispettare i limiti dimensionali. Ad esempio, per le immagini bidimensionali è comunemente la dimensione dei pixel che si deve utilizzare come limite. La dimensione minima del grano o del cristallo che può essere misurata con precisione è funzione dello strumento che si utilizza per fare l'analisi. In generale, un limite che si aggira su dieci volte la risoluzione è di solito considerato ragionevole: ad esempio, ogni

cristallo misurato deve avere una lunghezza di almeno 10 pixel. Se un metodo utilizza intervalli discreti, devono esserci anche grani o cristalli sufficienti in un intervallo tale che il valore sia statisticamente significativo. Ad esempio, se un intervallo di dimensioni contiene un solo cristallo, quel valore ha ben poco significato. Questi fattori generalmente limitano la dimensione massima dei grani o dei cristalli quantificabili a circa un decimo della dimensione dell'immagine che si vuole analizzare.

Sia le analisi 3D che 2D, devono affrontare il problema degli effetti di bordo dei campioni, in quanto, alcuni cristalli possono essere tagliati proprio ai bordi dell'immagine. Nel caso in cui il nostro campione abbia una quantità statisticamente rilevante di cristalli, allora gli effetti dei bordi possono essere trascurati. Per campioni più piccoli una semplice soluzione è quella di lavorare su diverse immagini che vadano di volta in volta a ricoprire, quanto più possibile, l'area in esame. Così facendo, le parti tagliate saranno presenti in un'altra immagine. Un'altra soluzione potrebbe essere quella di utilizzare delle aree che non siano semplici parallelepipedi ma complesse. Le due soluzioni sono mostrate nella Figura 1 A e B.

Per ciò che riguarda i metodi analitici tridimensionali (che conservano quindi la dimensione, la forma, l'orientamento e la posizione dei cristalli) si possono dividere in due categorie: 1) quelli che conservano il campione (come la tomografia a raggi X) e 2) quelli distruttivi (ossia la tecnica del sezionamento seriale).

La tecnica del sezionamento seriale (Bryon et al. 1995) si esegue su un campione che viene tagliato e fotografato o sul quale viene fatta una sezione sottile. La superficie viene quindi levigata e una nuova superficie o sezione sottile realizzata, parallela alla sezione originale. Il tutto ripetuto n volte. Chiaramente, il campione viene distrutto o ridotto a una serie di sezioni sottili. In questo modo, le immagini elaborate possono essere combinate in un volume di dati (immagine 3-D) per stabilire la forma completa di ciascun cristallo (Marschallinger 2001).

Il sezionamento in serie può dare ottimi risultati, ma richiede molto tempo e la sua risoluzione è limitata dalla spaziatura delle sezioni (Figura 2).

La risoluzione deve essere bilanciata (in termini di spaziatura fra una sezione sottile e la successiva) dalla necessità e dalla capacità di distinguere i singoli cristalli.

Dopo il sezionamento, si utilizzano le classiche metodologie di microscopia (microscopio polarizzatore) oppure, come visto nel capitolo 4, microscopia elettronica a scansione (SEM; Reed 1996), dove il campione viene posto in una camera a vuoto e un raggio di elettroni viene utilizzato al fine di riprodurre la superficie della roccia o materiale investigato (vedi cap. 4).

Il problema della corretta quantificazione delle fasi lavorando in 2D può essere risolto tramite: 1) microscopia confocale; 2) micro-tomografia ai raggi x; 3) tecnica di risonanza magnetica.

La microscopia confocale consente (su un materiale trasparente) di acquisire immagini andando a fotografare il campione dalla superficie verso il suo interno. Lo svantaggio della microscopia confocale è quello di lavorare su campioni con spessori relativamente piccoli come, ad esempio, microliti in matrice vulcanica (Castro et al. 2003).

Nella tomografia a raggi X i minerali si distinguono sulla base del loro coefficiente di attenuazione lineare, μ , che è funzione non solo della densità del minerale ma anche dall'energia del fascio di raggi X. I minerali comuni hanno valori di μ che variano di un fattore tre per energie dei raggi X di 100 keV. Tuttavia, i minerali non possono sempre essere distinti utilizzando solo questo parametro. In alcune situazioni il campione può essere esaminato utilizzando raggi X a due diverse energie e le immagini combinate riescono a restituire un'immagine 3D molto più dettagliata. A tale proposito si pensi ai valori di densità che intercorrono fra plagioclasti o feldspati in generale e i vetri residuali che li contengono; spesso questi valori sono simili (2,5-2,7 g/cm³). Inoltre, questo metodo non può separare i cristalli dello stesso minerale e

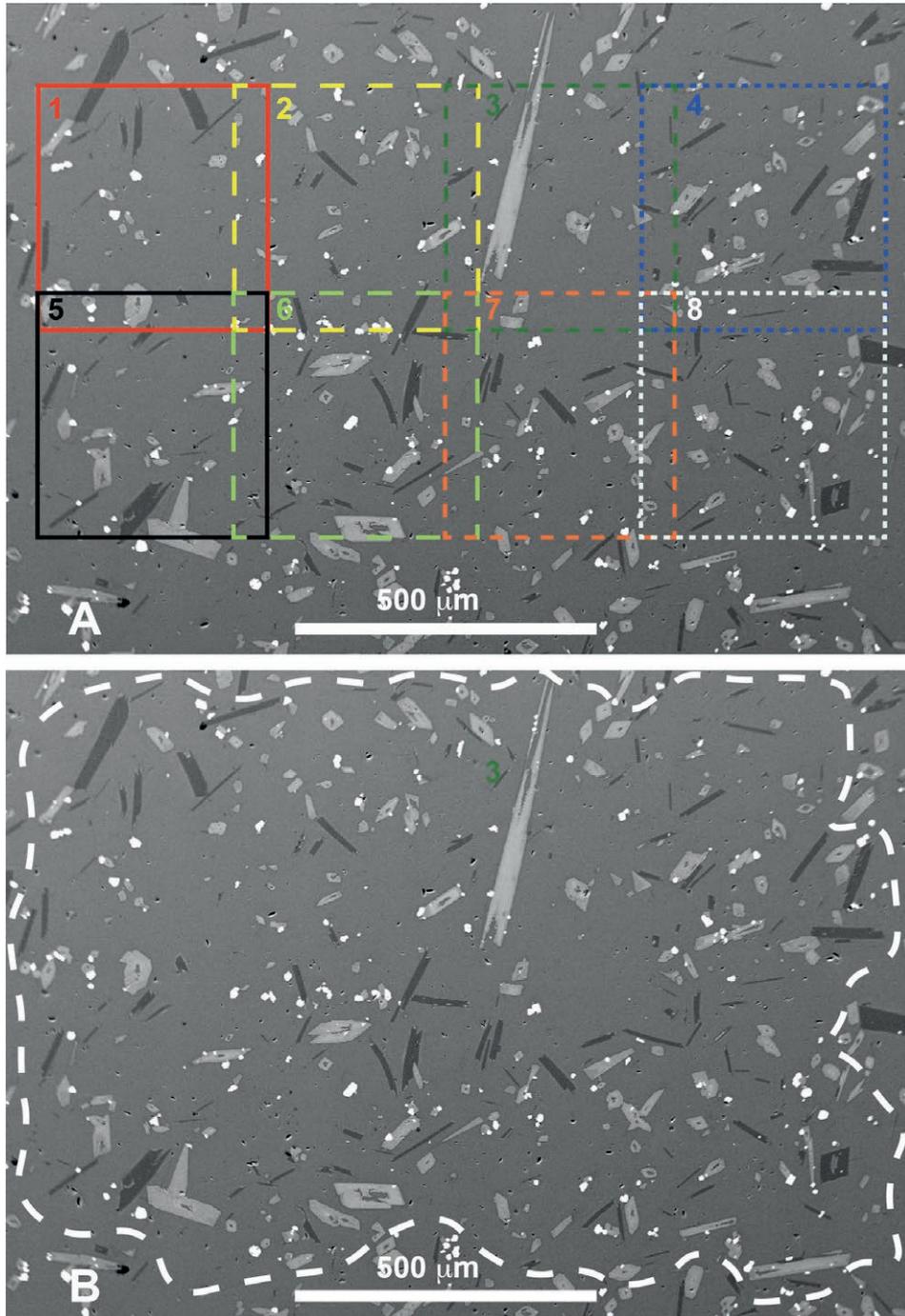


Figura 1 – Tecniche per analisi d'immagine 2D: A) la o le BSEs in dipendenza della scala di acquisizione, vengono a loro volta suddivise in diversi quadranti sovrapposti (una sorta di segmentazione) e per ognuna si procede a quantificare le fasi presenti (area %). Il risultato finale deriva da una media dei risultati ottenuti; B) per evitare che si taglino parti dei cristalli ai bordi delle BSEs si possono tagliare le immagini come mostrato dalla linea tratteggiata in figura. In questo modo si evita una erronea quantificazione delle fasi presenti.

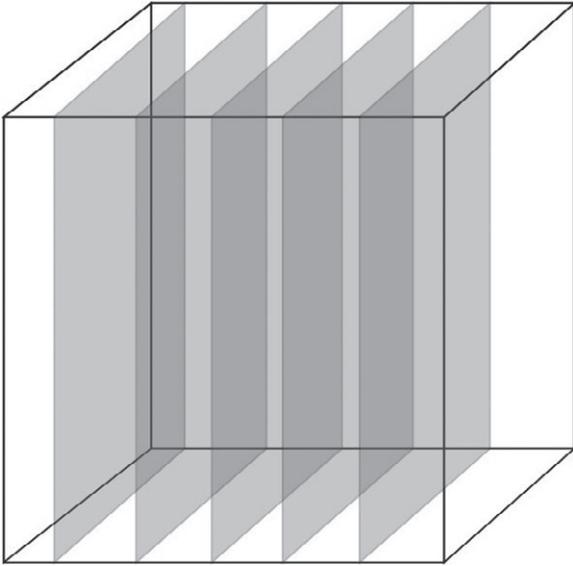


Figura 2 – Sezionamento di un volume di roccia.

adiacenti in quanto μ non dipende dalla direzione in un minerale anisotropo. I campioni da utilizzare possono avere dimensioni anche di 40 cm in lunghezza ma bisogna ricordare che la risoluzione è funzione inversa della taglia del campione. Per avere un'idea della risoluzione utilizzando questa tecnica, campioni di dimensioni centimetriche hanno risoluzioni dell'ordine di 0,1-0,2 mm.

Un altro metodo 3-D è la risonanza magnetica, ampiamente utilizzata nelle applicazioni mediche, è stata anche applicata a studi strutturali su rocce (distribuzioni dei pori nelle rocce carbonatiche; Gingras et al. 2002). Ad oggi, sia per i costi che per la disponibilità delle apparecchiature, è poco usata in petrologia.

6.2 Stereologia: da osservazioni 2D a 3D

Il problema del passare da dati di sezione di roccia bidimensionali (area%) a quantificazioni volumetriche e quindi tridimensionali (vol.%) non è semplice per oggetti geometricamente più complessi di una circonferenza. Come detto sopra, la branca della matematica che se ne occupa è chiamata stereologia.

La storia della stereologia (anche se il nome fu coniato già nel 1897 ma con un significato completamente diverso; Cruz-Orive 1987) inizia nel 1961 quando fu fondata la società internazionale di stereologia (ISS). La definizione del termine, in accordo con Wiebel (1979, 415) è la seguente:

La stereologia è un insieme di metodi matematici che mettono in relazione parametri tridimensionali che ne definiscono la struttura grazie a misurazioni bidimensionali ottenibili da sezioni della struttura stessa.

Oggi, la stereologia viene utilizzata in diverse branche delle scienze quali medicina, biologia, geologia (petrologia e mineralogia), ingegneria, etc.

Il parametro globale più utilizzato è la frazione volumetrica (normalizzata ad un volume unitario) della fase di interesse, V_V . Delesse (1847) ha mostrato che l'area totale di una fase, A , normalizzata all'unità di area, A_A , è uguale a V_V . Può sembrare controintuitivo, ma, in questo contesto, la tessitura della roccia e l'orientamento della sezione in esame non sono importanti: qualsiasi area darà la stessa frazione di area, che sarà uguale a V_V (Higgins 2006). Non solo, anche la frazione di una linea casuale che interseca la fase L_L è uguale a V_V e perfino punti P equidistanti uno dall'altro su una stessa fase, P_P , saranno uguali a V_V . Tuttavia, questa dimostrazione implica che le misurazioni fatte sul campione in esame siano statisticamente rilevanti e cioè maggiore è il numero delle analisi, migliore sarà il risultato. Ne consegue che:

$$V_V = A_A = L_L = P_P \quad (6.1)$$

La densità cosiddetta di interfaccia è un altro parametro cui far riferimento in questo genere di studi. Sulla sezione viene tracciata una linea o un cerchio e viene contato il numero di intersezioni con la superficie, P (Figura 3). Questo valore è diviso per la lunghezza della linea (la Figura 3 rappresenta il diametro della circonferenza tracciata). La circonferenza disegnata è la superficie totale dei grani, S , in un'unità di volume, S_V .

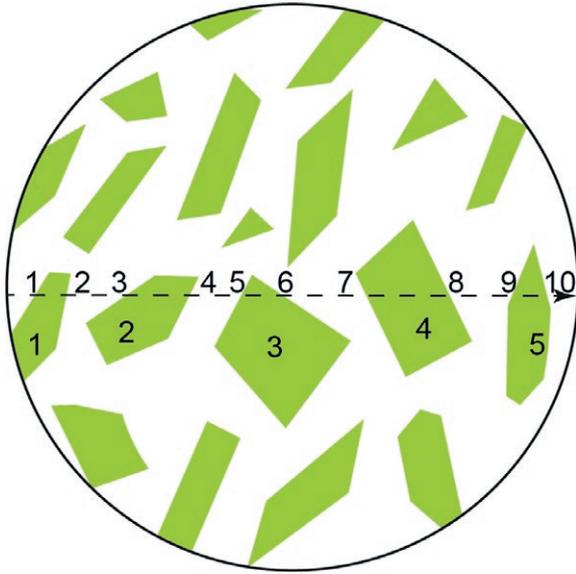


Figura 3 – Determinazione della superficie totale per unità di volume, S_v dal numero di cristalli intersecati. In particolare, in questa immagine sono intersecati X superfici che danno $SV=2 \cdot 10/d$ o Y cristalli che danno $4 \cdot S/d$, dove d è la lunghezza della linea tratteggiata di riferimento (equazione 6.2).

In alternativa, può essere contato il numero di grani intercettati, N . N è diviso per la lunghezza della linea tracciata per dare N_L . Ne deriva che:

$$S_v = 2P_L = 4N_L \quad (6.2)$$

Nel caso in cui siano presenti più fasi, bisognerà ricalcolare in dipendenza del numero di fasi presenti nel sistema (Higgins 2006).

6.3 La distribuzione delle taglie dei cristalli: *Crystal Size Distribution (CSD)*

Le rocce ignee hanno una composizione in termini di fasi solide presenti (cristalli) molto variabile. Non solo, taglia (spazio occupato dall'oggetto), dimensione e composizione dei cristalli possono dare informazioni importanti per la determinazione delle condizioni che hanno portato un fuso silicatico alla solidificazione e quindi alla formazione della roccia che andiamo ora ad analizzare. La parte più complicata in

questo genere di studi, è la determinazione della distribuzione cristallina all'interno di un volume di roccia. Questo deriva dal fatto che solitamente i petrologi hanno accesso a porzioni di aree di una roccia anziché a volumi ampiamente rappresentativi.

Per ciò che concerne la trattazione statistica che sta alla base della determinazione della distribuzione di dimensioni delle fasi presenti in un sistema magmatico e non, si rimanda a Higgins (2006) ed Armienti et al. (1991, 1992, 1994, 2008).

Una delle problematiche su cui riflettere è cosa si intende per taglia e distribuzione delle taglie di una fase. Abbiamo detto che la taglia è sostanzialmente lo spazio occupato da un oggetto e nel caso in cui un certo oggetto cresca nel tempo, allora una quantificazione volumetrica dell'oggetto è auspicabile.

Nella maggior parte dei casi un petrologo ha a che fare con rocce che sono il risultato di un processo che è stato congelato nel tempo (raffreddamento di un magma) e quindi, con entità che hanno già subito una fase di nucleazione e crescita e che testimoniano un preciso percorso fatto dal liquido genitore che si è trasformato in roccia. Quindi, in questo caso ha senso parlare del cambiamento di taglia tramite crescita lineare (cm/s ad esempio).

Spesso il petrologo si riferisce a taglie medie ma cosa si intende per taglia media? Se si prende in considerazione che una roccia contiene delle fasi che sono più piccole della taglia che un sistema analitico riesca a risolvere, allora la taglia media dipenderà da tale limite! Nella Figura 4 è mostrato graficamente quanto descritto (Higgins 2006).

Il grado di difficoltà, come sopra specificato, è dettato da cosa si vuole determinare: una frazione di una fase o la distribuzione di tale fase o la distribuzione delle dimensioni della fase in esame.

Quindi risulterà abbastanza semplice determinare la frazione in volume di cristalli di olivina contenuti in due lave basaltiche, mentre, ben più complessa è la ricostruzione della quantità di cristalli di olivina con una ben definita ta-

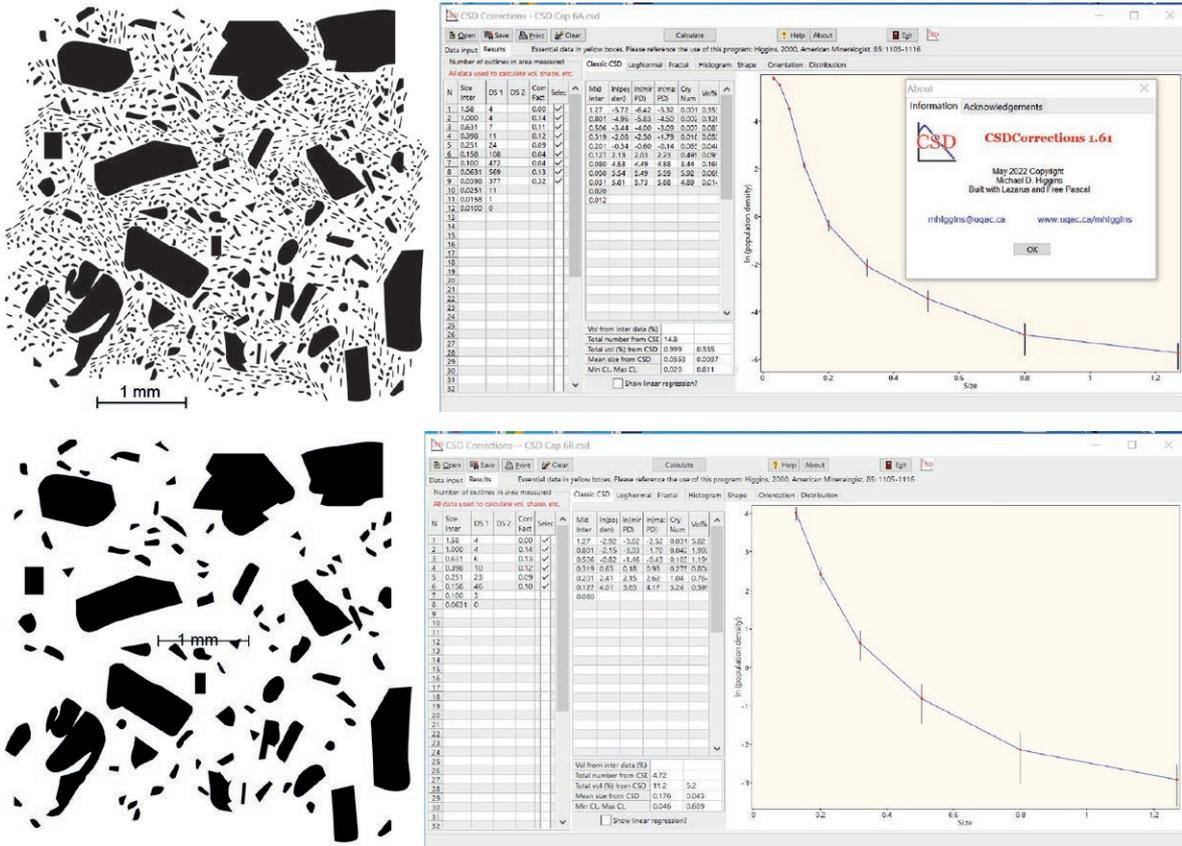


Figure 4 – Effetto dei limiti di taglia sul valore della taglia media e sulla distribuzione delle taglie. Le Figure A e B mostrano nella parte sinistra le immagini su cui è stata condotta un'analisi d'immagine che ha permesso di quantificare le aree e la lunghezza dei cristalli. Questi dati sono stati poi utilizzati per costruire le curve CSD (vedi sotto) mostrate alla destra delle rispettive figure A e B. Il software utilizzato è CSD Correction 1.61 (scaricabile in Open Access da <http://www.uqac.ca/mhiggins/csdcorrections.html>). Nel caso particolare (come discusso da Higgins 2006) la figura si riferisce: A) cristalli con taglia > 0,02 mm dove le taglie più piccole di questo valore sono presenti ma non quantificate. La CSD risulta essere indefinita per valori inferiori a 0,02 mm. La taglia media è 0,055 mm; B) solo i cristalli con taglia > di 0,10 mm sono stati considerati e misurati. Si noti come la CSD per valori di taglia > a 0,10 mm sono identici ai dati in A mentre la taglia media è circa 3 volte più grande (0,176 mm). Quindi se una roccia contiene cristalli di diverse taglie, queste vanno considerate altrimenti il risultato della CSD è solo un numero senza significato.

glia presente nello stesso sistema. Cercheremo qui di approssiarci ai metodi che consentono di ricostruire sia la composizione modale di un campione di roccia, sia la sua distribuzione di dimensioni delle parti che la costituiscono ossia cristalli o vescicole (bolle).

L'uso di misurazioni tramite la tecnica della distribuzione delle taglie cristalline (CSD) è stata utilizzata fin dagli anni 70 per quanto ri-

guarda il comparto industriale e poi dagli anni 80 anche sulle cinetiche di cristallizzazione sia in campo industriale che naturale (Randolph and Larson 1971; Marsh 1988a; Cashmann and Marsh 1988). In particolare, sia Cashmann and Marsh, (1988) che Marsh, (1988b), hanno utilizzato tale tecnica per studiare gli eventi di nucleazione e cristallizzazione dei basalti Hawaiiani del lago di lava Makaopuhi. L'analisi tessiturale

quantitativa utilizzata sin dal lavoro pionieristico di Randolph and Larson, (1971) dà informazioni sulla nucleazione e crescita cristallina. Approccio prettamente empirico, si basa sul bilancio della popolazione cristallina in un sistema di riferimento. La distribuzione delle taglie cristalline è funzione del tempo di residenza del cristallo in un certo volume di materiale fuso ma anche (come mostrato recentemente, Vetere et al. 2020a, b; Vetere et al. 2017, Vetere et al. 2022) dalla dinamica cui il sistema è sottoposto.

Per descrivere quella che viene definita distribuzione di una popolazione si fa riferimento alla funzione della densità di distribuzione delle fasi ossia la pendenza della distribuzione della frequenza cumulativa della popolazione presa in esame:

$$n = \frac{dN}{dL} \quad (6.3)$$

dove n è la densità di popolazione dei cristalli (in unità di numero per volume per lunghezza); N è il numero cumulativo di cristalli per unità di volume ed infine L è taglia lineare caratteristica del cristallo.

La densità di popolazione è sempre esponenziale rispetto alla taglia dei cristalli e viene spesso considerata in un sistema all'equilibrio:

$$n = n^0 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) \quad (6.4)$$

Nell'equazione (6.4) G è la crescita media cristallina (dL/dt), t è il tempo di crescita medio (tempo di residenza) e n^0 è la densità di popolazione dei nuclei ($dN/dL|_{L=0}$). In tale contesto possiamo scrivere che il tasso di nucleazione J in funzione di n^0 e G è uguale a:

$$J = dN/dt|_{L=0} = dN/dL|_{L=0} dL/dt = n^0 G \quad (6.5)$$

Dalla (6.5) deriva che la pendenza della curva definita in un grafico $\ln(n)$ vs L è $-1/G\tau$ e l'intercetta sull'asse delle y è $\ln n^0$. Questo stabilisce la relazione tra la crescita media cristallina (G) ed in tasso di nucleazione (J) attraverso l'equazione (6.5) (Figura 5).

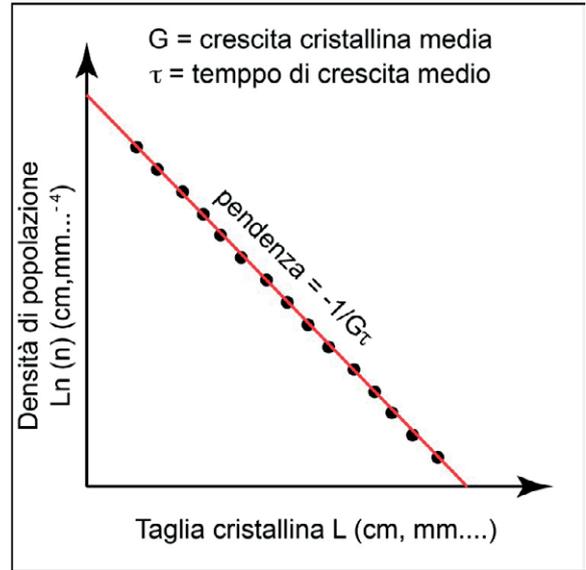


Figura 5 – Rappresentazione schematica semilogaritmica del rapporto $\ln n$ e L . dalla pendenza della curva si ricava il tempo necessario alla crescita della fase in esame come proposto da Marsh (1988b): il magma con o senza cristalli entra nella camera magmatica dal basso e nella camera avviene una cristallizzazione parziale. Una pari quantità di magma viene prelevata ed erutta. La CSD di una fase nella camera magmatica è una linea retta sul grafico di \ln (densità di popolazione) rispetto alle dimensioni.

Ne deriva che l'interdipendenza fra G e J dà un limite sulla relazione delle taglie cristalline per qualsiasi sistema. Da un punto di vista prettamente qualitativo, un alto tasso di nucleazione implica una larga popolazione di piccoli cristalli mentre nel caso in cui la nucleazione risulti lenta ci si aspetta pochi cristalli ma di taglie decisamente più grandi. Nel 1965, Shaw nota la dipendenza della taglia media cristallina dalla relazione $(G/J)^{1/4}$ e Brandeis e Jaupart (1987) attraverso un'analisi dimensionale per la comprensione del processo di cristallizzazione, arrivarono alla stessa conclusione. Considerando la teoria della CSD, la taglia cristallina dominante (L_D) può essere definita sulla base del peso della popolazione come il rapporto dei momenti normalizzati 1 e 0 per dare $L_D = Gt$ (Randolph and Larson 1971; Marsh 1988b).

Tabella 1 – Elenco dei software per l'analisi tessiturale¹.

| Nome | Utilizzo | Sistema operativo |
|---|--|---------------------------------------|
| Microsoft Excel | Analisi dati, Excel | Windows, Mac, Linux, commercial |
| Matlab | Analisi dati | |
| Adobe Photoshop http://www.adobe.com/ | Elaborazione delle immagini | Windows, Mac, Commercial |
| Corel Photo Paint http://www.corel.com/ | Elaborazione delle immagini | Windows, Mac, Commercial |
| ImageProPlus http://www.mediacy.com/ | Elaborazione delle immagini, analisi statistica | Windows |
| NIHImage | Elaborazione delle immagini, | Mac, Freeware |
| ImageJ http://rsb.info.nih.gov/ij/ | Elaborazione delle immagini, analisi statistica | Windows, Mac, MacX Linux, Freeware |
| CSDCorrections http://geologie.uqac.ca/ %7Emhiggins/csdcorrections.html | CSD | Windows, Freeware |

Tra i software sopra elencati bisogna fare una distinzione fra tre categorie: 1) Freeware: software protetto da copyright, disponibile senza alcun costo per l'utilizzo illimitato; 2) Shareware: software commerciale distribuito in modo gratuito, sia in formato limitato che in versione di prova con scadenza dopo un determinato numero di giorni; 3) commerciale: qualsiasi software o programma progettato e sviluppato per la concessione in licenza o la vendita a utenti finali.

Considerando l'approccio di scale utilizzato da Brandeis e Jaupart (1987) si può derivare la seguente formulazione:

$$L_D = Gt = (G/J)^{1/4} \quad (6.6)$$

che riordinando diventa:

$$t = (G^3/J)^{-1/4} \quad (6.7)$$

Tradizionalmente la (6.6) è interpretata come il risultato della complessa interazione fra curve di nucleazione e crescita cristallina in funzione del tasso di raffreddamento.

Per una trattazione dettagliata sull'argomento si rimanda a Higgins (2006).

In conclusione, i dati modali ottenuti da sezioni planari delle rocce possono essere convenientemente espressi come Particle Size Distributions: $n(L)$ (unità: cm^{-4}) definite come il numero di oggetti (cristalli, vescicole, clasti, macchie) di dimensioni assegnate L e contenute nell'unità di volume. $n(L)$ viene di solito rappre-

sentata usando diagrammi semilogaritmici in cui è rappresentata rispetto ad una dimensione caratteristica della particella di interesse (Cashman and Marsh 1988); nella Figura 5 la dimensione tipica L è il diametro D della particella.

6.4 Software dedicati all'analisi d'immagine e CSD

L'analisi delle taglie, aree, orientazione dei cristalli può essere ottenuto grazie all'utilizzo di software dedicati che spesso drenano risorse sia economiche che di tempo necessario ad acquisire dimestichezza coi nuovo software. La maggior parte dei ricercatori tende ad utilizzare software economici o offerti dalla comunità scientifica. A volte, però, la qualità nell'identificazione delle fasi e delle geometrie delle fasi presenti nel campione in esame dipende sia dalla qualità dei software ma soprattutto dall'abilità dell'operatore. Questo potrebbe incidere profondamente sulla qualità dei dati ottenuti.

Higgins (2006; Appendix 8 Computer programs for use in quantitative textural analysis

(freeware, shareware and commercial¹) riporta una dettagliata lista di software e programmi da utilizzare per l'analisi 2D e 3D dove, tra l'altro, sono elencati i diversi sistemi operativi in dipendenza del software o programma. Nella tabella 1, sono elencati alcuni dei software di maggior utilizzo per l'analisi tessiturale.

Un esempio di come si procede per fare un'analisi d'immagine su un campione di roccia vulcanica (utilizzando il software ImageJ) è mostrato in appendice².

1 Si veda la nota successiva.

2 Per una adeguata comprensione del problema, si consiglia di affiancare alle operazioni mostrate in Appendice, il manuale operativo del software, scaricabile al seguente link: <<https://imagej.nih.gov/ij/docs/index.html>>, oltre ad una serie di esempi visionabili al link seguente: <<https://imagej.nih.gov/ij/download.html>>.

La petrologia sperimentale applicata a sistemi extraterrestri

7.1 Introduzione

Lo studio di corpi rocciosi extraterrestri ha da sempre affascinato gli scienziati. Gli studi fatti sulle preziose rocce lunari e sulle meteoriti hanno dato e danno delle informazioni estremamente rilevanti per lo studio del nostro sistema solare e della sua origine. La maggior parte delle meteoriti si disintegra a contatto con l'atmosfera terrestre essendo, il calore generato per frizione, molto intenso. Alcune di loro, sopravvivono e arrivano sulla superficie terrestre. Queste derivano da asteroidi che a loro volta si trovano (la maggior parte di quelle che orbitano vicine alla Terra o la colpiscono) localizzate fra Giove e Marte in quella che viene definita 'cintura degli asteroidi' (vedi Introduzione, Figura 1). Oltre alle meteoriti, sulla Terra ogni anno si riversano circa 40.000 T di polvere cosmica (Brownlee 2016) che viene campionata dalla NASA utilizzando aerei di alta quota. Le particelle di questa polvere, con una velocità compresa fra 11 e 72 km/s, vengono anch'esse riscaldate per qualche secondo e quelle con taglia superiore a ca. 10 micron, fondono e in certi casi si vaporizzano. Quelle più piccole, invece sopravvivono e rimangono sospese nell'atmosfera. Il valore scientifico di queste

polveri risiede nelle informazioni che possono dare sul materiale che ha creato il nostro sistema solare, quindi, sul materiale primordiale. Al contrario, la maggior parte delle meteoriti che raggiunge la superficie terrestre deriva dall'interno del Sistema Solare.

Le meteore, invece, sono quegli oggetti che non entrano a contatto con l'atmosfera terrestre e continuano il loro cammino nello spazio. Una sintetica classificazione delle meteoriti è di seguito riportata.

Le meteoriti sono classificate in larga parte in base al contenuto in Fe (Sideriti). Sono principalmente composte da Fe e Ni e nel caso in cui i tassi di raffreddamento siano stati relativamente bassi, si ha un concrescimento di cristalli che mostrano le classiche figure di Widmanstätten (a volte chiamate strutture di Thomson). Alcune delle meteoriti ferrose, molto probabilmente, derivano dai nuclei degli asteroidi grandi abbastanza da aver subito un processo di differenziazione come quello che ha interessato la Terra.

Le meteoriti rocciose hanno destato molto più interesse rispetto alle altre e ne distinguiamo due principali categorie: condriti e acondriti. Le prime contengono raggruppamenti (spesso di forma

sferica) di minerali (per di più pirosseni e olivine, quindi cristalli di alta temperatura) chiamati 'condruli', le altre no. Tante condruli hanno una struttura afirica (questo termine indica struttura a grana molto fine) o ialina (cioè vetrosa). Questo e la forma circolare suggeriscono che la loro formazione è imputabile a raffreddamenti rapidi di piccole gocce di fuso. Probabilmente queste condruli sono il prodotto diretto della condensazione della nebula solare (SNDM, acronimo dell'inglese Solar Nebular Disk Model) oppure siano il prodotto di un rapido raffreddamento di gocce di fuso prodotte durante l'impatto su un pianeta che si sta formando (processo di accrezione → processo mediante il quale, a causa di collisioni o della mutua attrazione gravitazionale, piccole particelle di materia si aggregano formando masse più grandi). Le condrili si suddividono in tre classi principali: carbonacee, ordinarie e enstatitiche.

Le più studiate sono le condrili carbonacee. Il perché è presto detto: sono ricche in H_2O e C e contengono anche composti organici complessi inclusi amminoacidi. Sono considerate primitive nel senso che non hanno subito processi di fusione o processi metamorfici a temperature $> 200^\circ C$. Se fossero state riscaldate a temperature più alte, la maggior parte degli elementi volatili sarebbe stata persa. Sono indifferenziate e probabilmente hanno una composizione prossima a quella della nebula solare da cui poi è derivato il nostro Sistema Solare (materia cosmica primordiale). Hanno una composizione simile a quella del Sole, almeno nella sua parte esterna, come dimostrano studi di spettroscopia. La differenza maggiore è in quegli elementi altamente volatili quali H, He, O, C e N. Tale composizione, ossia quella degli elementi volatili, è anche molto simile a quella Terrestre cosicché, risulta ovvio paragonare le condrili carbonacee al Sole ed alla Terra. Infatti, è stato proposto che la composizione della Terra fosse all'inizio simile. In dettaglio, però, la Terra non ha quantità simili per ciò che riguarda elementi quali K, Na, Cs e Rb se comparati con le condrili carbonacee, come pure diverse sono le composizioni isotopiche dell'ossigeno.

Le condrili ordinarie sono le più comuni: ed hanno subito un riscaldamento a temperature $> 400^\circ C$ e spesso sono brecciate. Le condrili enstatite sono le più giovani fra le tre e sono per di più breccie da impatto che hanno subito una fase di riscaldamento con $T > 600^\circ C$ ed in alcuni casi anche fino a $900^\circ C$.

Le acondriti sono meteoriti differenziate che, come visto, non presentano le condruli ma hanno similarità con alcune rocce sia terrestri che lunari. Ad esempio, alcune sono simili ai basalti ricchi in olivina, altre più simili alle peridotiti (composizioni ultramafiche). La maggior parte delle acondriti derivano da asteroidi ma alcune, dalla Luna e da Marte e questo è corroborato dal fatto che della luna abbiamo i campioni della missione Apollo. Le acondriti marziane, d'altro canto, hanno isotopi pesanti dell'azoto, proprio gli stessi presenti nell'atmosfera di Marte misurati dalla sonda Viking. Non essendo lo scopo di questo corso, per i dettagli sulle meteoriti si rimanda a testi e pubblicazioni specifiche.

Possiamo considerare le rocce (siano esse terrestri o extraterrestri) come dei registratori preziosi dei processi planetari. Esse conservano, al loro interno, informazioni utili per ricostruire, tassello dopo tassello, il puzzle irrisolto delle scienze planetarie. Abbiamo visto come, attraverso la petrologia, i geologi siano stati capaci di ricostruire scenari di passati lontanissimi o ambienti inaccessibili all'uomo. Sebbene la maggior parte delle conoscenze geologiche sia stata appresa sul nostro pianeta, negli ultimi decenni, si sta assistendo a un'incredibile evoluzione della petrologia applicata ad altri oggetti planetari. Non limitandosi al 'sistema Terra' i petrologi hanno aperto un nuovo orizzonte scientifico, capace di esplorare e comprendere non solo il nostro pianeta, ma anche i misteri del sistema solare ed oltre.

Se in passato furono le scienze astronomiche ad occuparsi principalmente degli oggetti planetari, ora, grazie al progresso tecnologico, le geoscienze sono indispensabili per la progettazione delle future missioni spaziali e l'analisi dei dati raccolti. Gli stessi processi geologici che hanno modellato la Terra, di cui abbiamo una cono-

scienza ormai consolidata, sono in realtà presenti in molti altri corpi celesti, dal vicino Marte, fino ai corpi ghiacciati ai confini del sistema solare esterno.

La Luna, Mercurio, Venere, Marte, Vesta ed Io (luna di Giove) sono alcuni dei corpi celesti che hanno dato o danno evidenze di vulcanismo passato, recente o attuale (es. Io con oltre 300 vulcani attivi risulta essere il più attivo del sistema solare). Queste evidenze hanno portato gli scienziati ad interessarsi delle problematiche relative ai processi di innesco di tali eruzioni ed alle possibili caratteristiche chimiche di questi magmi. A tale proposito, è naturale pensare che modelli petrogenetici applicati alla Terra possano essere utili ma non necessariamente diano risultati attendibili se utilizzati su altri pianeti per una serie di ragioni quali struttura del corpo celeste, tettonica, processi da impatto, composizioni chimiche, densità, temperature, fugacità dell'ossigeno, accelerazione di gravità, ecc... Inoltre alcuni mondi ghiacciati come Europa, Encelado e Titano hanno manifestato un'attività vulcanica 'esotica' non presente sul nostro pianeta, ovvero il criovulcanismo.

Andare a discernere quali fra gli aspetti del vulcanismo siano simili a quelli terrestri e quali peculiari del pianeta o corpo celeste di interesse è di fondamentale importanza. Quello che sappiamo con relativa certezza (derivante perlopiù da approccio di tipo morfologico e poco da dati composizionali) è che per la maggior parte dei corpi celesti sopra elencati, il vulcanismo mafico sembra essere quello predominante e che meglio approssima le strutture e le dinamiche finora osservate. D'altronde, i campioni lunari riportati sulla Terra dalla missione Apollo 11 hanno composizioni chimiche che sono prossime ai basalti delle Hawaii o a quelli Islandesi; come pure le meteoriti marziane che vanno verso composizioni ultramafiche (vedi le pirosseniti come descritte in Vetere et al. 2019 e Murri et al. 2021 e riferimenti ivi riportati).

Ne è derivato che, fin dalla metà del secolo scorso, la maggior parte degli studi fosse incentrata sul nostro satellite, la Luna; sono seguiti poi

gli studi su altri pianeti (Marte, Mercurio...) e asteroidi (Vesta o Bennu, solo per citarne alcuni) che sono tutt'oggi in corso. Le domande che ognuno di noi si pone sono semplici ed allo stesso tempo intriganti: perché studiare l'evoluzione di pianeti o lune così distanti da noi? Che informazioni potremmo ottenere?

Le risposte sono altrettanto semplici e riguardano la nostra storia la storia del nostro pianeta, gli albori della Terra, come la Terra si sia formata ed evoluta nel Sistema Solare e... la nascita della vita! È per questo che c'è la necessità di studiarli.

Sulla Terra la formazione del magma, come visto nel capitolo 1, è associata a: 1) un incremento di temperatura; 2) una decompressione o 3) ad un aumento della parte volatile. Questo non significa che un solo evento dei tre sopra citati faccia completamente fondere una roccia, bensì la combinazione di essi nella maggior parte dei casi determina la fusione solo di una parte di essa. Questo processo (fusione incongruente, il processo per cui da una roccia che fonde parzialmente si forma un liquido differente dalla roccia madre) contribuisce alla differenziazione, ossia, la produzione di involucri a differente densità che costituiscono un pianeta roccioso. D'altronde una fusione totale avrebbe bisogno di disporre di quantità di calore enormi, ipotesi geologicamente poco plausibile. Dei tre processi sopra citati la decompressione (-DP) è quello predominante per la generazione di magmi di composizione basaltica (vedi cap. 1; Figura 1).

La variazione del gradiente geobarico nei diversi corpi planetari è schematicamente mostrata in un modello nella Figura 1 e, anche se con delle necessarie approssimazioni, dà un'idea della variazione della pressione con la profondità; pressione che controlla le fusioni delle rocce non solo sulla Terra ma anche nel sistema solare.

Le composizioni dei corpi celesti, cioè la chimica delle rocce che li compongono, sono il parametro che maggiormente intriga lo scienziato che vuole sperimentalmente carpire i segreti delle morfologie osservate sui pianeti terrestri.

Le composizioni dei corpi celesti, cioè la chimica delle rocce che li compongono, sono il pa-

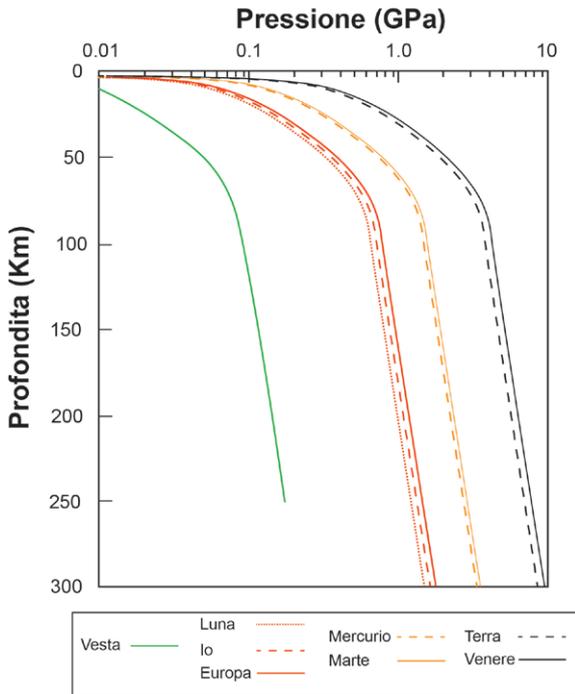


Figura 1 – Modello semplificato che considera un valore di densità pari a 3300 kg/m^3 (appropriato per un mantello peridotitico ricco in olivina-clinopirosseno-ortopirosseno). Sulla Luna, una data pressione viene raggiunta a profondità circa sei volte maggiori che sulla Terra. In realtà la densità varia in funzione della profondità e della composizione della crosta, e cambia anche di qualche centinaio di kg/m^3 al limite crosta-mantello per ciascun corpo celeste. Ridisegnato da Gregg et al. 2022.

rametro che maggiormente intriga lo scienziato che vuole sperimentalmente carpire i segreti delle morfologie osservate sui pianeti terrestri.

Nella Figura 2 sono mostrate e messe a confronto le curve di solidus della Terra e di diversi pianeti e lune. Quello che si nota è che il trend pressione-temperatura segue l'andamento terrestre cioè, come sulla Terra (dati tratti da Takahashi et al. 1993; Hirschmann 2000), un aumento di pressione implica che la curva di solidus abbia temperature più alte.

Naturalmente queste curve, che per la Terra e la Luna possono considerarsi veritiere, devono essere interpretate con certa cautela proprio per-

ché non si hanno ad oggi solidi dati sulle composizioni chimiche sia interne che superficiali dei pianeti e lune prese in considerazione.

Oltre ai processi di depressurizzazione e incremento della temperatura, un altro processo che può portare alla fusione di una roccia a livello planetario è quello dell'avvezione di calore. Il tutto controllato dalla densità dei sistemi che entrano a contatto, questo processo porta rocce a temperature abbastanza alte che richiedono di conseguenza moderati budget di calore aggiuntivo per innescare il processo di fusione.

Come esempio consideriamo un sistema basaltico alla pressione di circa 10 kbar che, considerando un gradiente geotermico medio di $20 \text{ }^\circ\text{C/km}$ si troverà, quindi, ad una temperatura di circa $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Arrivare alla sua temperatura di solidus (circa $900 \text{ }^\circ\text{C}$) presuppone un incremento di circa $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Considerando un calore specifico della roccia di $1,4 \text{ kJ/kg deg}$ ci sarebbe bisogno di $(1,4 \text{ kJ/kg deg}) (900-600) \text{ gradi} = 420 \text{ kJ/kg}$. A tale proposito, l'energia termica mancante per la fusione di un kg di basalto potrebbe essere fornita da un fuso che, inizialmente alla temperatura di $1300 \text{ }^\circ\text{C}$, raffreddi e ceda calore grazie al processo di cristallizzazione: calore latente di cristallizzazione. Questi processi di fusione crostale sono simili per altri pianeti terrestri e/o satelliti per la generazione della crosta cosiddetta terziaria, ma consumano rilevanti quantità di calore.

In conclusione, la petrologia sperimentale applicata ai corpi extraterrestri vuole riprodurre le condizioni di formazione di corpi planetari dall'atmosfera e fino al nucleo. Nella Figura 3 sono mostrate le pressioni di diversi corpi celesti (compresa la Terra e la Luna) dalla loro atmosfera, al nucleo. Per simulare i processi (cristallizzazione, solubilità di volatili, reologia) che avvengono alle diverse pressioni si possono utilizzare le metodologie e le apparecchiature come quelle mostrate nel capitolo 4.

7.2 Approccio sperimentale

Al fine di simulare sperimentalmente i processi di fusione e cristallizzazione di altri corpi

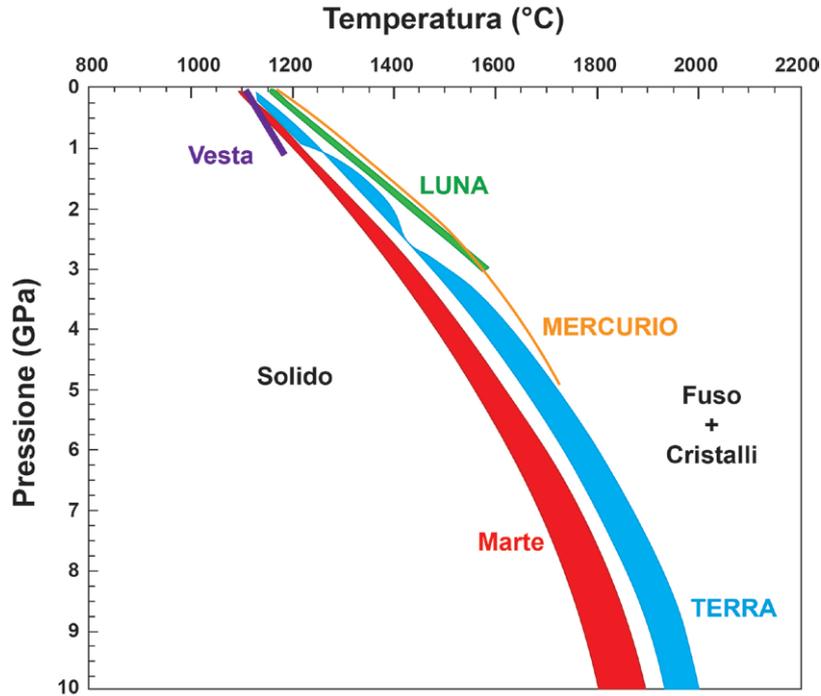


Figura 2 – Curve di solidus (ipotetiche) in vari corpi planetari. Anche se poco conosciute queste curve sono costruite considerando che composizioni abbastanza diverse hanno rapporti di fusione abbastanza simili. La peridotite terrestre deriva da Takahashi et al. (1993) e Hirschmann, (2000); per Marte si rimanda a Duncan et al. (2018) e Kiefer et al. (2015); il solido del mantello lunare è di Elkins-Tanton (2012), mentre quello di Mercurio è riferito al lavoro di Namur et al. (2016). I dati su Vesta derivano da calcoli fatti tramite MELTS (Ghiorso e Sack 1995) utilizzando la composizione del mantello di Toplis et al. (2013). Il Vesta solidus è esteso oltre la massima pressione raggiungibile di circa 0,2 GPa come in Gregg et al. (2022).

celesti (vedi par. 6.1), se ne devono riprodurre le condizioni P-T-X, fO_2 . Ad esempio, la temperatura sulle superficie di Mercurio può variare di centinaia di gradi fra l'equatore (circa 700 K) a 350 K alla latitudine di 85°N. Inoltre, durante la notte, a causa dell'assenza di un'atmosfera, si ha una notevole cessione di calore verso l'esterno del pianeta che può portare la temperatura a valori prossimi a 100 K (Paige et al. 1992; Vasavada et al. 1999; Vetere et al. 2017). Questo, ad esempio, può influire sulle dinamiche di messa in posto di colate laviche.

La Figura 4 mostra le condizioni di fugacità di diversi pianeti rispetto alle condizioni riscontrate sulla Terra. È evidente che condizioni di alta fugacità presenti sulla Terra sono dettate dalle condizioni che ne rendono possibile la vi-

ta sulla Terra stessa (alta presenza di ossigeno). Se si volessero studiare le condizioni di formazione delle condrule bisognerebbe procedere con esperimenti di bassissima pressione ed alta temperatura. Delle 'rocce cadute dal cielo' (così venivano identificate le meteoriti da romani, greci, egizi, etc.) abbiamo ad oggi una buona conoscenza a livello petrografico e mineralogico (Sears 2005; Rubin e Ma 2021). Le condrule che sono i maggiori costituenti delle condriti (meteoriti litoidi caratterizzati dalla presenza di metalli e concrezioni silicatiche sferoidali: condrule), sono oggetti abbastanza eterogenei che ad un certo punto della loro storia hanno subito un processo di fusione con seguente ricristallizzazione. In dipendenza del tasso raffreddamento, presentano strutture abbastanza diverse. La di-

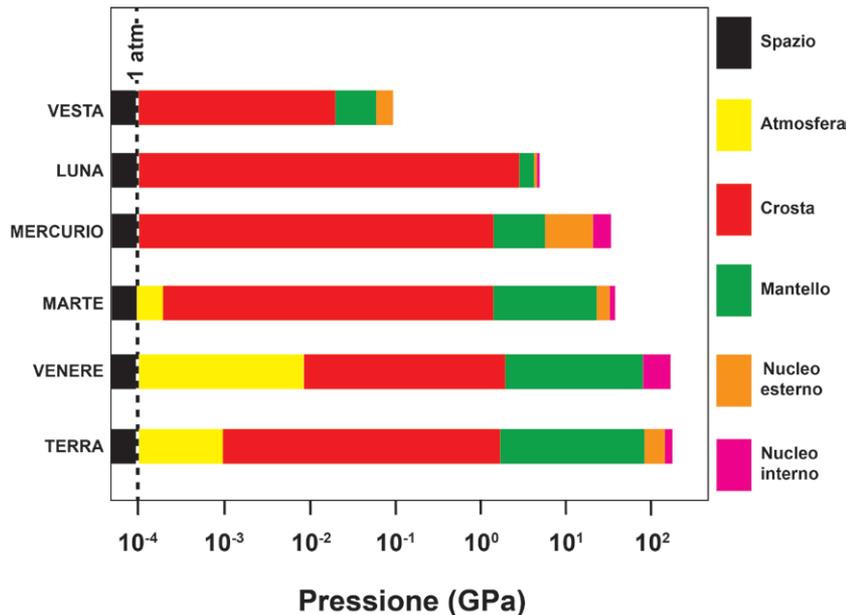


Figura 3 – Condizioni di pressione in diversi corpi del sistema solare.

scussione sulla possibile perdita di elementi volatili durante la loro formazione è stata abbastanza vivace (Dodd 1978a; 1978b; Hewins 1991) e, ad oggi, i modelli termodinamici corroborati da dati sperimentali sono gli strumenti utilizzati per studiare e comprendere appieno questi oggetti. King (1982) utilizzando una *solar furnace*, è stato in grado di produrre residui refrattari ricchi di Ca-Al e condrule che sono risultate essere simili ai componenti delle meteoriti condritiche. In particolare, questi residui che risultano essere simili chimicamente alle inclusioni nelle condriti carboniose, sono stati prodotti mediante evaporazione parziale di campioni di roccia basaltica.

Le condrule si sarebbero formate in condizioni fortemente riducenti (se si pensa all'elevata concentrazione di H nella nebulosa primordiale) e questo implica che un qualsiasi esperimento atto a riprodurre la loro formazione, debba essere condotto a pressioni e fugacità rilevanti ($IW < fO_2 > IW-6$; Figura 4).

In questo contesto è importante conoscere la pressione della nebulosa primordiale. Le stime più attendibili suggeriscono che la pressione della nebulosa in prossimità della fascia degli asteroidi

fosse compresa tra 10^{-3} e 10^{-7} atmosfere. Questo porta lo sperimentista ad utilizzare forni ad alto vuoto e atmosfera controllata.

Avendo a disposizione questi dati e l'attrezzatura di alta temperatura si può pensare di riprodurre le condizioni di formazione di tali condrule e, ad esempio, calcolare i tassi di raffreddamento che hanno prodotto le strutture caratteristiche delle stesse (Sears 2005). In questo contesto, la petrologia sperimentale di alta temperatura e basse pressioni riesce a dare delle importanti informazioni sulla storia delle condrule e del nostro sistema solare (Desch et al. 2012; Jones et al. 2017).

La crosta dei vari pianeti rocciosi, nel sistema solare, varia molto in termini di composizione chimica. Come estremi di questa gamma composizionale si può andare dagli altopiani a composizione feldspatica della Luna, agli scudi continentali granitoidi della Terra, alla composizione boninitica ricca in MgO e povera in FeO di Mercurio (missioni MESSENGER; Kaden and McCubbin 2015 e 2016; Namur et al. 2016). Per Mercurio non abbiamo alcun analogo sia extra-terrestre (meteorite) che terrestre da poter uti-

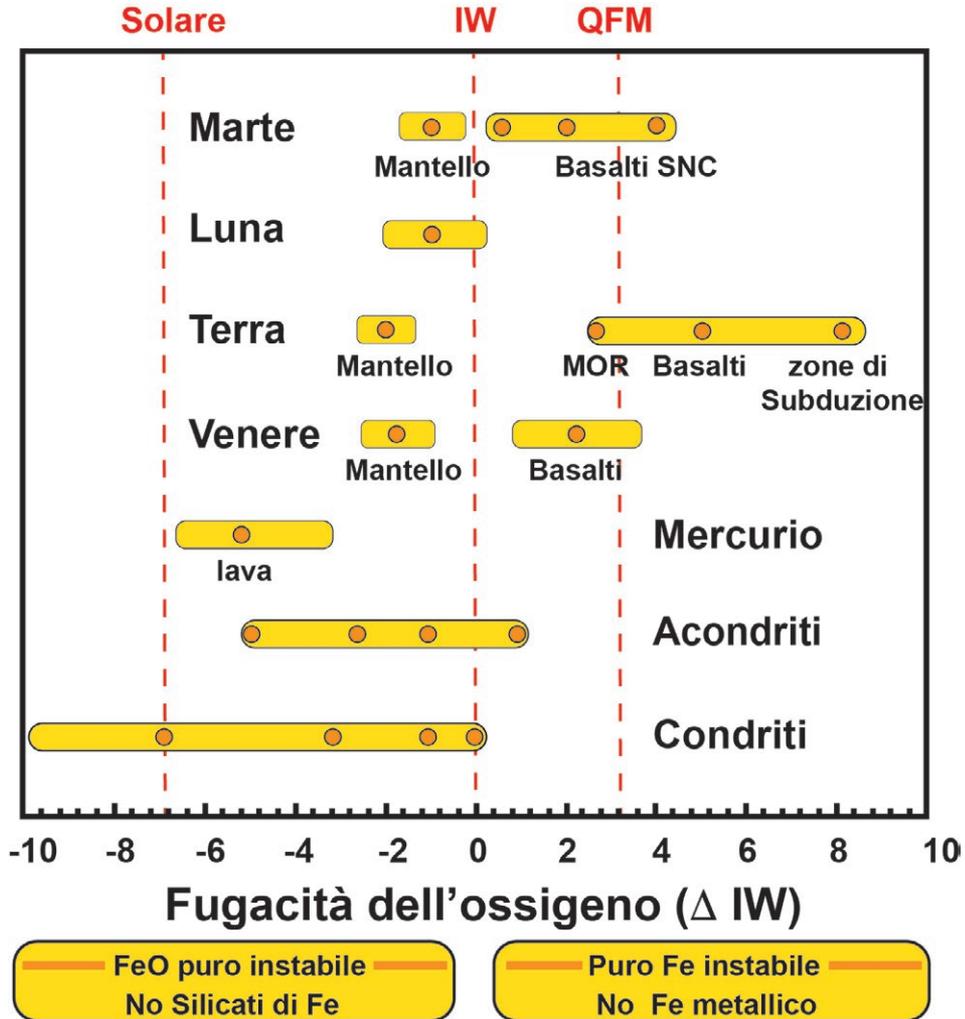


Figura 4 – Intervalli di fugacità di ossigeno dei corpi planetari del Sistema Solare interno. Questi valori sono in gran parte il risultato della composizione dei materiali da cui si sono formati i corpi e, nel caso della Terra, dall'effetto della sua atmosfera ricca di O_2 prodotta biologicamente. La maggior parte dei magmi degli asteroidi (rappresentati da acondriti e condriti), Luna, Marte e Venere hanno valori stimati di fO_2 vicini al buffer IW (ferro-wurstitite o Fe-FeO), e solo Marte e Venere toccano condizioni vicine al buffer QFM (quarzo-fayalite-magnetite). Mercurio e diverse condriti e acondriti hanno valori eccezionalmente bassi di fO_2 . In particolare, si va da -3 a -7 unità logaritmiche al di sotto di IW. Al contrario, molti magmi sulla Terra cristallizzano a valori di fO_2 più elevati, che vanno da appena sotto il buffer QFM (basalto della dorsale medioceanica) fino a QFM+3 nelle zone di subduzione. I dati derivano da Wadhwa (2008), Carmichael (1991), Cartier e Wood (2019) e Namur et al. (2016) e sono stati mostrati in Gregg et al. (2022).

lizzare per una comparazione. In questo caso la petrologia sperimentale può dare importanti informazioni sia a livello composizionale (Kaden and McCubbin 2015 e 2016) che reologico (Sehlke and Withington 2015; Vetere et al. 2017).

Informazioni sulla chimica e sui meccanismi di risalita e messa in posto dei magmi in sistemi extraterrestri possono essere ottenute anche sperimentalmente e avvalendosi della tecnologia informatica oggi disponibile. Un esempio è dato

dai seguenti lavori atti ad avere un quadro geologico rilevante del pianeta Mercurio.

Namur et al. (2016) ha utilizzato i dati di Weider et al. (2015) al fine di simulare (tramite i modelli termodinamici MELTS e pMELTS; Ghiorso et al. 2002) e sperimentalmente (tramite l'utilizzo di tecniche di alta pressione e temperatura (IHPV e Piston Cylinder; vedi cap. 3; cap. 6, Tabella 1) le condizioni di fusione dei magmi di Mercurio. Per la parte sperimentale e soprattutto per simulare le condizioni di fugacità per tali sistemi, il materiale di partenza utilizzato (polvere di vetro sintetizzato a partire da ossidi) è stato inserito in una capsula di grafite. La capsula di grafite viene poi collocata in una capsula in Pt di diametro opportuno e saldata. La tecnica appena descritta, chiamata della doppia capsula, risulta opportuna per raggiungere condizioni buffer molto riducenti (vedi capp. 2 e 3) ipotizzate per Mercurio dove, plausibilmente, i 'basalti' sono stati prodotti dalla fusione parziale di sorgenti lherzolitiche eterogenee e che i magmi sono stati separati dai loro residui di mantello mantellici (Namur et al. 2016).

Partendo dai dati composizionali nella Tabella 1, Vetere et al. (2017) ha studiato la reologia dei magmi NVP utilizzando la tecnica dei cilindri concentrici. Gli esperimenti e la modellazione presentati hanno permesso di ipotizzare i meccanismi che hanno determinato la messa in posto di quello che si ritiene essere uno dei più grandi depositi vulcanici del sistema solare (Mercurio NVP, Byrne et al. 2016). Infatti, questi dati sperimentali hanno mostrato che la viscosità di Mercurio misurata in condizioni su-

perliquidus aumenta leggermente da 4 a 16 Pa s nell'intervallo di temperatura di 1736-1600 K. Nell'intervallo di temperatura di 1569-1502 K (subliquidus), la viscosità aumenta a causa della combinazione effetto della cristallizzazione progressiva (dal 2 al 28 area %) e dell'evoluzione chimica del fuso. Il set di dati prodotto ha mostrato un comportamento di *shear thinning* (vedi cap. 2) variando le velocità di deformazione da 0,1 e 5 s⁻¹ con diminuzione della viscosità ~ 1 unità logaritmica.

Dati sperimentali e modellazione numerica portano alla conclusione che la messa in posto (nell'emisfero nord di Mercurio) è probabilmente avvenuta in condizioni turbolente, e definisce uno scenario geologico in cui le lave potrebbero aver percorso lunghe distanze senza elevati tassi di cristallizzazione. Pertanto, è possibile dedurre che la solidificazione (cristallizzazione) delle lave sia avvenuta per lo più dopo la messa in posto sulla superficie del pianeta. I tassi di effusione sono stati calcolati essere di 10⁴-10⁷ m³/s, paragonabili a quelli stimati per alcune eruzioni basaltiche terrestri che formano le enormi province ignee note col nome di LIPs.

7.3 Approccio analitico

Abbiamo visto nel capitolo precedente come nella geoscienze, la tecnica FTIR è ampiamente utilizzata. Negli ultimi decenni e probabilmente ancor più nel prossimo futuro, le indagini spettroscopiche di materiali geologici verranno utilizzate per la caratterizzazione di materiale planetario. Tali indagini vengono oggi fatte

Tabella 1 – Composizione dei magmi di Mercurio.

| | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O |
|--|------------------|------------------|--------------------------------|------|-------|------|-------------------|------------------|
| ^a) NVP calcolata | 58,71 | 0,40 | 13,75 | 0,20 | 13,93 | 5,81 | 7,00 | 0,20 |
| ^a) High-Mg IcP-HCT calcolata | 52,67 | 0,40 | 8,79 | 0,20 | 27,84 | 7,27 | 2,75 | 0,08 |
| ^b) NVP sintetica | 58,79 | 0,30 | 13,80 | 0,17 | 13,25 | 5,97 | 7,01 | 0,17 |
| ^b) High-Mg IcP-HCT sintetica | 53,80 | 0,36 | 8,38 | 0,21 | 26,52 | 7,43 | 2,66 | 0,09 |

Note: a) calcoli derivati da MELTS; b) composizione sintetica (vedi cap. 3 e Namur et al. 2016).

all'interno della regione del Visibile e del Vicino Infrarosso (di seguito, VNIR), principalmente perché, all'interno di questo intervallo, si verificano transizioni elettroniche di Fe o FeO, che consentono l'identificazione di rocce ferrose (Adams 1967, Adams 1975). Si suppone che la maggior parte delle rocce ignee planetarie abbia composizioni mafiche o ultramafiche, il che significa un contenuto di silice relativamente basso (45-50% in peso) e un contenuto di ferro relativamente alto (7-15% in peso). Questo rende il VNIR particolarmente adatto per le ricerche in geologia planetaria. I pianeti terrestri del Sistema Solare e con molta probabilità anche quelli oltre il sistema solare, mostrano una rilevante presenza di strutture e terreni vulcanici che in alcuni casi possono ricoprire ampie porzioni di crosta (Wilson 2009; Byrne 2019). Tali fenomeni vulcanici sono stati interpretati come simili a quello che sulla Terra è noto come vulcanismo intraplacca (noto anche come vulcanismo hotspot). C'è da puntualizzare che la maggior parte delle ipotesi sulle caratteristiche del vulcanismo di altri pianeti e satelliti sono state fatte attraverso l'osservazione a distanza utilizzando due tipi di indagine: l'interpretazione della risposta spettrale delle loro superfici e quelle geomorfologiche osservando le foto ad alta risoluzione scattate nelle varie missioni spaziali. Per la determinazione della composizione chimica delle rocce extraterrestri,

si ha la necessità di comparare i dati derivanti da tale roccia con un database spettrale quanto più possibile ampio: più grande sarà il database, più veritiera sarà la composizione della roccia esaminata. Le nuove missioni spaziali forniranno una notevole quantità di dati spettrali che ci consentirà di interpretare la storia geologica di tali pianeti, ma per far ciò abbiamo bisogno di un gran numero di standard molto ben caratterizzati. Un esempio è la missione ExoMars dell'ESA/ROSCOSMOS (Vago et al. 2017) che indagherà il suolo marziano tramite tecnica VNIR. La caratterizzazione spettrale dei prodotti ignei (in particolare vulcanici) è quindi la risposta ad una nuova e moderna sfida che ci permetterà di interpretare al meglio i dati delle missioni spaziali. Un esempio è riportato nella Figura 5 dove vetri vulcanici di composizione diversa sono stati analizzati tramite tecnica VNIR (Pisello et al. 2021). In questo studio sono stati analizzati tre diverse serie di vetri le cui polveri sono state caratterizzate spettroscopicamente in riflettanza (che misura, in ottica, la capacità di riflettere parte della luce incidente su una data superficie o materiale). La regione investigata è quella del visibile e del vicino infrarosso (VNIR). Nonostante la complessità dei fattori che influenzano la risposta spettrale, è comunque possibile derivare con buona approssimazione la composizione chimica. Questi nuovi dati rappresentano la

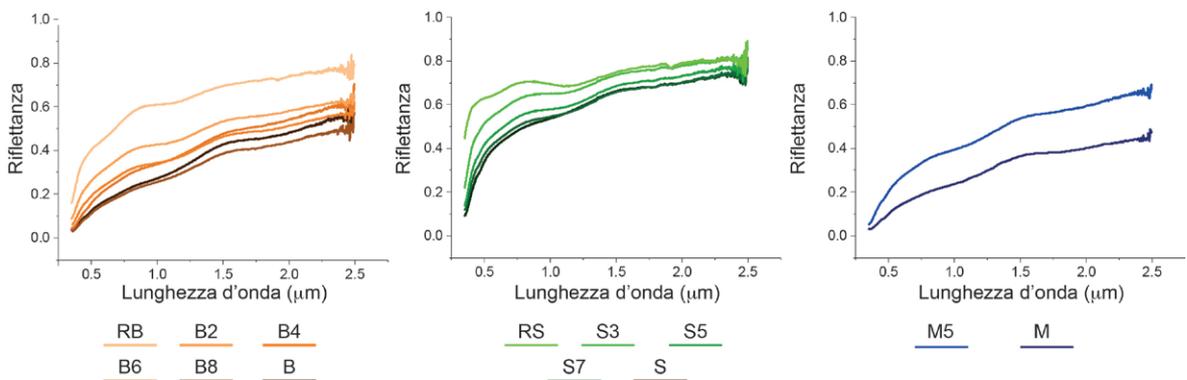


Figura 5 – Risposta spettrale su tre serie di vetri derivanti da composizioni naturali. In particolare, i campioni da RB a B derivano da prodotti dello Snake River Plain (USA), quelli da RS a S, Vulcano (Isole Eolie, Italia), ed infine i campioni M ed M5 dall'Etna (Sicilia, Italia).

base per nuove linee di ricerca incentrate sull'esplorazione planetaria.

Anche la spettroscopia *brillouin* sta ricevendo attenzioni per ciò che riguarda lo studio dei sistemi silicatici. Poiché la risposta spettrale Brillouin dipende dalle proprietà elastiche, e queste proprietà sono determinate (nei sistemi silicatici) dallo sviluppo strutturale dei tetraedri di Si, la spettroscopia Brillouin può essere considerata un semplice strumento analitico per l'identificazione delle strutture dei vetri silicatici.

Questo porta ad una possibile determinazione composizionale (chimica) del sistema di interesse. L'SiO₂ è infatti, l'ossido più abbondante in tutte le rocce ignee e determina la variabilità dei prodotti ignei e vulcanici per quanto riguarda la composizione chimica, le proprietà reologiche dei magmi e perfino, lo stile eruttivo (Gonnerman and Manga 2007). I vetri silicatici sono materiali simili a solidi la cui struttura ricorda quella dei silicati fusi, non avendo un ordine a lungo raggio (Henderson, Calas, and Stebbins 2006). Nonostante il suo grande potenziale, solo pochi lavori hanno utilizzato la

spettroscopia Brillouin, principalmente su composizioni semplici che non sono direttamente applicabili a contesti geologici realistici (Scanlon et al. 2016, Jabraoui et al. 2016, Weigel et al. 2016, Wu et al. 2017, Galeener et al. 1984, Vaills et al. 1993). L'analisi dello spettro di Brillouin fornisce informazioni sulle proprietà elastiche di un materiale (Scarponi et al. 2017). Nei vetri silicatici, queste proprietà dipendono dalla coordinazione tetraedrica dei cationi con gli ossigeni (Mysen and Richet 2005, Bansal 2013). I principali costruttori di questa rete sono i cationi Si, insieme ad Al, Ti, Fe e, in misura minore, altre specie atomiche (Henderson, Calas and Stebbins 2006).

Fino ad ora, la risposta spettrale di Brillouin di vetri di silicati geologicamente rilevanti non è stata studiata a fondo. Recentemente però sono stati compiuti degli studi (Pisello et al, In preparazione) che hanno iniziato a incrementare il dataset brillouin applicato ai vetri silicatici che sicuramente in futura bisognerà implementare. Una tipica risposta spettrale brillouin su 14 vetri silicatici è mostrata nella Figura 6.

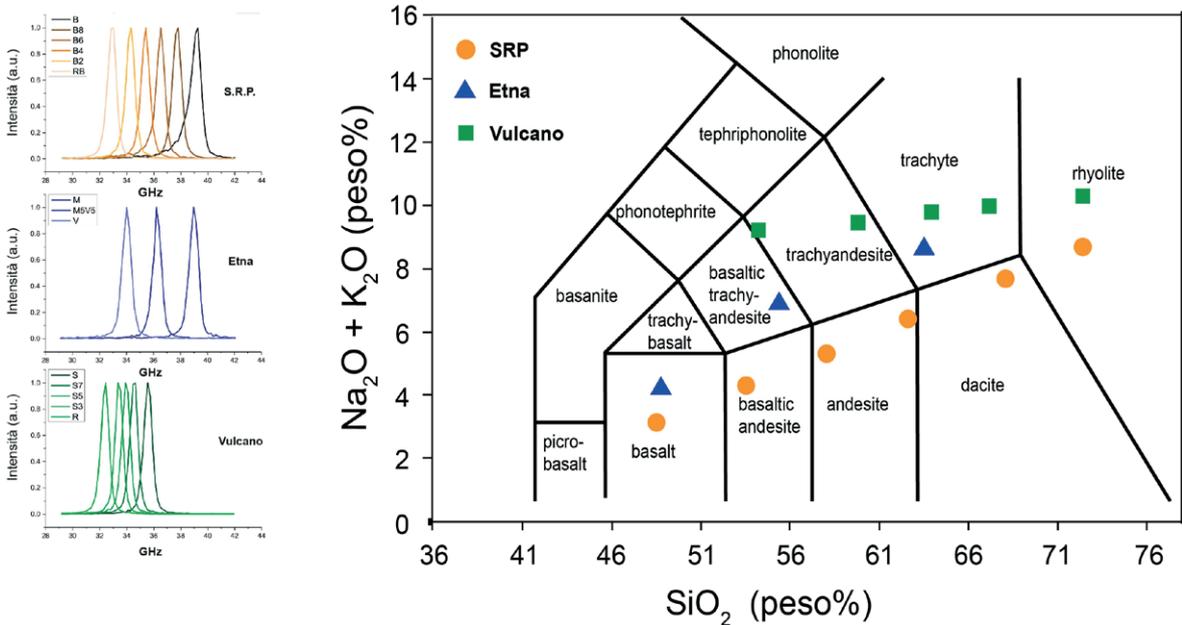


Figura 6 – Picchi brillouin misurati su tre diverse serie di vetri silicatici. Le composizione dei vetri in esame sono riportate sopra nel diagramma TAS.

Nei prossimi anni, Mars 2020, MMX, Bepi-Colombo, OSIRIS-REx, Hayabusa2 e Psyche sono le missioni spaziali che ci forniranno i dati geochimici e petrologici dei corpi planetari del nostro sistema solare. La petrologia sperimentale può aiutare nell'interpretazione di tali dati e quindi ampliare le nostre conoscenze in termini di dinamiche dei processi geologici che hanno generato le rispettive rocce analizzate. Questo processo di transizione per cui si tende, negli ultimi anni, a 1) simulare processi magmatici tramite una sperimentazione che sempre più si basa su condizioni di disequilibrio e 2) ad utilizzare tecniche spettrali al fine di decriptare dati derivanti dalle diverse missioni spaziali e quindi ottenere dati chimici delle rocce del sistema solare, giustifica il fatto che si utilizzi la petrologia sperimentale come mezzo che possa elucidare complessi scenari interplanetari. Oltre alle apparecchiature sperimentali di alta/bassa pressione ed alta temperatura, la strumentazione microanalitica (spettroscopia vibrazionale, sincrotrone ecc. ecc.) è fondamentale per l'analisi di campioni sia naturali che prodotti sperimentalmente.

Conclusioni e prospettive future

La petrologia sperimentale è una branca della petrologia che si avvale di tecniche sperimentali per esplorare la relazione tra le proprietà fisiche dei materiali geologici e le condizioni termodinamiche che ne influenzano il comportamento.

La petrologia sperimentale fornisce informazioni sulle relazioni tra la composizione chimica dei materiali, la pressione, la temperatura e altre condizioni termodinamiche e ne traccia l'evoluzione. Nel campo delle Scienze della Terra, i dati ottenuti consentono di identificare i meccanismi di formazione dei minerali e delle rocce, di comprendere i processi di fusione, differenziazione e solidificazione dei magmi e di identificare le fasi mineralogiche presenti nei sistemi in esame, nonché avere una mappa della partizione (liquido-solido) degli elementi minori o in traccia.

Dall'intuizione di Reaumur (1726) e di Sir James Hall (1761-1832) sono passati ormai quasi 300 anni. In questo frangente la petrologia e la petrologia sperimentale si sono evolute raggiungendo traguardi impensabili alla sua nascita. Da N. L. Bowen (primi del '900) agli studi di Kushiro (1960) i laboratori come il prestigioso Geophysical Laboratory of the Carnegie Institution di Washington ed il Geological Institute della

University of Tokyo, sono stati i luoghi dove le nostre conoscenze sui magmi e la loro evoluzione sono avanzate. Insieme ad altri scienziati ed ai loro sforzi (ad es. Yoder, 1962) abbiamo sperimentato i processi di alta temperatura e pressione ed i dati ottenuti sono ancor oggi considerati essere di fondamentale importanza e spesso vengono utilizzati come punti di partenza per nuovi studi per migliorare la nostra conoscenza dei processi che governano contesti geologici rilevanti quali i sistemi magmatici.

Dagli anni Novanta in poi sono nati laboratori di eccellenza in tutto il mondo: University of Hannover; University of Mainz, University of Bochum, University of Bayreuth, University of Munich; NASA; American Museum of Natural History, New York; Massachusetts Institute of Technology, MIT; University of Oxford, University of Bristol, University of Manchester; Istituto di geoscienze e georisorse IGG, Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, INGV, Università degli studi di Milano, Università degli studi di Perugia, PVRG; solo per citarne alcuni.

Questi laboratori continuano, senza non poche difficoltà, a portare avanti la sperimentazione di processi naturali e non che influenzano, in

un modo o nell'altro la nostra quotidianità. Basti pensare ai vetri ed all'uso che oggi ne facciamo. Infatti i processi e gli studi che si fanno sui vetri o sulle vetroceramiche non sono poi così distanti dagli studi sui sistemi vulcanici. Mi riferisco ai processi di sintesi e alle tecniche analitiche utilizzate.

La petrologia sperimentale del terzo millennio, senza tralasciare gli studi classici, dovrebbe dedicarsi alle nuove sfide per una migliore comprensione del nostro sistema solare e dei pianeti, lune e asteroidi che lo compongono.

Negli ultimi decenni, infatti, questo genere di studi ha assunto un ruolo di grande rilevanza per comprendere la genesi ed evoluzione dei corpi celesti. La caratterizzazione dei materiali planetari richiede l'analisi di campioni di rocce, minerali e altri materiali geologici raccolti da pianeti, satelliti, asteroidi e comete. Tuttavia, i campioni disponibili possono essere limitati e talvolta difficili da interpretare. Per superare queste limitazioni, gli esperimenti in laboratorio consentono di controllare e riprodurre le condizioni fisiche e chimiche in cui si formano e si evolvono i materiali planetari.

Oltre a fornire informazioni sulle proprietà dei materiali geologici, la petrologia sperimentale è uno strumento fondamentale per indagare la formazione del sistema solare, la storia termica dei corpi celesti e la ricerca di ambienti abitabili al di fuori della Terra. Ad esempio, gli esperimenti sulla formazione e la stabilità dei composti organici in condizioni planetarie simulate contribuiscono alla ricerca di vita extraterrestre. Gli esperimenti sulle interazioni tra l'acqua e i minerali permettono di comprendere le condizioni in cui l'acqua potrebbe essere stata fornita ai pianeti del sistema solare.

Conoscere i materiali che formano tali corpi celesti può, oltre che dare informazione sulla nascita della vita e l'evoluzione del sistema solare, essere la fonte di elementi e materie prime che al momento sono necessari alla sostenibilità socio economica del nostro vivere. Da qui, il passo verso una nuova petrologia e geologia atta a studiare e risolvere problematiche quali quelle

del riciclo di elementi e delle materie prime necessarie al sostentamento socio economico della nostra era è fondamentale.

Il riciclo di elementi rari è un processo in cui i materiali che li contengono vengono recuperati e riutilizzati per la produzione di nuovi prodotti. Gli elementi rari sono quelli che si trovano in quantità limitate nella crosta terrestre, ma sono essenziali per la produzione di tecnologie avanzate come smartphone, computer, turbine eoliche e batterie per auto elettriche.

Il riciclo degli elementi rari può avvenire in vari modi, ad esempio attraverso il recupero da vecchi prodotti elettronici o attraverso il riutilizzo di scarti di produzione. Questo processo è importante per garantire una fornitura sostenibile di questi elementi preziosi e per ridurre la dipendenza dalle fonti di approvvigionamento tradizionali, come le miniere.

È bene ricordare che il sostentamento del nostro sistema socio economico si basa sulla fornitura di materie prime critiche (cosiddette CRM) ai settori industriali e tecnologici (elementi chimici, fasi minerali e altri materiali non energetici). In questo contesto L'UE ha individuato 30 CRM, la cui produzione è per lo più controllata da paesi extra UE. Gli elementi chimici classificati come CRM includono elementi litofili, come REE (Terre Rare), HFSE (Elementi ad alta forza di campo) e TE (Elementi di Transizione). In natura, questi elementi critici si trovano comunemente con basse concentrazioni e/o in tracce nei minerali che formano le rocce e, più raramente, in quantità significative in fasi cristalline, la cui formazione è strettamente controllata dalle condizioni fisico-chimiche imposti localmente dal contesto geologico. La concentrazione di CrE nei materiali di scarto industriale/tecnologico e nei sottoprodotti delle attività di estrazione è rilevante ed economicamente preziosa a causa della loro disponibilità limitata e dell'aumento della domanda globale. Tuttavia, il riciclo dei materiali di scarto contenenti CrE è estremamente limitato, spesso inferiore al 10%. L'offerta di CrE è principalmente legata all'individuazione e allo sfruttamento di nuove risorse primarie (miniere

inesplorate o attive); quindi bisogna rivalutare le miniere dismesse e promuovere nuovi metodi per riciclare CrE.

In questo quadro, la scoperta e lo sfruttamento sostenibile di nuovi siti minerari 'non convenzionali' e dismessi, nonché l'utilizzo di diversi materiali di scarto per formare nuovi materiali sintetici arricchiti in CrE, potrebbe rappresentare una strategia in grado di rivitalizzare diversi settori della nostra economia.

L'attuale periodo di esplorazione e sviluppo dell'industria spaziale è caratterizzato dalla rapida evoluzione della tecnologia. La nuova era spaziale sta portando a nuove opportunità di esplorazione spaziale e di sviluppo di tecnologie spaziali, in particolare grazie alla crescente partecipazione del settore privato.

Oltre alle numerose aziende che si stanno concentrando sulla colonizzazione di altri pianeti, turismo spaziale e lo sviluppo di razzi riutilizzabili e tecnologie per la vita nello spazio, le agenzie spaziali come la NASA, l'ESA e la Cina stanno collaborando su progetti sempre più ambiziosi, come il ritorno dell'uomo sulla Luna e la missione su Marte.

Questa nuova era spaziale ha suscitato un grande interesse pubblico per lo spazio e la scienza spaziale e sta portando a nuove scoperte scientifiche e tecnologiche che potrebbero migliorare la vita sulla Terra. In questo contesto, pensare in un prossimo futuro di reperire questi elementi su altri corpi celesti poteva sembrare utopico e fantascientifico qualche decina di anni fa ma oggi, con la nuova era spaziale, sembra del tutto possibile.

Questo implica una rivoluzione della classica Petrologia e più in generale della Geologia, proprio a causa delle nuove tecnologie e dei nuovi approcci scientifici.

Al fine di espandere le attuali capacità sperimentali in nuove aree cruciali di ricerca (tra cui, ad esempio, misure in situ ad alta e bassa P-T o la simulazione dei processi di disequilibrio) è imperativo che la petrologia sperimentale rimanga una linea di ricerca attiva ed allo stesso tempo diversificata nei prossimi decenni.

La nuova petrologia come pure la vulcanologia si dovrebbe muovere (questo processo è già iniziato) verso un approccio ancor più interdisciplinare, in cui vengono integrate le conoscenze e le tecniche di altre discipline scientifiche, come la fisica, la chimica, la matematica e la biologia, l'ingegneria, l'informatica per ottenere una comprensione più completa del nostro pianeta e del sistema solare.

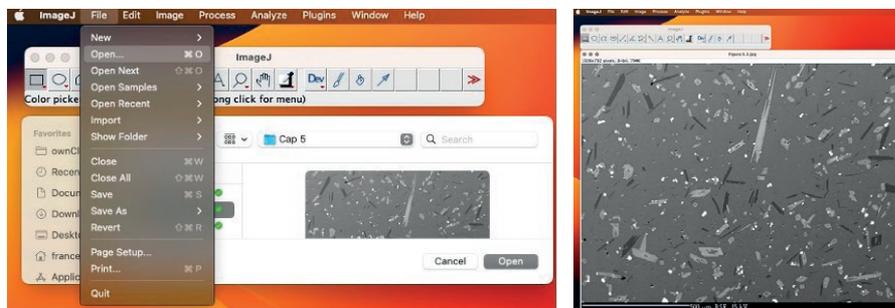
APPENDICE

Esempio di analisi d'immagine tramite ImageJ

A scopo puramente dimostrativo su alcune delle potenzialità dei software elencati nel paragrafo 6.4, vengono di seguito presentate le procedure standard per l'analisi d'immagine 2D utilizzando il software ImageJ.

Dopo aver scaricato ed installato il software dal seguente sito <<https://imagej.nih.gov/ij/download.html>>, si eseguono le procedure come sotto elencato:

- 1) Aprire l'immagine ricordando che ImageJ può leggere i seguenti formati: GIF, JPEG, ASCII, BMP, DICOM, FITS, TIFF.



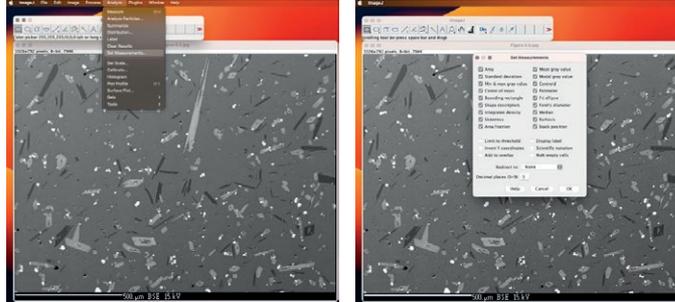
Francesco P. Vetere, University of Siena, Italy. francesco.vetere@unisi.it, 0000-0002-0723-1990

Referee List (DOI 10.36253/fup_referee_list)

FUP Best Practice in Scholarly Publishing (DOI 10.36253/fup_best_practice)

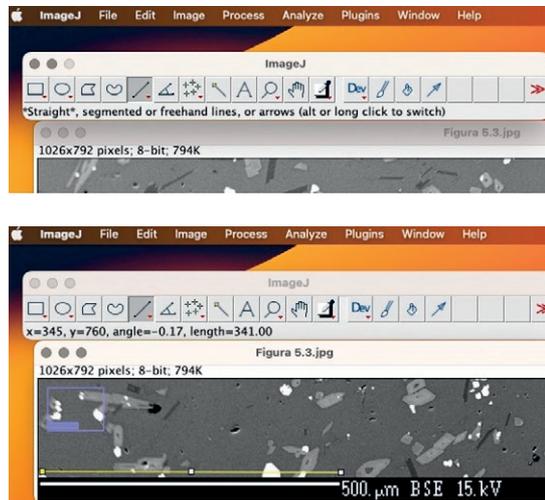
Francesco P. Vetere, *Elementi di petrologia sperimentale*, © 2024 Author(s), CC BY-SA 4.0, published by Firenze University Press and USiena PRESS, ISBN 979-12-215-0247-3, DOI 10.36253/979-12-215-0247-3

- 2) Dalla barra degli strumenti scegliere Analyse → Set Measurements... Scegliere tutti gli elementi nella parte superiore (come fatto qui, vedi immagini riportate sotto). Anche se non si ha bisogno di tutte queste informazioni, potrebbero risultare utili in seguito.



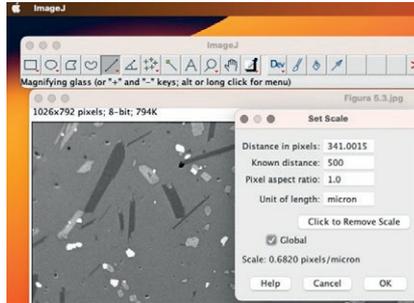
3) SET SCALE

- nel caso in cui si conoscano le dimensioni (ad esempio quelle dell'immagine BSE utilizzata 1 pixel = 1 μm) si procede al passo successivo;
- nel caso in cui si debba fornire questa informazione al software selezionare lo strumento linea e tracciarne una di dimensioni note (vedi figura sotto, dove la linea tracciata gialla corrisponde a 341 pixel o 500 μm come dalla barra bianca che di solito viene selezionata e salvata sull'immagine BSE utilizzando SEM o EPMA; vedi cap. 5).

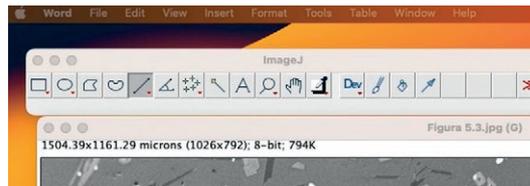


Come si può vedere dall'immagine successiva, ImageJ riempie il campo delle distanze in pixel automaticamente mentre la corrispettiva distanza in micron è inserita dall'operatore – *known distance*, in questa immagine: 500 micron:

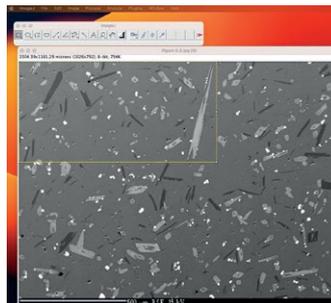
- *unit of length*, qui: μm ;
- seleziona: Global.



Controllare che la scala sia settata correttamente: in alto a destra dell'immagine appariranno ora le dimensioni in micron. In particolare, si potrà apprezzare come dai pixel si sia passati ai micron:
prima: 1026x792 pixel; 8-bit;794K;
dopo: 1504x1161 μm ; 8-bit; 794K.

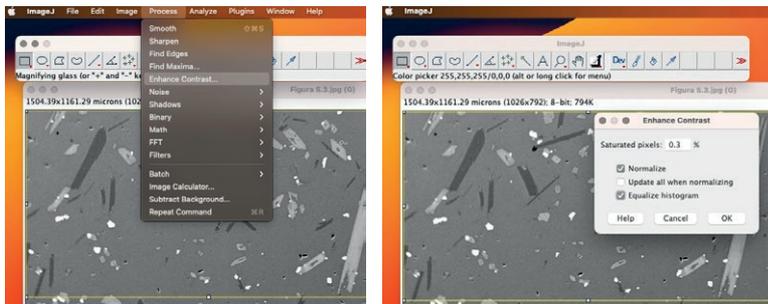


- 4) Scegliere nella barra degli strumenti la prima icona con un quadrato o la seconda icona con un cerchio, in base alle esigenze di forma dell'area di interesse che si vuole studiare. Contrassegnare l'area di interesse disegnando il contorno della figura.



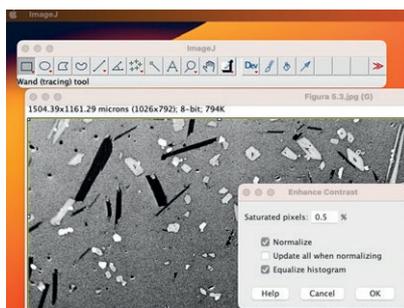
5) IMAGE PROCESSING

a) Contrasto

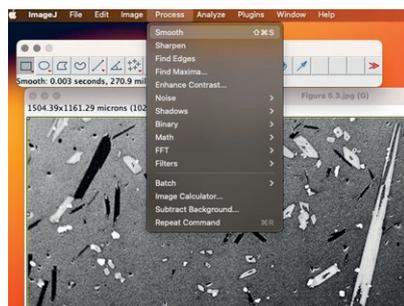


- Valori tipicamente utilizzati *saturated pixel value* of 0,5 or 1,0%
- Selezionare: *normalize and equalize histogram*

Un esempio del processo è mostrato sotto applicando un valore 0,5%:



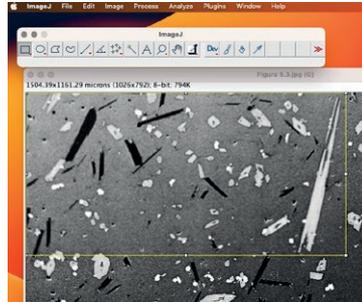
b) Smoothing



Come da figura, cliccare su PROCESS → SMOOTH

Oppure → Ctrl+Shift+S

Ripetere il processo più volte in dipendenza della qualità dell'immagine (vedi anche il punto 6).



6) *Threshold* o soglia

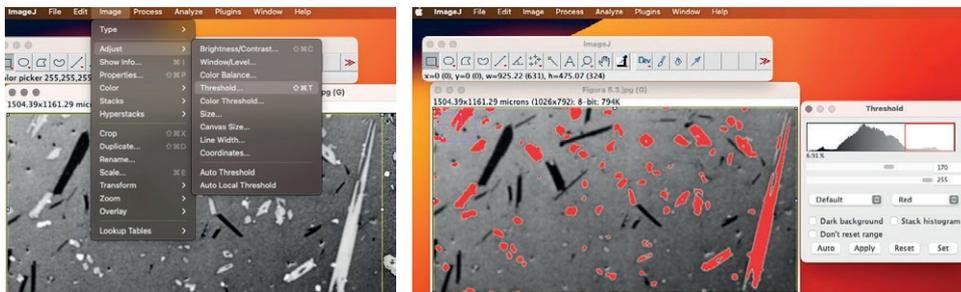
Nell'elaborazione digitale delle immagini, la soglia (o *Threshold*) è un semplice metodo per segmentare un'immagine. Da un'immagine a livelli di grigio, questo processo restituisce un'immagine binaria.

Seleziona: IMAGE → ADJUST → THRESHOLD...

Or Ctrl+Shift+T

Scegliere le valli grigie di interesse fissando il limite superiore e inferiore della soglia (vedi pop-up in alto a destra).

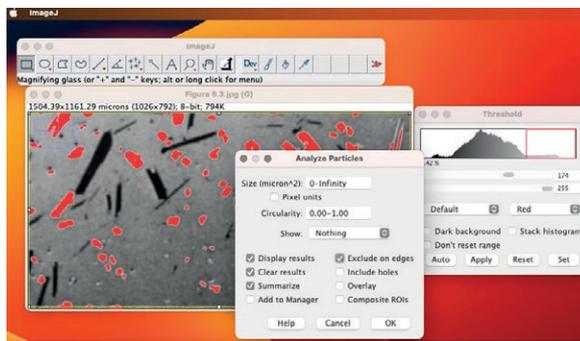
Nota: nel caso si riscontrino difficoltà a separare il plagioclasio (nero) dal clinopirosseno (grigio chiaro) dalle altre fasi (ossidi di FeTi, ad esempio), uniformare ripetutamente l'immagine finché il risultato non sia soddisfacente (procedura da fare tramite il processo di *Smoothing*); ad ogni processo la funzione di *Thresholding* cambia così come l'istogramma dei valori di grigio: in questo caso il *Thresholding* deve essere riadattato!



Naturalmente è possibile scegliere ed evidenziare sia le aree che le diverse fasi in base alle esigenze dell'operatore, come mostrato in figura.

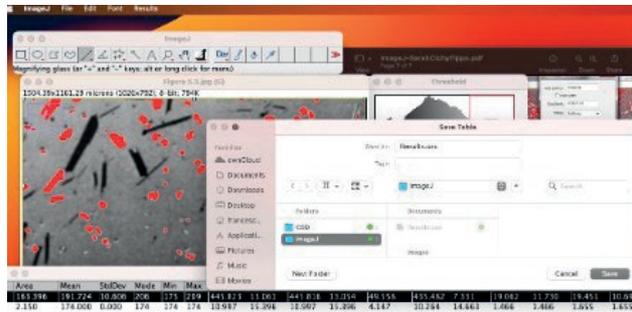


7) Step: ANALYZE PARTICLES



8) Trattamento dei dati ottenuti

Una volta ottenuti i dati numerici dell'analisi d'immagine, questi possono essere semplicemente esportati in formato CSV per poi essere processati via Excel o software affini.



9) Suggerimenti finali:

- sul sito Web di ImageJ sono disponibili informazioni dettagliate e manuali per un'esauriva documentazione e soluzioni ai probabili problemi che l'operatore potrebbe incontrare;
- per le determinazioni della distribuzione dimensionale dei cristalli tramite il software CSDcorrection (<<http://www.uqac.ca/mhiggins/csdcorrections.html>>, Higgins 2000, 2002, 2006 e 2007; software e letteratura direttamente scaricabili dal sito), è preferibile utilizzare i valori per gli assi MAJOR e MINOR dell'ellissoide adattato alle singole fasi.

Riferimenti bibliografici

- Agee, C. B., and D. Walker. 1993. "Olivine flotation in mantle melt. Earth and Planetary." *Science Letters* 114: 315-24.
- Alex, A., and Z. Zajacz. 2020. "A new method to quantitatively control oxygen fugacity in externally heated pressure vessel experiments." *Eur. J. Mineral.* 32: 219-34.
- Angel, R. J. 1988. "High-pressure structure of anorthite." *American Mineralogist* 73: 1114-119.
- Angell, C. A., Cheeseman, P. A., and S. Tamaddon. 1982. "Pressure enhancement of ion mobilities in liquid silicates from computer simulation studies to 800 kilobars." *Science* 218: 885-87.
- Annen, C., Blundy, J., and R. Sparks. 2006. "The genesis of intermediate and silicic magmas in deep crustal hot zones." *Journal of Petrology* 47: 505-39.
- Antonelli, G. 1836. "Proprietà del vetro." In *Nuovo dizionario universale tecnologico*. Venezia: presso Giuseppe Antonelli Editore.
- Armienti, P. 2008. "Decryption of Igneous Rock Textures: Crystal Size Distribution Tools." *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 69: 623-49.
- Armienti, P., and M. T. Pareschi. 1992. "Cooling history of basalts and its effects on the kinetics of olivine crystallization." *Acta Volcanologica* 2: 7-15.
- Armienti, P., Innocenti, F., Pareschi, M. T., and M. Pompilio. 1994. "Effects of magma storage and ascent on the kinetics of crystal growth. The case of the 1991-92 Mt. Etna eruption." *Contributions to Mineralogy and Petrology* 115: 402-14.
- Armienti, P., Innocenti, F., Pareschi, M. T., Pompilio, M., and S. Rocchi. 1991. "Crystal population density in not stationary volcanic systems: estimate of olivine growth rate in basalts of Lanzarote. Canary Islands." *Mineralogy and Petrology* 44: 181-96.
- Arzi, A. A. 1978. "Critical phenomena in the rheology of partially melted rocks." *Tectono-physics* 44: 173-84.
- Asimow, P. D., and C. Langmuir. 2003. "The importance of water to oceanic mantle melting regimes." *Nature* 421: 815-20.
- Asimow, P. D., and M. S. Ghiorso. 1998. "Algorithm modifications extending MELTS to calculate subsolidus phase relations." *American Mineralogist* 83: 1127-131.
- Asimow, P. D., Dixon, J., and C. Langmuir. 2004. "A hydrous melting and fractionation model for mid-ocean ridge basalts: application to the mid-Atlantic ridge near the Azores." *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 5 (1): 1-24.
- Aubaud, C., Hauri, E. H., and M. M. Hirschmann. 2004. "Hydrogen partition coefficients between nominally anhydrous minerals and basaltic melts." *Geophysical Research Letters* 31: L20611.
- Baker, D. R. 1991. "Interdiffusion of hydrous dacitic and rhyolitic melts and the efficacy of rhyolite

- contamination of dacitic enclaves." *Contribution on Mineralogy and Petrology* 106: 462-73.
- Baker, D. R. 1992. "Tracer diffusion of network formers and multicomponent diffusion in dacitic and rhyolitic melts." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56: 617-31.
- Baker, D. R. 1995. "Diffusion of silicon and gallium (as an analogue for aluminum. network-forming cations and their relationship to viscosity in albite melt." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59: 3561-571.
- Baker, D. R. 1996. "Granitic melt viscosities: Empirical and configurational entropy models for their calculation." *American Mineralogist* 81: 126-34.
- Baker, D. R. 1998. "Estimate (applies only to granite/rhyolite between 700-900°C)." *J. Str. Geol.* 20: 1395-404.
- Baker, D. R., and E. B. Watson. 1988. "Diffusion of major and trace elements in compositionally complex CI- and F-bearing silicate melts." *Journal of Non-Crystalline Solids* 102: 62-70.
- Baker, D. R., and H. Balcone-Boissard. 2009. "Halogen diffusion in magmatic systems: our current state of knowledge." *Chemical Geology* 263: 82-8.
- Bansal, N. P., and R. H. Doremus. 2013. *Handbook of glass properties*. Amsterdam: Elsevier.
- Barnes, H. A. 1989. "Shear-thickening (dilatancy) in suspensions of nonaggregating solid particles dispersed in Newtonian liquids." *Journal of Rheology* 33: 329-66.
- Barnes, H. A. 1999. "The yield stress—a review or 'παντα ρει'—everything flows? J. Non-Newton." *Fluid* 81: 133-78.
- Becker, G. E. 1897. "Some queries on rock differentiation." *American Journal of Science* 3, 21-40.
- Behrens, H. 2010. "Noble gas diffusion in silicate glasses and melts." *Rev. Mineral. Geochem.* 72: 227-67.
- Behrens, H. 2020. "Water speciation in oxide glasses and melts." *Chemical Geology* 558: 119850.
- Behrens, H., and M. Nowak. 2003. "Quantification of H₂O speciation in silicate glasses and melts by IR spectroscopy: In situ versus quench techniques." *Phase Transitions* 76 (1-2): 45-6.
- Behrens, H., Meyer, M., Holtz, F., Benne, D., and M. Nowak. 2001. "The effect of alkali ionic radius, temperature, and pressure on the solubility of water in MA1Si3O8 melts (M 1/4 Li, Na, K, Rb)." *Chemical Geology* 174: 275-89.
- Behrens, H., Misiti, V., Freda, C., Vetere, F., Botcharnikov, R. E., and P. Scarlato. 2009. "Solubility of H₂O and CO₂ in ultra-potassic melts at 1200 and 1250 °C and pressure from 50 to 500 MPa." *American Mineralogist* 94 (1): 105-20.
- Bercovici, D., and S. I. Karato. 2003. "Whole-mantle convection and the transition-zone water filter." *Nature* 425: 39-44.
- Berndt, J., Koepke, J., and F. Holtz. 2005. "An Experimental Investigation of the Influence of Water and Oxygen Fugacity on Differentiation of MORB at 200 MPa." *Journal of Petrology* 46: 135-67.
- Berndt, J., Liesbke, C., Holtz, F., Freise, M., Nowak, M., Ziegenbein, D., Hurkuck, W., and J. Koepke. 2002. "A combined rapid-quench and H₂ membrane for Internally Heated Pressure Vessel: Description and application for water solubility in basaltic melts." *American Mineralogist* 87: 1717-726.
- Birch, F., Roy, R. F., and E. R. Decker. 1968. "Heat flow and thermal history in New England and New York." In *Studies of Appalachian Geology, Northern and Maritime*, edited by Ean Zen, W. S. White, J. B. Hadley, and J. B. Thompson, 437-52. New York: Interscience Publishers.
- Bird, R. B., Stewart, W. E., and E. N. Lightfoot. 1960. *Transport Phenomena*. New York: Wiley.
- Blank, J. G. 1993. "An experimental investigation of the behavior of carbon dioxide in rhyolitic melt." PhD dissertation. Calif. Inst. Technol., Pasadena, California.
- Blank, J. G., and R. A. Brooker. 1994. "Experimental studies of carbon dioxide in silicate melts: Solubility, speciation, and stable carbon isotope behavior." *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 30: 157-86.
- Bockris, J. O. M., Mackenzie, J. D., and J. A. Kitchener. 1955. "Viscous flow in silica and binary liquid silicates." *Transaction of the Faraday Society* 51: 1734-748.
- Bolfan-Casanova, N. 2005. "Water in the earth's mantle." *Mineralogical Magazine* 69: 229-57.
- Botcharnikov, R. E., Almeev, R. R., Koepke, J., and F. Holtz. 2008. "Phase relations and liquid lines of descent in hydrous ferrobalt - Implications for the skaergaard intrusion and Columbia river flood basalts." *Journal of Petrology* 49: 1687-727.
- Botcharnikov, R. E., Koepke, J., Holtz, F., McCammon, C., and M. Wilke. 2005. "The effect of wa-

- ter activity on the oxidation and structural state of Fe in a ferro-basaltic melt." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69: 5071-85.
- Bottinga, Y., and D. F. Weill. 1970. "Densities of liquid silicate systems calculated from partial molar volumes of oxide components." *American Journal of Science* 269: 169-82.
- Bottinga, Y., and D. F. Weill. 1972. "The viscosity of magmatic silicate liquids: a model for calculation." *American Journal of Science* 272: 438-75.
- Bottinga, Y., Weill, D., and P. Richet. 1982. "Density calculations for silicate liquids. I. Revised method for aluminosilicate compositions." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46: 909-19.
- Bowen. 1928. *The evolution of the igneous rocks*. Princeton: Princeton University Press.
- Boyd, F. R., and J. L. England. 1960. "Apparatus for phase-equilibrium measurements at pressure up to 50 kilobars and temperatures up to 1750°C." *Journal of Geophysical Research* 65: 741-48.
- Brandeis, G., and C. Jaupart. 1987. "The kinetics of nucleation and crystal growth and scaling laws for magmatic crystallisation." *Contributions to Mineralogy and Petrology* 96: 24-34.
- Brawer, S. A., and W. B. White. 1975. "Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. I. The binary silicate glasses." *Journal of Chemical Physics* 63: 2421-432.
- Brenner, H. 1970. "Rheology of 2-phase systems." *Annual Review of Fluid Mechanics* 2: 137-76.
- Brenner, H. 1974. "Rheology of a dilute suspension of axisymmetric Brownian particles." *International Journal of Multiphase Flow* 1: 195-341.
- Brese, N. E., and M. O'Keefe. 1991. "Bond-valence parameters for solids." *Acta Crystallographica B* 47: 192-97.
- Brounce, M. N., Kelley, K. A., and E. Cottrell. 2014. "Variations in Fe³⁺/PFe of Mariana Arc Basalts and Mantle Wedge f O₂." *Journal of Petrology* 55: 2514-536.
- Brownlee, D. E. 2016. "Cosmic dust: Building blocks of planets falling from the sky. Elements." *Elements* 12 (3): 165-70.
- Brückenr, R., and G. Demharter. 1975. "Systematische unterstuchungen über die Anwendbarkeit von Penetrationsviskosimetern." *Glastechnische Berichte* 48: 12-18.
- Bryon, D. N., Atherton, M. P., and R. H. Hunter. 1995. "The interpretation of granitic textures from serial thin sectioning, image-analysis and 3-dimensional reconstruction." *Mineralogical Magazine* 59: 203-11.
- Bureau, H., Keppler, H. 1999. "Complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids in the upper mantle; experimental evidence and geochemical implications." *Earth and Planetary Science Letters* 165: 187-96.
- Byrne, P. K., Ostrach, L. R., Fassett, C. I., Chapman, C. R., Denevi, B. W., Evans, A. J., Klimczak, C., Banks, M. E., Head, J. W., and S. C. Solomon. 2016. "Widespread effusive volcanism on Mercury likely ended by about 3.5 Ga." *Geophysical Research Letters* 43: 7408-416.
- Byrne, P. K., Klimczak, C., Williams, D. M., Hurwitz S. C., Solomon J. W., Head F. Preusker, and J. Oberst. 2013. "An assemblage of lava flow features on Mercury." *Journal of Geophysical Research Planets* 118: 1303-322.
- Calas, G., and J. Petiau. 1983. "Coordination of iron in oxide glasses through high-resolution K-edge spectra: Information from the pre-edge." *Solid State Communications* 48 (7): 625-29. <[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(83.90530-6](https://doi.org/10.1016/0038-1098(83.90530-6)>
- Campbell, I., and S. Taylor S. 1983. "No water, no granites-no oceans, no continents." *Geophysical Research Letters* 10: 1061-64.
- Canil, D., and H. S. C. O'Neill. 1996. "Distribution of ferric iron in some upper-mantle assemblages." *Journal of Petrology* 37: 609-35.
- Caricchi, L., Burlini, L., Ulmer, P., Gerya, T., Vassalli, M., and P. Papale. 2007. "Non-Newtonian rheology of crystal-bearing magmas and implications for magma ascent dynamics." *Earth and Planetary Science Letters* 264: 402-19.
- Carmichael, I. S. 1991. "The redox states of basic and silicic magmas: a reflection of their source regions?" *Contribution on Mineralogy and Petrology* 106 (2): 129-41.
- Carmichael, I. S. E., and J. Nicholls. 1967. "Iron-titanium oxides and oxygen fugacities in volcanic rocks." *Journal of Geophysical Research Planets* 72: 4665-687.
- Carroll, M. R., and J. D. Webster. 1994. "Solubilities of sulfur, noble gases, nitrogen, chlorine, and fluorine in magmas." In *Volatiles in Magmas*, edited by M. R. Carroll, and J. L. Holloway, 231-80. Washington D.C.: Mineralogical Society of America.
- Carslaw, H. S., and J. C. Jaeger. 1959². *Conduction of Heat in Solids*. Oxford: Oxford University Press.

- Cartier, C., and B. J. Wood. 2019. "The role of reducing conditions in building Mercury." *Elements* 15 (1): 39-45.
- Cashman, K. V., and B. M. Marsh. 1988. "Crystal size distribution (CSD) in rocks and the kinetics and dynamics of crystallization. II: Makaopuhi lava lake." *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 99: 292-305.
- Cashman, K. V., Sparks, R. S. J., and J. D. Blundy. 2017. "Vertically extensive and unstable magmatic systems: a unified view of igneous processes." *Science* 355: eaag3055.
- Castaing, R. 1951. "Méthode d'analyse cristallographique ponctuelle." PhD thesis. Université de Paris.
- Castro, J. M., Cashman, K. V., and M. Manga. 2003. "A technique for measuring 3D crystal-size distributions of prismatic microlites in obsidian." *American Mineralogist* 88: 1230-240.
- Chayes, F. 1975. "A world data base for igneous petrology." *Carnegie Institute Washington Year Book* 74: 549-50.
- Chevrel, M. O., Cimarelli, C., de Biasi L., Hanson, J. B., Lavallée, Y., Arzilli, F., and D. B. Dingwell. 2015. "Viscosity measurements of crystallizing andesite from Tungurahua volcano (Ecuador)." *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*,
- Chevrel, M. O., Platz, T., Hauber, E., Baratoux, D., Lavallée, Y., and D. B. Dingwell. 2013. "Lava flow rheology: A comparison of morphological and petrological methods." *Earth and Planetary Science Letters* 384: 109-20.
- Chong, J., Christiansen, E., Baer, A. 1971. "Rheology of concentrated suspensions." *Journal of applied polymer science* 15: 2007-21.
- Cicconi, M. R., Giuli, G., Ertel-Ingrisch, W., Paris, E., and D. B. Dingwell. 2015. "The effect of the [Na/(Na+K)] ratio on Fe speciation in phonolitic glasses." *American Mineralogist* 100 (7): 1610-619.
- Cimarelli, C., Costa, A., Mueller, S., and H. M. Mader. 2011. "Rheology of magmas with bimodal crystal size and shape distributions: Insights from analog experiments." *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 12: Q07024.
- Cordonnier, B., Schmalholz, S. M., Hess, K. U., and D. B. Dingwell. 2012. "Viscous heating in silicate melts: An experimental and numerical comparison." *Journal of Geophysical Research* 117: B02203.
- Cormack, A. N., and J. Du. 2001. "Molecular dynamics simulations of soda-lime-silicate glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids* 293: 283-89.
- Cormier, L., Ghaleb, D., Neuville, D. R., Delaye, J.-M., and G. Calas. 2003. "Chemical dependence of network topology of calcium aluminosilicate glasses: a computer simulation study." *Journal of Non-Crystalline Solids* 332: 255-70.
- Costa, A. 2005. "Viscosity of high crystal content melts: dependence on solid reaction." *Geophysical Research Letters* 32 (L22308): 1-5.
- Costa, A., Caricchi, L., and N. Bagdassarov. 2009. "A model for the rheology of particle-bearing suspensions and partially molten rocks." *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 10: 1-13.
- Cottrell, E., and K. A. Kelley. 2011. "The oxidation state of Fe in MORB glasses and the oxygen fugacity of the upper mantle." *Earth and Planetary Science Letters* 305: 270-82.
- Cottrell, E., Gardner, J. E., and M. J. Rutherford. 1999. "Petrologic and experimental evidence for the movement and heating of the pre-eruptive Minoan rhyodacite (Santorini, Greece)." *Contribution to Mineralogy and Petrology* 135: 315-31.
- Couette, M. M. 1888. "La viscosité des liquides." *Bulletin des Sciences Physiques*.
- Couette, M. M. 1890. "Corrections relatives aux extrémités des tubes dans la méthode de Poiseuille." *Journal de Physique*.
- Coulomb, C. A. 1787. *Recherches théoriques et expérimentales sur la force de torsion et sur l'élasticité des fils du métal*. (Mémoires de l'Institut Savants Etranger 1801).
- Cruz-Orive, L. M. 1987. "Stereology: historical notes and recent evolution." *Acta Stereol.* 6 (2): 43-56. (ISS Commemorative-Memorial Volume, edited by R. E. Miles).
- Darken, L. S., and R. W. Gurry. 1945. "The system iron-oxygen. I. The Wüstite field and related equilibria." *Journal of the American Chemical Society* 67: 1398-412. <https://doi.org/10.1021/ja01224a050>
- Darken, L. S., and R. W. Gurry. 1946. "The system iron-oxygen. II. Equilibrium and thermodynamics of liquid oxide and other phases." *Journal of the American Chemical Society* 68: 798-816. <https://doi.org/10.1021/ja01209a030>
- Day, A. L., Allen, E. T., and Iddings J. P. 1905. "The Isomorphism and Thermal Properties of the Feldspars." *Octavo* 95: 26. <<https://gl-history>.

- carnegiescience.edu/news/experimental-petrology-long-road-respect> (2023-11-09).
- de Bruijn, H. 1951. "General discussion." *Discussions of the Faraday Society* 11: 86.
- DeBolt, M. A., Easteal, A. J., Macedo, P. B., and C. T. Moynihan. 1976. "Analysis of structural relaxation in glass using rate heating data." *Journal of the American Ceramic Society* 59: 16-21.
- Delesse, M. A. 1847. "Procédé mécanique pour déterminer la composition des roches." *Comptes rendus de l'Académie des sciences* 25: 544-45.
- Desch, S. J., Morris, M. A., Connolly, H. C., and A. P. Boss. 2012. "The importance of experiments: Constraints on chondrule formation models." *Meteoritics & Planetary Science* 47: 1139-156.
- DeVries, R. C., and R. F. O. E. Roy. 1954. "The system TiO₂-SiO₂." *Transactions and journal of the British Ceramic Society* 53: 525-40.
- Di Carlo, I., Pichavant, M., Rotolo, S. G., and B. Scaillet. 2006. "Experimental Crystallization of a High-K Arc Basalt: the Golden Pumice, Stromboli Volcano (Italy)." *Journal of Petrology* 47: 1317-343. <https://doi.org/10.1093/petrology/egl011>
- Dingwell, D. B. 1985. "The structure and properties of fluorine-rich magmas: a review of experimental studies." In *Recent Advances in the Geology of Granite-Related Mineral Deposits*, edited by R. P. Taylor, and D. F. Strong, 1-12. Montreal: Canadian Institute of Mining and Metallurgy.
- Dingwell, D. B. 1995. "Viscosity and anelasticity of melts. Mineral Physics and Crystallography. A Handbook of Physical Constants." In *Mineral Physics and Crystallography. A Handbook of Physical Constants*, edited by Thomas J. Ahrens, Vol. 2, 209-17. AGU Publications.
- Dingwell, D. B. 2006. "Transport properties of magmas: Diffusion and rheology." *Elements* 2: 281-86.
- Dingwell, D. B., and S. L. Webb. 1990. "Relaxation in silicate melts." *European Journal of Mineralogy* 2: 427-49.
- Dingwell, D. B., Knoche, R., and S. L. Webb. 1993. "The effect of P₂O₅ on the viscosity of haplogranitic liquid." *European Journal of Mineralogy* 5: 133-40.
- Dodd, R. T. 1978a. "The composition and origin of large microporphyrific chondrules in the Manych (L-3) chondrite." *Earth and Planetary Science Letters* 39: 52-66.
- Dodd, R. T. 1978b. "Compositions of droplet chondrules in the Manych (L-3) chondrite and the origin of chondrules." *Earth and Planetary Science Letters* 40: 71-82.
- Doelter, C. 1902. "Die chemische Zusammensetzung und die Genesis Monzonigesteine." *Tschermaks Mineral. Petr. Mitt.* 21: 195-225.
- Douglas, R. W., Armstrong, W. L., Edward, J. P., and D. Hall. 1965. "A penetration viscometer." *Glass Technology* 6: 52-5.
- Duncan, M. S., Schmerr, N. C., Bertka, C. M., Fei, Y. 2018. "Extending the solidus for a model iron-rich martian mantle composition to 25 GPa." *Geophysical Research Letters* 45 (19): 10-211.
- Dyar, M. D. 1985. "A review of Mössbauer data on inorganic glasses; the effects of composition on iron valency and coordination." *American Mineralogist* 70 (3-4): 304-16.
- Eilers, H. 1941. "Die viskosität von emulsionen hochviskoser stoffe als funktion der konzentration." *Kolloid-Zeitschrift* 97: 313-21.
- Einstein, A. 1906. "Eine neue Bestimmung der Molekuldimensionen." *Annals of Physics* 19: 289.
- Elkins-Tanton, L. T. 2012. "Magma oceans in the inner solar system." *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 40: 113-39.
- Elkins-Tanton, L. T., Hager, B. H., and T. L. Grove. 2004. "Magmatic effects of the lunar late heavy bombardment." *Earth and Planetary Science Letters* 222 (1): 17-27.
- Etchepare, J. 1972. "Study by Raman spectroscopy of crystalline and glassy diopside." In *Amorphous Materials*, edited by R. W. Douglas, and E. Ellis, 337-46. New York: Wiley-Interscience.
- Eugster, H. P., and D. R. Wones. 1962. "Stability relations of the ferruginous biotite, annite." *Journal of Petrology* 3: 82-125.
- Eyring, H. 1935a. "The activated complex in chemical reactions." *Journal of Chemical Physics* 3: 107-15.
- Eyring, H. 1935b. "The activated complex and the absolute rate of chemical reactions." *Chemical Reviews* 17: 65-77.
- Farges, F., Lefrère, Y., Rossano, S., Berthereau, A., Calas, G., and G. E. Brown. 2004. "The effect of redox state on the local structural environment of iron in silicate glasses: a combined XAFS spectroscopy molecular dynamics, and bond valence study." *Journal of Non-Crystalline Solids* 344 (3): 176-88.
- Farnan, I., Kohn, S. C., and R. Dupree. 1987. "Study of the structural role of water in hydrous sili-

- ca using cross-polarisation magic angle NMR." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51: 2869-874.
- Faroughi, S. A., and C. Huber. 2015. "A generalized equation for rheology of emulsions and suspensions of deformable particles subjected to simple shear at low Reynolds number." *Rheol Acta* 54: 85-108.
- Feig, S. T., Koepke, J., and J. E. Snow. 2010. "Effect of oxygen fugacity and water on phase equilibria of a hydrous tholeiitic basalt." *Contributions to Mineralogy and Petrology* 160: 551-68.
- Ferec, J., Ausias, G., Heuzey, M. C., and P. J. Carreau. 2009. "Modeling fiber interactions in semiconcentrated fiber suspensions." *Journal of Rheology* 53: 49-72.
- Feynman, R. P., Leighton, R. B., and M. L. Sands. 1963. *The Feynman lectures on physics*. Reading (MA): Addison-Wesley.
- Frankel, N. A., and A. Acrivos. 1967. "On the viscosity of a concentrated suspension of solid spheres." *Chemical Engineering Science* 22: 847-53.
- Frontoni, A., Costa, A., Vona, A., and C. Romano. 2022. "A comprehensive database of crystal-bearing magmas for the calibration of a rheological model." *Scientific Data* 9: 247.
- Fujii, T., and C. M. Scarfe. 1985. "Composition of liquids coexisting with spinel lherzolite at 10 kbar and the genesis of MORBs." *Contribution on Mineralogy and Petrology* 90: 18-28.
- Fujii, T., and H. Bougault. 1983. "Melting relations of a magnesian abyssal tholeiite and the origin of MORBs." *Earth and Planetary Science Letters* 62: 283-95.
- Fulcher, G. S. 1925. "Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses." *Journal of the American Ceramic Society* 8: 339-55.
- Gaetan, G. A., and T. L. Grove. 1997. "Partitioning of moderately siderophile elements among olivine, silicate melt, and sulfide melt: Constraints on core formation in the Earth and Mars." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61: 1829-846. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00033-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00033-1)
- Gaillard, F., Scaillet, B., Pichavant, M., and J.-M. Beny. 2001. "The effect of water and fO₂ on the ferric-ferrous ratio of silicic melts." *Chemical Geology* 174: 255-73.
- Galeener, F., Geissberger, A., and R. Weeks. 1984. "On the thermal history of libyan desert glass." *Journal of non-crystalline solids* 67 (1-3): 629-36.
- Gay E., Nelson P., and W. Armstrong. 1969. "Flow properties of suspensions with high solids concentration." *AIChE Journal* 15: 815-22.
- Gerya T. V., and D. A. Yuen. 2003. "Rayleigh-Taylor instabilities from hydration and melting propel "cold plumes" at subduction zones." *Earth and Planetary Science Letters* 212: 47-62.
- Geschwind, Carl-Henry. 1995. "Becoming interested in experiments: American igneous petrologists and the Geophysical Laboratory, 1905 – 1965." *Earth Sciences History* 14 (1): 47-61.
- Ghiorso, M. S. 2004. "An equation of state for silicate melts. II. Calibration of volumetric properties at 105 Pa." *American Journal of Science* 304 (8-9): 679-751.
- Ghiorso, M. S., and G. A. R. Gualda. 2015. "An H₂O-CO₂ mixed fluid saturation model compatible with rhyolite-MELTS." *Contribution on Mineralogy and Petrology* 169: 53.
- Ghiorso, M. S., and R. O. Sack. 1995. "Chemical mass transfer in magmatic processes: IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for the interpolation and extrapolation of liquid-solid equilibria in magmatic systems at elevated temperatures and pressures." *Contributions to Mineralogy and Petrology* 119: 197-212.
- Ghiorso, M. S., and R. O. Sack. 1995. "Chemical mass transfer in magmatic processes IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for the interpolation and extrapolation of liquid-solid equilibria in magmatic systems at elevated temperatures and pressures." *Contribution on Mineralogy and Petrology* 119 (2-3): 197-212.
- Ghiorso, M. S., Hirschmann, M. M., Reiners, P. W., and V. C. III Kress. 2002. "The pMelts: A revision of MELTS aimed at improving calculation-of phase relations and major element partitioning involved in partial melting of the mantle at pressures up to 3 GPa." *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 3 (5): 1-36.
- Gibbs, G. V., Meagher, E. P., Newton, M. D., and D. K. Swanson. 1981. "A comparison of experimental and theoretical bond length and angle variations for minerals and inorganic solids, and molecules." In *Structure and Bonding in Crystals*, edited by M. O'Keefe, and A. Navrotsky, 195-225. New York: Academic Press.
- Gingras, M. K., MacMillan, B., and B. J. Balcom. 2002. "Visualizing the internal physical charac-

- teristics of carbonate sediments with magnetic resonance imaging and petrography." *Bulletin of Canadian Petroleum Geology* 50: 363-69.
- Giordano, D., and D. B. Dingwell. 2003. "Viscosity of hydrous Etna basalt: implications for Plinian-style basaltic eruptions." *Bulletin of Volcanology* 65: 8-14.
- Giordano, D., Russell, J. K., and D. B. Dingwell. 2008. "Viscosity of magmatic liquids: a model." *Earth and Planetary Science Letters* 271: 123-34.
- Giuli, G., Alonso-Mori, R., Cicconi, M. R., Paris, E., Glatzel, P., Eeckhout, S. G., and B. Scaillet. 2012. "Effect of alkalis on the Fe oxidation state and local environment in peralkaline rhyolitic glasses." *American Mineralogist* 97 (2-3): 468-75. <https://doi.org/10.2138/am.2012.3888>
- Giuli, G., Paris, E., Hess, K.-U., Dingwell, D. B., Cicconi, M. R., Eeckhout, S. G., and P. Valenti. 2011. "XAS determination of the Fe local environment and oxidation state in phonolite glasses." *American Mineralogist* 96 (4): 631-36.
- Goncharov, V. N. 1964. *Dynamics of Channel Flow*, translated from Russian by Israel Program. Washington, D.C.: Sci. Transl. U.S. Dep. Of Commer. Off. of Tech. Serv.
- Gonnermann, H. M., and M. Manga. 2007. "The fluid mechanics inside a volcano." *Annual Review of Fluid Mechanics* 39: 321-56.
- Goranson, R. W. 1936. "Silicate-water systems: the solubility of water in albite-melt." *Transactions of the American Geophysical Union* 17: 257-59.
- Gottsmann, J., and D. B. Dingwell. 2002. "The thermal history of a spatter-fed lava flow: the 8-ka pantellerite flow of Mayor Island, New Zealand." *Bulletin of Volcanology* 64: 410-22.
- Green D. H., Hibberson, W. O., and A. L. Jaques. 1979. "Petrogenesis of mid-ocean ridge basalts." In *The Earth: Its Origin, Structure and Evolution*, edited by M. W. McElhinney, 265-99. New York: Academic.
- Green, D. H., and A. E. Ringwood. 1967. "The genesis of basaltic magmas." *Contribution on Mineralogy and Petrology* 15: 103-90.
- Gregg, T. K. P., Lopes M. C. R., and S. A. Fagents. 2022. *Planetary Volcanism across the Solar System*. Amsterdam: Elsevier.
- Grove, T. L., Chatterjee, N., Parman, S. W., and E. Medard. 2006. "The influence of H₂O on mantle wedge melting." *Earth and Planetary Science Letters* 249: 74-89.
- Gunter, W. D., Myers, J., and J. R. Wood. 1979. "The Shaw Bomb, an Ideal Hydrogen Sensor." *Contribution on Mineralogy and Petrology* 70: 23-7.
- Guth, E., and O. Gold. 1938. "On the hydrodynamical theory of the viscosity of suspensions." *Phys. Rev.* 53: 322.
- Hall, J. 1805. "Experiments on whinstone and lava." *Transactions of the Royal Society of Edinburgh* 5: 43.
- Hall, J. 1812. "Account of a series of experiments, shewing the effects of compression in modifying the action of heat." *Transactions of the Royal Society of Edinburgh* 6: 71.
- Hall, J. 1826. "On the consolidation of the strata of the Earth." *Transactions of the Royal Society of Edinburgh* 18: 314.
- Hammer, J. E. 2006. "Influence of fO₂ and cooling rate on the kinetics and energetics of Fe-rich basalt crystallization." *Earth and Planetary Science Letters* 248: 618-37.
- Hannoyer, B., Lenglet, M., Dtirr, J., and J. Cortes. 1992. "Spectroscopic evidence of octahedral iron (III) in soda-lime silicate glasses and crystals." *Journal of Non-Crystalline Solids* 151: 209-16.
- Harris, A. 2013. *Thermal and remote sensing of active volcanoes. A User's Manual*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Harrison, T. M., and E. B. Watson. 1983. "Kinetics of zircon dissolution and zirconium diffusion in granitic melts of variable water content." *Contribution on Mineralogy and Petrology* 84: 66-72.
- Hazen, R. M., and L. W. Finger. 1982. *Comparative Crystal Chemistry: Temperature, Pressure, Composition, and the Variation of Crystal Structure*. New York: Wiley and Sons.
- Helfrich, G., and B. J. Wood. 2001. "The Earth's mantle." *Nature* 412 (6846): 501-7. <https://doi.org/10.1038/35087500>
- Henderson, G. S., Calas, G., and J. F. Stebbins. 2006. "The structure of silicate glasses and melts." *Elements* 2 (5): 269-73.
- Henderson, G. S., Fleet, M. E., and G. M. Bancroft. 1984. "An X-ray scattering study of vitreous KFeSi₃O₈ and NaFeSi₃O₈ and reinvestigation of vitreous SiO₂ using quasicrystalline modelling." *Journal of Non-Crystalline Solids* 68: 333-49.
- Henderson, P., Nolan, J., Cunningham, G. C., and R. K. Lowry. 1985. "Structural controls and mechanisms of diffusion in natural silicate melts." *Contributions to Mineralogy and Petrology* 89: 263-72.

- Herschel, W., and R. Bulkley. 1926. "Measurement of consistency as applied to rubber-benzene solutions." *Proceedings of the American Society of Testing Material* 26: 621.
- Herzberg, C. T., Fyfe, W. S., and M. J. Carr. 1983. "Density constraints on the formation of the continental Moho and crust." *Contributions to Mineralogy and Petrology* 84: 1-5.
- Hess, K. U., and D. B. Dingwell. 1996. "Viscosities of hydrous leucogranitic melts: a non-Arrhenian model." *American Mineralogist* 81: 1297-300.
- Hess, K. U., Cordonnier, B., Lavallee, Y., and D. B. Dingwell. 2007. "High-load, high-temperature deformation apparatus for synthetic and natural silicate melts." *Review of Scientific Instruments*. 78 (7): 075102.
- Hewins, R. H. 1991. "Retention of sodium during chondrule formation." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55: 935-42.
- Heymann, L., Peukert, S., and N. Aksel. 2002. "On the solid-liquid transition of concentrated suspensions in transient shear flow." *Rheologica Acta* 41: 307-15.
- Higgins, M. D. 2006. *Quantitative textural measurements in igneous and metamorphic petrology*. New York: Cambridge University Press.
- Hildreth, W. 1983. "The compositionally zoned eruption of 1912 in the Valley of Ten Thousand Smokes, Katmai National Park, Alaska." *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 18: 1-56.
- Hirose, K., and I. Kushiro. 1993. "Partial melting of dry peridotites at high pressures: determination of compositions of melts segregated from peridotite using aggregates of diamond." *Earth and Planetary Science Letters* 114: 477-89.
- Hirschmann, M. M. 2000. "Mantle solidus: experimental constraints and the effect of peridotite composition." *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 1: 1-26.
- Hirschmann, M. M. 2006. "Water, melting, and the deep earth H₂O cycle." *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 34: 629-53.
- Hirth, G., Kohlstedt, D. L. 1996. "Water in the oceanic upper mantle: implications for rheology, melt extraction and the evolution of the lithosphere." *Earth and Planetary Science Letters* 144: 93-108.
- Hoffman, R. L. 1972. "Discontinuous and dilatant viscosity behavior in concentrated suspensions. 1. Observation of a flow instability." *T. Soc. Rheol.* 16: 155-73.
- Holtz, F., Behrens, H., Dingwell, D. B., and W. Johannes. 1995. "Water solubility in haplogranitic melts. Compositional, pressure and temperature dependence." *American Mineralogist* 80: 94-108.
- Holtz, F., Dingwell, D. B., and H. Behrens. 1993. "Effects of F, B₂O₃, and P₂O₅ on the solubility of water in haplogranitic melts compared to natural silicate melts." *Contribution on Mineralogy and Petrology* 113: 492-501.
- Holtz, F., Roux, J., Behrens, H., and M. Pichavant. 2000. "Water solubility in silica and quartz feldspathic melts." *American Mineralogist* 85: 682-86.
- Hoover, S. R., Cashman, K. V., and M. Manga. 2001. "The yield strength of subliquidus basalts— experimental results." *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 107: 1-18.
- Howard, C. J., Sabine, T. M., and F. Dickson. 1991. "Structural and thermal parameters for rutile and anatase." *Acta Crystallographica B* 47: 462-67.
- Hui, H., and Y. Zhang. 2007. "Toward a general viscosity equation for natural anhydrous and hydrous silicate melts." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71: 403-16.
- Iacono-Marziano, G., Morizet, Y., Le Trong, E., and F. Gaillard. 2012. "New experimental data and semi-empirical parameterization of H₂O-CO₂ solubility in mafic melt." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 97: 1-23.
- Ihinger, P. D., Zhang, Y. X., and E. M. Stolper. 1999. "The speciation of dissolved water in rhyolitic melt." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63: 3567-578.
- Ispas, S., Benoit, M., Jund, P., and R. Jullien. 2002. "Structural properties of glassy and liquid sodium tetrasilicate: comparison between ab initio and classical molecular dynamics simulations." *Journal of Non-Crystalline Solids* 307: 946-55.
- Jabraoui, H., Vaills, Y., Hasnaoui, A., Badawi, M., and S. Ouaskit. 2016. "Effect of sodium oxide modifier on structural and elastic properties of silicate glass." *Journal of Physical Chemistry B* 120: 13193-205.
- Jambon, A. 1982. "Tracer diffusion in granitic melts: experimental results for Na, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Ce, Eu to 1300°C and a model of calculation." *Journal of Geophysical Research* 87: 10797-810.
- Jambon, A., and M. P. Semet. 1978. "Lithium diffusion in silicate glasses of albite, orthoclase, and obsidian composition: An ion-microprobe

- determination." *Earth and Planetary Science Letters* 37: 445-50.
- Jambon, A., and M. P. Shelby. 1980. "Helium diffusion and solubility in obsidians and basaltic glass in the range 200-300°C." *Earth and Planetary Science Letters* 51: 206-14.
- Jaques, A. L., and D. H. Green. 1980. "Anhydrous melting of peridotite at 0-15 kb pressure and the genesis of tholeiitic basalts." *Contribution on Mineralogy and Petrology* 73: 287-310.
- Jeffery, G. B. 1922. "The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid." *Proceedings of The Royal Society of London A* 102: 161-79.
- Jeffrey, D. J., and A. Acrivos. 1976. "The rheological properties of suspensions of rigid particles." *AIChE Journal* 23: 417-32.
- Jégo, S., Pichavant, M., and J. A. Mavrogenes. 2010. "Controls on gold solubility in arc magmas: An experimental study at 1000 °C and 4 kbar." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74: 2165-189.
- Ji, S., and Xia B. 2002. *Rheology of Polyphase Earth Materials*. Polytech. Québec (Canada): Int. Press.
- Johannes, W., and F. Holtz. 1996. *Petrogenesis and experimental petrology of granitic rocks*. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag.
- Johannsen, A. 1932. *A descriptive petrography of igneous rocks*, vol 2. Chicago: University of Chicago Press.
- Johnson, K. T. M., and I. Kushiro. 1992. "Segregation of high pressure partial melts from peridotite using aggregates of diamond: a new experimental approach." *Geophysical Research Letters* 19: 1703-706.
- Jones, R. H., Villeneuve, J., and G. Libourel. 2017. "Thermal histories of chondrules: Petrologic observations and experimental constraints." *Chondrules and Protoplanetary Disk*: 57-90.
- Jugo, P. J., Wilke, M., and R. E. Botcharnikov. 2010. "Sulfur K-edge XANES analysis of natural and synthetic basaltic glasses: Implications for S speciation and S content as function of oxygen fugacity." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74: 5926-938.
- Kaaden, K. E. V., and F. M. McCubbin. 2015. "Exotic crust formation on Mercury: Consequences of a shallow, FeO-poor mantle." *Journal of Geophysical Research Planets* 120: 195-209.
- Kaaden, K. E. V., and F. M. McCubbin. 2016. "The origin of boninites on Mercury: An experimental study of the northern volcanic plains lavas." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 173: 246-63.
- Karato, S. 2011. "Water distribution across the mantle transition zone and its implications for global material circulation." *Earth and Planetary Science Letters* 301: 413-23.
- Karato, S., Bercovici, D., Leahy, G., Richard, G., and Z. Jing. 2006. "The transition-zone water filter model for global material circulation: where do we stand?" *Earth's Deep Water Cycle*: 289-313.
- Kelley, K. A., and E. Cottrell. 2009. "Water and the oxidation state of subduction zone magmas." *Science* 325: 605-7.
- Kennedy, G. C., Wasserburgh G. J., Heard H. C., and R. C. Newton. 1962. "The upper three-phase region in the system SiO₂-H₂O." *American Journal of Science* 260: 501-21.
- Kerr, R. C., and J. R. Lister. 1991. "The effects of shape on crystal settling and on the rheology of magmas." *Journal of Geology* 99: 457-67.
- Keszthelyi, L., and S. Self. 1998. "Some physical requirements for the emplacement of long basaltic lava flows." *Journal of Geophysical Research* 103 (B11, 27): 447-64.
- Kiefer, W. S., Filiberto, J., Sandu, C., and Q. Li. 2015. "The effects of mantle composition on the peridotite solidus: implications for the magmatic history of Mars." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 162: 247-58.
- Kilinc, A., Carmichael, I. S. E., Rivers, M. L., and R. O. Sack. 1983. "The ferric-ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air." *Contribution on Mineralogy and Petrology* 83: 136-40.
- King, E. A. 1982. "Refractory residues, condensates and chondrules from solar furnace experiments." *Proc. 13th Lunar Planet. Sci. Conf. Journal of Geophysical Research* 87: A429-34.
- Klein, C., and A. R. Philpotts. 2018. *Mineralogia e petrografia*, prima edizione condotta sulla seconda edizione inglese a cura di G. Gasparotto e R. Braga. Bologna: Zanichelli.
- Klein, E. M., and C. H. Langmuir. 1987. "Global correlations of ocean ridge basalt chemistry with axial depth and crustal thickness." *Journal of Geophysical Research* 92: 8089-115.
- Klein, J., Mueller, S. P., Helo, C., Schweitzer, S., Gurioli, L., and J. M. Castro. 2018. "An expanded model and application of the combined effect of crystal-size distribution and crystal shape on the

- relative viscosity of magmas." *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 357: 128-33.
- Klimm, K., Kohn, S. C., and R. E. Botcharnikov. 2012b. "The dissolution mechanism of sulphur in hydrous silicate melts. II: Solubility and speciation of sulphur in hydrous silicate melts as a function of fO₂." *Chemical Geology* 322-323: 250-67.
- Klimm, K., Kohn, S. C., O'Dell, L. A., Botcharnikov, R. E., and M. E. Smith. 2012a. "The dissolution mechanism of sulphur in hydrous silicate melts. I: Assessment of analytical techniques in determining the sulphur speciation in iron-free to iron-poor glasses." *Chemical Geology* 322-323: 237-49.
- Klöß, G. H. 2000. "Dichtefluktuationen natürlicher Gläser." Diss. University of Jena.
- Kohlstedt, D., Keppler, H., and D. Rubie. 1996. "Solubility of water in the a, b and g phases of (Mg, Fe)₂SiO₄." *Contribution on Mineralogy and Petrology* 123: 345-57.
- Kolzenburg, S., Giordano, D., Hess, K. U., and D. B. Dingwell. 2018a. "Shear Rate-Dependent Disequilibrium Rheology and Dynamics of Basalt Solidification." *Geophysical Research Letters* 45: 6466-475.
- Kolzenburg, S., Chevrel, M. O., Dingwell, D. B. 2022. "Magma / Suspension Rheology." *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 87: 639-720.
- Kolzenburg, S., Giordano, D., Di Muro A., and D. B. Dingwell. 2019. "Equilibrium viscosity and disequilibrium rheology of a high magnesium basalt from piton De La Fournaise volcano, La Reunion, Indian Ocean, France." *Annales Geophysicae* 62: 218.
- Kolzenburg, S., Giordano, D., Di Muro, A., and D. Dingwell. 2018b. "Equilibrium Viscosity and Disequilibrium Rheology of a high Magnesium Basalt from Piton De La Fournaise volcano, La Reunion, Indian Ocean, France." *Annals of Geophysics* 61: 18.
- Kolzenburg, S., Giordano, D., Thordarson, T., Höskuldsson, A., and D. B. Dingwell. 2017. "The rheological evolution of the 2014/2015 eruption at Holuhraun, central Iceland." *Bulletin of Volcanology* 79: 45.
- Kolzenburg, S., Hess, K.-U., Berlo, K., and D. B. Dingwell. 2020. "Disequilibrium Rheology and Crystallization Kinetics of Basalts and Implications for the Phlegrean Volcanic District." *Frontiers in Earth Science* 8: 187.
- Kress, V. C., and I. S. E. Carmichael. 1991. "The compressibility of silicate liquids containing Fe₂O₃ and the effect of composition temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states." *Contributions to Mineralogy and Petrology* 108 (1-2): 82-92.
- Kress, V. C., and I. S. E. Carmichael. 1991. "The compressibility of silicate liquids containing Fe₂O₃ and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states." *Contribution on Mineralogy and Petrology* 108: 82-92.
- Kress, V. C., and M. S. Ghiorso. 1993. "Multicomponent diffusion in MgO-Al₂O₃-SiO₂ and CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ melts." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57: 4453-466.
- Krieger, I. M. 1972. "Rheology of monodisperse latices." *Advances in Colloid and Interface Science* 3: 111-36. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(72\)80001-0](https://doi.org/10.1016/0001-8686(72)80001-0)
- Krieger, I. M., and T. J. Dougherty. 1959. "A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres." *Transactions of the Society of Rheology* 3: 137-52.
- Kushiro, I. 1965. "The liquidus relations in the system forsterite-CaAl₂SiO₆-silica and forsterite-nepheline-silica at high pressures." *Carnegie Institute Washington Year Book* 64: 103-9.
- Kushiro, I. 1968. "Compositions of magmas formed by partial zone melting of the Earth's upper mantle." *Journal of Geophysical Research* 73: 619-34.
- Kushiro, I. 1973. "Origin of some magmas in oceanic and circum-oceanic regions." *Tectonophysics* 17: 211-22.
- Kushiro, I. 1975. "On the nature of silicate melt and its significance in magma genesis: Regularities in the shift of liquidus boundaries involving olivine pyroxene, and silica materials." *American Journal of Science* 275: 411-31.
- Kushiro, I. 1976. "Change in viscosity and structure of melt of NaAlSi₂O₆ composition at high pressures." *Journal of Geophysical Research* 81: 6347-350.
- Kushiro, I. 1980. "Viscosity, density, and structure of silicate melts at high pressures, and their petrological applications." In *Physics of Magmatic Processes*, edited by R. B. Hargraves, 93-120. Princeton: Princeton University Press.

- Kushiro, I. 1990. "Partial melting of mantle wedge and evolution of island arc crust." *Journal of Geophysical Research Solid Earth* 95: 15929-939.
- Kushiro, I. 1996. "Partial melting of a fertile mantle peridotite at high pressures: an experimental study using aggregates of diamond." In *Earth Processes: Reading the Isotopic Code*, edited by A. Basu, S. R. Hart, 109-22. Washington D.C.: Am. Geophys. Union (Geophys. Monogr. 95).
- Kushiro, I. 2001. "Partial melting experiments on peridotite and origin of mid-ocean ridge basalt." *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 29: 71-107.
- Kushiro, I. 2010. "Toward the development of 'magma-tology'." *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 38: 1-16. <<https://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-earth-080409-160239>> (2023-11-09).
- Kushiro, I., and H. S. Yoder. 1964. "Experimental studies on the basalt-eclogite transformation." *Carnegie Inst. Wash. Yearb.* 63: 108-14.
- Kushiro, I., and H. S. Yoder. 1966. "Anorthite-forsterite and anorthite-enstatite reactions and their bearing on the basalt-eclogite transformation." *Journal of Petrology* 7:337-62
- Kushiro, I., and H. S. Yoder. 1966. "Anorthite-forsterite and anorthite-enstatite reactions and their bearing on the basalt-eclogite transformation." *Journal of Petrology* 7: 337-62.
- Kushiro, I., and K. Hirose. 1992. "Experimental determination of composition of melt formed by equilibrium partial melting of peridotite at high pressures using aggregates of diamond grains." *Proceedings of the Japan Academy Series B* 68: 63-8.
- Kushiro, I., Syono, Y., and S. Akimoto. 1968. "Melting of a peridotite nodule at high pressures and high water." *Journal of Geophysical Research* 73 (18): 6023-29.
- Larkin, P. 2011. *Infrared and Raman spectroscopy. Principles and spectral interpretation*. Amsterdam: Elsevier.
- Lee, C. T. A., Luffi, P., Le Roux, V., Dasgupta, R., Albarède, F., and W. P. Leeman. 2010. "The redox state of arc mantle using Zn/Fe systematics." *Nature* 468: 681-85.
- Lee, C.-T. A., Leeman, W. P., Canil, D., Zheng-Xue, A., and A. Li. 2005. "Similar V/Sc Systematics in MORB and Arc Basalts: Implications for the Oxygen Fugacities of their Mantle Source Regions." *Journal of Petrology* 46: 2313-336.
- Lee, C.-T. A., Luffi, P., Chin, E. J., Bouchet, R., Dasgupta, R., Morton, D. M., Le Roux, V., Yin, Q., and D. Jin. 2012. "Copper systematics in arc magmas and implications for crust-mantle differentiation." *Science* 336: 64-8.
- Lee, S. K., and J. E. Stebbins. 1999. "The degree of aluminum avoidance in aluminum silicate glasses." *American Mineralogist* 84: 937-45.
- Lee, S. K., and J. F. Stebbins. 2003. "The distribution of sodium ions in aluminosilicate glasses: A high-field Na-23 MAS and 3QMAS NMR study." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67: 1699-710.
- Lejeune, A. M., and P. Richet. 1995. "Rheology of crystal-bearing silicate melts: an experimental study at high viscosities." *Journal of Geophysical Research* 100: 4215-229.
- Leshner, C. E., Spera, F. J. 2015. "Thermodynamic and Transport Properties of Silicate Melts and Magma." In *The Encyclopedia of Volcanoes*, edited by H. Sigurdsson, B. Houghton, H. Rymer, J. Stix, and S. McNutt, 113-41. Amsterdam: Editor in Chief H. Sigurdsson.
- Lierenfeld, M. B., Zajacz, Z., Bachmann, O., and P. Ulmer. 2018. "Sulfur diffusion in dacitic melt at various oxidation states: Implications for volcanic degassing." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 226: 50-68.
- Liu, Y., Behrens, H., and X. Zhang. 2004. "The speciation of dissolved H₂O in dacitic melt." *American Mineralogist* 89: 277-84.
- Liu, Z., Pandelaers, L., Blanpain, B., and M. Guo. 2017. "Viscosity of Heterogeneous Silicate Melts: Assessment of the Measured Data and Modeling." *ISIJ International* 57: 1895-901.
- Liu, Z., Park, J., and S. Karato. 2016. "Seismological detection of low velocity anomalies surrounding the mantle transition zone in Japan subduction zone." *Geophysical Research Letters* 43: 2480-487.
- London, D., Morgan, G. B., Babb, H. A., and J. L. Loomis. 1993. "Behavior and effects of phosphorus in the system Na₂O-K₂O-Al₂O₃-SiO₂-P₂O₅-H₂O at 200 MPa (H₂O)." *Contribution on Mineralogy and Petrology* 113: 450-65.
- Lowry, R. K., Henderson, P., and J. Nolan. 1982. "Tracer diffusions of some alkali, alkaline-earth and transition element ions in a basaltic and andesitic melt, and the implications concerning melt structure." *Contribution on Mineralogy and Petrology* 80: 254-61.

- Luth, R. W., Virgo, D., Boyd, F. R., and B. J. Wood. 1990. "Ferric iron in mantle-derived garnets - Implications for thermobarometry and for the oxidation state of the mantle." *Contribution on Mineralogy and Petrology* 104: 56-72.
- Mader, H. M., Llewellyn, E. W., and S. P. Mueller. 2013. "The rheology of two-phase magmas: A review and analysis." *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 257: 135-58.
- Magaritz, M., and A. W. Hofmann. 1978. "Diffusion of Sr, Ba and Na in obsidian." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42: 595-605.
- Malfait, W. J., Sanchez-Valle, C., Ardia, P., Medard E., and P. Lerch. 2011. "Amorphous Materials: Properties, Structure, and Durability: Compositional dependent compressibility of dissolved water in silicate glasses." *American Mineralogist* 96 (8-9): 1402-409.
- Malfait, W. J., Seifert, R., Petitgirard S., Mezouar, M., and C. Sanchez-Valle. 2014. "The density of andesitic melts and the compressibility of dissolved water in silicate melts at crustal and upper mantle conditions." *Earth and Planetary Science Letters* 393: 31-8.
- Mallock, A. 1896. "Determination of the viscosity of water, Proc. R. Soc. London, 1888; Experiments on fluid viscosity." *Philosophical Transactions of the Royal Society of London...*
- Manley, R. St J., and S. G. Mason. 1955. "Particle motions in sheared suspensions. 3. Further observations on collisions of spheres." *Canadian Journal of Chemistry* 33: 763-73.
- Manning, D. A. C. 1981. "The effect of fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 kb." *Contribution on Mineralogy and Petrology* 76: 206-15.
- Maron, S. H., Pierce, P. E. 1956. "Application of Ree-Eyring generalized flow theory to suspensions of spherical particles." *Journal of Colloid Science* 11: 80-95.
- Marschallinger, R. 2001. "Three-dimensional reconstruction and visualization of geological materials with IDL - examples and source code." *Computers & Geosciences* 27: 419-26.
- Marsh, B. D. 1981. "On the crystallinity, probably occurrence, and rheology of lava and magma." *Contributions to Mineralogy and Petrology* 78: 85-98.
- Marsh, B. D. 1988a. "Crystal capture, sorting, and retention in convecting magma." *Geological Society of America Bulletin* 100: 1720-737.
- Marsh, B. D. 1988b. "Crystal size distribution (CSD) in rocks and the kinetics and dynamics of crystallization I. Theory." *Contributions to Mineralogy and Petrology* 99: 277-91.
- Martel, C., Pichavant, M., Holtz, F., Scaillet, B., Bourdier, J. L., and H. Traineau. 1999. "Effects of fO₂ and H₂O on andesite phase relations between 2 and 4 kbar." *Journal of Geophysical Research-Sol. Ea.* 104: 29453-470.
- Matsukage, K. N., Jing, Z., and S. Karato. 2005. "Density of hydrous silicate melt at the conditions of earth's deep upper mantle." *Nature* 438: 488-91.
- Mavrogenes, J. A., and H. S. C. O'Neill. 1999. "The relative effects of pressure, temperature and oxygen fugacity on the solubility of sulfide in mafic magmas." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63: 1173-180,
- Maxwell, J. C. 1868. "On the dynamical theory of gases." *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 157: 49- 88.
- McCanta, M. C., Dyar, M. D., Rutherford, M. J., and J. S. Delaney. 2004. "Iron partitioning between basaltic melts and clinopyroxene as a function of oxygen fugacity." *American Mineralogist* 89: 1685-693.
- McMillan, P. E., and R. L. Remmele. 1986. "Hydroxyl sites in SiO₂ glass: A note on infrared and Raman spectra." *American Mineralogist* 71: 772-78.
- McMillan, P. F., Poe, B. T., Gillet, P., and B. Reynard. 1994. "A study of SiO₂ glass and supercooled liquid to 1950 K via high-temperature Raman spectroscopy." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58: 3653-664.
- Métrich, N., Berry, A. J., O'Neill, H. S. C., and J. Susini. 2009. "The oxidation state of sulfur in synthetic and natural glasses determined by X-ray absorption spectroscopy." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73: 2382-399. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.01.025>
- Métrich, N., Susini, J., Foy, E., Farges, F., Massare, D., Sylla, L., et al. 2006. "Redox state of iron in peralkaline rhyolitic glass/melt: X-ray absorption micro-spectroscopy experiments at high temperature." *Chemical Geology* 231 (4): 350-63.
- Mezner, T. G. 2014⁴. *The Rheology Handbook*. Hannover: Vincentz Network.
- Misiti, V., e A. Iarocci. 2008. *Strumentazioni nel campo della petrologia sperimentale*. Roma: INGV (Quaderni di geofisica 59).

- Mitchell, R. H. 1991. "Coexisting glasses occurring as inclusions in leucite from lamproites: Examples of silicate liquid immiscibility in ultrapotassic magmas." *Mineralogical Magazine* 55: 197-202.
- Moitra, P., and H. M. Gonnermann. 2015. "Effects of crystal shape- and size-modality on magma rheology." *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 16: 1-26.
- Moore, G., and I. S. E. Carmichael. 1998. "The hydrous phase equilibria (to 3 kbar. of an andesite and basaltic andesite from western Mexico: Constraints on water content and conditions of phenocryst growth." *Contribution on Mineralogy and Petrology* 130: 304-19.
- Moore, G., Richter, K., and I. S. E. Carmichael. 1995. "The effect of dissolved water on the oxidation state of iron in natural silicate liquids." *Contribution on Mineralogy and Petrology* 120: 170-79.
- Moore, P. B., and S. J. Louisnathan. 1969. "The crystal structure of fresnoite, $Ba_2(TiO)Si_2O_7$." *Z. Kristall.* 130: 438-48.
- Moran, G., and R. F. Howe. 2000. "Nuclear Magnetic Resonance of Geological Materials and Glasses." In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, edited by R. A. Meyers, 12107-157. Chichester: John Wiley & Sons Ltd.
- Morey, G. W. 1918. Riferimento riportato in Alan D. Edgar *Experimental Petrology - basic principles and techniques*. Oxford: Clarendon Press, 1973.
- Morey, G. W., and Fenner C. N. 1917. "The ternary system $H_2O-K_2SiO_3-SiO_2$." *Journal of the American Chemical Society* 39: 1173.
- Moynihan, C. T., Easteal, A. J., DeBolt, M. A., and Tucker, J. 1976. "Dependence of the fictive temperature of glass on cooling rate." *Journal of the American Ceramic Society* 59: 12-6.
- Muan, A. 1958. "Phase equilibria at high temperatures in oxide systems involving changes in oxidation states." *American Journal of Science* 256: 171-207.
- Muan, A., and E. F. Osborn. 1956. "Phase Equilibria at Liquidus Temperatures in the System $MgO-FeO-Fe_2O_3-SiO_2$." *Journal of the American Ceramic Society* 39: 121-40.
- Mueller, S., Llewellyn, E. W., and H. M. Mader. 2010. "The rheology of suspensions of solid particles." *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A* 466: 1201-228.
- Mungall, J. E., Dingwell, D. B., and M. Chaussidon. 1999. "Chemical diffusivities of 18 trace elements in granitoid melts." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63: 2599-610.
- Murdoch, J. B., Stebbins, J. E., and I. S. E. Carmichael. 1985. "High-resolution $^{298}iNMR$ study of silicate and aluminosilicate glasses: The effect of network-modifying cations." *American Mineralogist* 70: 332-43.
- Murri M., Domeneghetti, M. C., Fioretti, A., Nestola, F., Vetere, F., Perugini, D., Pisello, A., and M. Faccenda. 2019. "Cooling history and emplacement of a pyroxenitic lava as proxy for understanding Martian lava flows." *Scientific Report* 9: 17051.
- Mysen B. O., and G. D. Cody. 2004. "Solubility and solution mechanism of H_2O in alkali silicate melts and glasses at high pressure and temperature." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68: 5113-126.
- Mysen, B. O. 1976. "The role of volatiles in silicate melts: Solubility of carbon dioxide and water in feldspar, pyroxene, and feldspathoid melts to 30 kb and 1625 degrees C." *American Journal of Science* 276 (8): 969-96.
- Mysen, B. O. 2006a. "The structural behavior of ferric and ferrous iron in aluminosilicate glass near meta-aluminosilicate joins." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (9): 2337-353.
- Mysen, B. O. 2006b. "Redox equilibria of iron and silicate melt structure: Implications for olivine/melt element partitioning." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70: 3121-138. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.03.014>
- Mysen, B. O. 2007. "The solution behavior of H_2O in peralkaline aluminosilicate melts at high pressure with implications for properties of hydrous melts." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71: 1820-834.
- Mysen, B. O. 2013. "Effects of fluid and melt density and structure on high-pressure and high-temperature experimental studies of hydrogen isotope partitioning between coexisting melt and aqueous fluid." *American Mineralogist* 98: 1754-764.
- Mysen, B. O., and D. Virgo. 1978. "Influence of pressure, temperature, and bulk composition on melt structures in the system $NaAl-Si_2O_6-NaFe_3+Si_2O_6$." *American Journal of Science* 278: 1307-322.
- Mysen, B. O., and D. Virgo. 1986a. "Volatiles in silicate melts at high pressure and temperature. 1,

- Interaction between OH groups and Si⁴⁺, Al³⁺, Ca²⁺, Na⁺ and H⁺." *Chemical Geology* 57: 303-31.
- Mysen, B. O., and P. Richet. 2005. *Silicate Glasses and Melts Properties and Structures*. Amsterdam: Elsevier (Developments in Geochemistry 10).
- Mysen, B. O., and P. Richet. 2019². *Silicate Glasses and Melts*. Amsterdam: Elsevier.
- Mysen, B. O., and Virgo D. 1986b. "Volatiles in silicate melts at high pressure and temperature. 2, Water in melts along the join NaAlO₂-SiO₂ and a comparison of solubility mechanisms of water and fluorine." *Chemical Geology* 57: 333-58.
- Namur, O., Collinet, M., Charlier, B., Grove, T. L., Holtz, F., and C. McCammon. 2016. "Melting processes and mantle sources of lavas on Mercury." *Earth and Planetary Science Letters* 439: 117-28.
- Narayanaswamy, O. S. 1971. "A model of structural relaxation in glass." *Journal of the American Ceramic Society* 54: 491-98.
- Narayanaswamy, O. S. 1988. "Thermorheological simplicity in the glass transition." *Journal of the American Ceramic Society* 71: 900-4.
- Nernst, W. 1888. "Zur Kinetik der in Lösung befindlicher Ktirper. Erste Abhandlung, Theorie der Diffusion." *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 2: 613-37.
- Neuvville, D. R., and P. Richet. 1991. "Viscosity and mixing in molten (Ca, Mg) pyroxenes and garnets." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55: 1011-19.
- Newman, S., and J. B. Lowenstern. 2002. "Volatile-Calc: a silicate melt-H₂O-CO₂ solution model written in Visual Basic for excel." *Computational Geosciences* 28: 597-604.
- Newton I. 1967. *Philosophiae naturalis principia mathematica*. New York
- Ni, H., and Y. Zhang. 2008. "H₂O diffusion models in rhyolitic melt with new high pressure data." *Chemical Geology* 250: 68-78.
- Ni, H., Hui, H., and G. Steinle-Neumann. 2015. "Transport properties of silicate melts." *Reviews of Geophysics* 53: 715-44.
- Nicholls, I. A., and A. E. Ringwood. 1972. "Production of silica-saturated tholeiitic magmas in island arcs." *Earth and Planetary Science Letters* 17: 243-46.
- Nowak, M., and H. Behrens. 1995. "The speciation of water in haplogranitic glasses and melts determined by in-situ near infrared spectroscopy." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59: 3445-450.
- Nowak, M., and H. Behrens. 1997. "An experimental investigation on diffusion of water in haplogranitic melts." *Contribution on Mineralogy and Petrology* 126, 365-376.
- Nowak, M., and H. Behrens. 2001. "Water in rhyolitic magmas: getting a grip on a slippery problem." *Earth and Planetary Science Letters* 184: 515-22.
- O'Hara M. J. 1968. "The bearing of phase equilibria studies in synthetic and natural systems on the origin and evolution of basic and ultrabasic rocks." *Earth-Science Reviews* 4: 69-133.
- O'Hara, M. J. 1965. "Primary magmas and the origin of basalt." *Scottish Journal of Geology* 1: 19-40.
- Ochs III, F. A., and R. A. Lange. 1999. "The density of hydrous magmatic liquids." *Science* 283: 1314-317.
- Ohtani, E., and M. Maeda. 2001. "Density of basaltic melt at high pressure and stability of the melt at the base of the lower mantle." *Earth and Planetary Science Letters* 193: 69-75.
- Okumura, S., and S. Nakashima. 2004. "Water diffusivity in rhyolitic glasses as determined by in situ IR spectrometry." *Physics and Chemistry of Minerals* 31: 183-89.
- Osborn, E. F. 1959. "Role of oxygen pressure in the crystallization and differentiation of basaltic magma." *American Journal of Science* 257: 609-47.
- Ottoneo, G., and P. Richet. 2014. "The solvation radius of silicate melts based on the solubility of noble gases and scaled particle theory." *Journal of Chemical Physics*: 140044506.
- Ottoneo, G., Richet, P., and P. Papale. 2018. "Bulk solubility and speciation of H₂O in silicate melts." *Chemical Geology* 479: 176-87.
- Oxburgh, E. R. 1990. "Some thermal aspects of granulite history." In *Granulites and Crustal Evolution*, edited by D. Vielzeuf, and Ph. Vidal, 569-80. Dordrecht: Kluwer.
- Pabst, W., Gregorova, E., and C. Berthold. 2006. "Particle shape and suspension rheology of short-fiber systems." *Journal of the European Ceramic Society* 26: 149-60.
- Paige, D. A., Wood, S. E., and A. R. Vasavada. 1992. "The thermal stability of water ice at the poles of Mercury." *Science* 258 (50829): 643-46.
- Palin, M. R., Santosh, M., Cao, W., Li, S. S., Hernández-Urbe, D., and A. Parsons. 2017. "Secular

- change and the onset of plate tectonics on Earth.” *Earth Science Reviews* 207: 103172.
- Palot, M., Jacobsen, S., Townsend, J., Nestola, F., Marquardt, K., Miyajima, N., Harris, J., Stachel, T., McCammon, C., and D. Pearson. 2016. “Evidence for H₂O-bearing fluids in the lower mantle from diamond inclusion.” *Lithos* 265: 237-43.
- Papale, P., Moretti, R., and D. Barbato. 2006. “The compositional dependence of the saturation surface of H₂O + CO₂ fluids in silicate melts.” *Chemical Geology* 229: 78-95.
- Papale, P., Moretti, R., and D. Barbato. 2006. “The compositional dependence of the saturation surface of H₂O + CO₂ fluids in silicate melts.” *Chemical Geology* 229: 78-95.
- Parfitt, E. A., and L. Wilson. 2008. *Fundamental of physical volcanology*. Oxford (UK): Blackwell publishing Ltd.
- Pauling, L. 1929. “The principles determining the structure of complex ionic crystals.” *Journal of the American Chemical Society* 51: 1010-26.
- Pauling, L. 1960. *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca (NY): Cornell University Press.
- Pearson, D., Brenker, F., Nestola, F., McNeill, J., Nasdala, L., Hutchison, M., Matveev, S., Mather, K., Silversmit, G., and S. Schmitz. 2014. “Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond.” *Nature* 507: 221-24.
- Peccerillo, A. 2003. *Elementi di Petrografia ignea e metamorfica*. Perugia: Morlacchi Editore.
- Petford, N. 2003. “Rheology of granitic magmas during ascent and emplacement.” *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 31: 399-427.
- Petrelli, M., El Omari, K., Spina, L., Le Guer, Y., La Spina, G., Perugini, D. 2018. “Timescales of water accumulation in magmas and implications for short warning times of explosive eruptions.” *Nature Communications* 9: 770.
- Philpotts, A. R., and J. J. Ague. 2022. *Principles of Igneous and Metamorphic Petrology*. New York: Cambridge University Press.
- Pichavant, M., Herrera, J. V., Boulmier, S., Brigueu, L., Joron, J. L., Juteau, L. M., Michard, A., Sheppard, S. M. E., Treuil, M., and M. Vemet. 1987. “The Macusani glasses, SE Peru: Evidence of chemical fractionation of peraluminous magmas.” In *Magmatic Processes: Physicochemical Principles*, edited by B. O. Mysen, 359-74. University Park (PA): Geochemical Society.
- Pichavant, M., Martel, C., Bourdier, J., and B. Scaillet. 2002. “Physical conditions, structure, and dynamics of a zoned magma chamber: Mount Pelée (Martinique, Lesser Antilles Arc).” *Journal of Geophysical Research* 107: 2093.
- Pichavant, M., Scaillet, B., Pommier, A., Iacono-Marziano, G., and R. Cioni. 2014. “Nature and Evolution of Primitive Vesuvius Magmas: an Experimental Study.” *Journal of Petrology* 55: 2281-310.
- Pinkerton, H., and R. J. Stevenson. 1992. “Methods of determining the rheological properties of magmas at sub liquidus temperatures.” *Journal of volcanology and geothermal research* 53: 47-66.
- Pisello, A., Corezzi, S., Behrens, H., Comez, L., Iezzi, G., Vetere, F., and D. Perugini. in press. “Brillouin spectroscopy on natural silicate glasses: a new tool for earth and planetary sciences.”
- Pisello, A., Ferrari, M., De Angelis, S., Vetere, F., Porreca, M., Stefani, S., and D. Perugini. 2022. “Reflectance of silicate glasses in the mid-infrared region (MIR): implications for planetary research.” *Icarus* 388: 115222.
- Poli, S., and M. W. Schmidt. 1995. “H₂O transport and release in subduction zones: experimental constraints on basaltic and andesitic systems.” *Journal of Geophysical Research* 100: 22299e22314.
- Poli, S., and M. W. Schmidt. 2002. “Petrology of subducted slabs.” *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 30: 207e235.
- Presnall, D. C., Dixon, J. R., O’Donnell, T. H., and S. A. Dixon. 1979. “Generation of mid-ocean ridge tholeiites.” *Journal of Petrology* 20: 3-35.
- Randolph, A. D., and M. A. Larson. 1971. *Theory of Particulate Processes*. New York: Academic Press.
- Reed, S. J. B. 1996. *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*. Cambridge (New York): Cambridge University Press.
- Reid, A. M., Ridley, W. I., Donaldson, C., and R. W. Brown. 1973. “Glass compositions in the orange and gray soils from Shorty Crater, Apollo 17.” *EOS* 54: 607-9.
- Reuss, A. 1929. “Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle.” *Journal of Applied Mathematics and Mechanics* 9: 49-58.
- Richet, P. 1984. “Viscosity and configurational entropy of silicate melts.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48: 471-83.

- Richet, P., and Y. Bottinga. 1995. "Rheology and configurational entropy of silicate melts." In *Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts*, edited by J. F. Stebbins, P. F. McMillan, and D. B. Dingwell. 67-94. Washington, D.C.: Mineralogical society of America (Review in *Mineralogy* 32).
- Ringwood, A. E. 1974. "The petrological evolution of island arc systems." *Journal of Geology Society* 130: 183-204.
- Roscoe, R. 1952. "The viscosity of suspensions of rigid spheres." *British Journal of Applied Physics* 3: 267-69.
- Roselieb, K., and A. Jambon. 2002. "Tracer diffusion of Mg, Ca, Sr, and Ba in Na-aluminosilicate melts." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66: 109-23.
- Roselieb, K., Rammensee, W., Buttner, H., and M. Rosenhauer. 1992. "Solubility and diffusion of noble gases in vitreous albite." *Chemical Geology* 96: 241-66.
- Roselieb, K., W., Rammensee H. Buttner, and M. Rosenhauer. 1995. "Diffusion of noble gases in melts of the system SiO₂-NaAlSi₂O₆." *Chemical Geology* 120: 1-13.
- Rossano, S., Behrens, H., and M. Wilke. 2007. "Advanced analyses of ⁵⁷Fe Mössbauer data of aluminosilicate glasses." *Physics and Chemistry of Minerals* 35 (2): 77-93.
- Rubin, A. E., and C. Ma. 2021. *Meteorite Mineralogy*. Cambridge (U.K.): Cambridge University Press.
- Rutgers, I. R. 1962a. "Relative viscosity of suspensions of rigid spheres in Newtonian liquids." *Rheologica Acta* 2: 202-10.
- Rutgers, I. R. 1962b. "Relative viscosity and concentration." *Rheologica Acta* 2: 305-48.
- Ryerson, F. J., Weed, H. C., and A. J. Piwinski. 1988. "Rheology of subliquidus magmas 1. Picritic compositions." *Journal of Geophysical Research* 93: 3421-436.
- Sakamaki, T., Ohtani, E., Urakawa, S., Suzuki, A., and Y. Katayama. 2010b. "Density of dry peridotite magma at high pressure using an X-ray absorption method." *American Mineralogist* 95 (1): 144-47.
- Sakamaki, T., Ohtani, E., Urakawa, S., Suzuki, A., Katayama, Y., and D. Zhao. 2010a. "Density of high-Ti basalt magma at high pressure and origin of heterogeneities in the lunar mantle." *Earth and Planetary Science Letters* 299 (3-4): 285-89.
- Sakamaki, T., Suzuki, A., and E. Ohtani. 2006. "Stability of hydrous melt at the base of the earth's upper mantle." *Nature* 439: 192-94.
- Sakamaki, T., Suzuki, A., Ohtani, E., Terasaki, H., Urakawa, S., Katayama, Y., Funakoshi, K.-i., Wang, Y., Hernlund, J. W., and M. D. Ballmer. 2013. "Ponded melt at the boundary between the lithosphere and asthenosphere." *Nature Geoscience* 6 (12): 1041-44.
- Sato, H. 2005. "Viscosity measurement of subliquidus magmas: 1707 basalt of Fuji volcano." *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences* 100: 133-42.
- Scaillet, B., and B. W. Evans. 1999. "The 15 June 1991 eruption of Mount Pinatubo. I. Phase equilibria and pre-eruption P-T-f O₂-f H₂O conditions of the dacite magma." *Journal of Petrology* 40: 381-411.
- Scaillet, B., and M. Pichavant. 2004. "Role of fO₂ on fluid saturation in oceanic basalt." *Nature* 430: 524. <https://doi.org/10.1038/nature02814>
- Scaillet, B., and R. Macdonald. 2006. "Experimental and Thermodynamic Constraints on the Sulphur Yield of Peralkaline and Meta-luminous Silicic Flood Eruptions." *Journal of Petrology* 47: 1413-437. <https://doi.org/10.1093/petrology/egl016>
- Scaillet, B., Pichavant, M., Roux, J., Humbert, G., and A. Lefevr. 1992. "Improvements of the Shaw membrane technique for measurement and control of fH₂ at high temperatures and pressures." *American Mineralogist* 77: 647-55.
- Scannell, G., Barra, S., and L. Huang. 2016. "Structure and properties of Na₂O-TiO₂-SiO₂ glasses: Role of Na and Ti on modifying the silica network." *Journal of Non-Crystalline Solids* 448: 52-61.
- Scarponi, F. et al. 2017. "High-performance versatile setup for simultaneous Brillouin-Raman microspectroscopy." *Physical Review X* 7 (3): 031015.
- Scherer, G. W. 1986. *Relaxation in glass and composites*. New York: Wiley.
- Schmandt, B., Jacobsen, S. D., Becker, T. W., Liu, Z., and K. G. Duerker. 2014. "Dehydration melting at the top of the lower mantle." *Science* 344: 1265-268.
- Schmidt, B. C., Holtz, F., Scaillet, B., and M. Pichavant. 1997. "The influence of H₂O-H₂ fluids and redox conditions on melting temperatures in the haplogranite system." *Contribution on Mineralogy and Petrology* 126: 386-400.

- Schmidt, B. C., Scaillet, B., and F. Holtz. 1995. "Accurate control of fH₂ in cold-seal pressure vessels with the Shaw membrane technique." *European Journal of Mineralogy* 7: 893-903.
- Schmidt, B. C., Zotov, N., and R. Dupree. 2004. "Structural implications of water and boron dissolution in albite glass." *Journal of Non-Crystalline Solids* 337: 207-19.
- Schmidt, M. W., and S. Poli. 1998. "Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation." *Earth and Planetary Science Letters* 163: 361-79.
- Scholze, H. 1956. "Der Einbau des Wassers in Gläsern." In *4th International Congress on Glass - Paris 1956*, 424-29. Parigi.
- Scholze, H. 1960. "Über die quantitative IR-Spektroskopische Wasser-Bestimmung in Silicaten." *Fortschritte der Mineralogie* 38: 122-23.
- Scholze, H. 1991. *Glass. Nature, Structure, and Properties*. Berlin: Springer.
- Schramm, C. M., DeJong, B. H. W. S., and V. E. Parziale. 1984. "Magic angle spinning NMR study of local silicon environments in amorphous and crystalline lithium silicates." *Journal of the American Chemical Society* 106: 4396-402.
- Schultze, F., Behrens, H., and W. Hurkuck. 1999. "Determination of the influence of pressure and dissolved water on the viscosity of highly viscous melts: Application of a new parallel-plate viscometer." *American Mineralogist* 84: 1512-20.
- Searle, G. F. C. 1912. "A simple viscometer for very viscous liquids." *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*.
- Sears, D. W. G. 2005. *The origin of chondrules and chondrites*. Cambridge-New York-Melbourne: Cambridge University Press.
- Sehlke, A., and A. G. Whittington. 2015. "Rheology of lava flows on Mercury: An analog experimental study: MERCURY LAVA RHEOLOGY." *Journal of Geophysical Research Planets* 120: 1924-955.
- Sehlke, A., and A. G. Whittington. 2016. "The viscosity of planetary tholeiitic melts: a configurational entropy model." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 191: 277-79.
- Sehlke, A., and A. G. Whittington. 2020. "Rheology of a KREEP analog magma: Experimental results applied to dike ascent through the lunar crust Planetary and Space." *Science* 187: 104941.
- Sehlke, A., Whittington, A. G., and A. M. Hofmeister. 2017. "Rheology and thermal Budget of lunar basalts: an experimental study and its implications for sinuous rille formation on the Moon. Abstract NESF2017-007." Presented at the NASA Exploration Science Forum, Moffett Field CA.
- Sehlke, A., Whittington, A., Robert, B., Harris, A., Gurioli, L., and E. Médard. 2014. "Pahoehoe to 'a'a transition of Hawaiian lavas: an experimental study." *Bulletin of Volcanology* 76: 1-20.
- Seifert, R., Malfait, W., Petitgirard, S., and C. Sanchez-Valle. 2013. "Density of phonolitic magmas and time scales of crystal fractionation in magma chambers." *Earth and Planetary Science Letters* 381: 12-20.
- Shapiro, A. P., and R. F. Probst. 1992. "Random packings of spheres and fluidity limits of monodisperse and bidisperse suspensions." *Physical review letters* 68: 1422.
- Shaw, H. R. 1963. "Hydrogen-Water Vapor Mixtures: Control of Hydrothermal Atmospheres by Hydrogen Osmosis." *Science* 139: 1220-222. <https://doi.org/10.1126/science.139.3560.1220>
- Shaw, H. R. 1965. "Comments on viscosity, crystal settling and convection in granitic magmas." *American Journal of Science* 263: 120-52.
- Shaw, H. R. 1969. "Rheology of basalt in the melting range." *Journal of Petrology* 10: 510-35.
- Shaw, H. R. 1972. "Viscosities of magmatic silicate liquids: An empirical method of prediction." *American Journal of Science* 272: 870-93.
- Shaw, H. R., and D. A. Swanson. 1970. "Eruption and flow rates of flood basalts." In *Proceedings, 2nd Columbia River Basalts Symposium*, edited by E. H. Gilmour, and D. Stradling, 271-99. Cheney (WA): Eastern Washington State College Press.
- Shea, T., and J. E. Hammer. 2013. "Oxidation in CSPV experiments involving H₂O-bearing mafic magmas: Quantification and mitigation." *American Mineralogist* 98: 1285-296. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4253>, 2013.
- Shen, A. H., and H. Keppler. 1997. "Direct observation of complete miscibility the albite-H₂O system." *Nature* 385: 710-12.
- Shen, A., and H. Keppler. 1995. "Temperature-dependence of water speciation in silicate melts: In-situ FTIR spectroscopy to 10 kbars and 1000~." *EOS* 76: 647.
- Shimizu, N., and I. Kushiro. 1984. "Diffusivity of oxygen in jadeite and diopside melts at high pressures." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48: 1295-303.

- Shimizu, N., and I. Kushiro. 1991. "The mobility of Mg, Ca, and Si in diopside-jadeite liquids at high pressures." In *Physical Chemistry of Magmas*, edited by L. L. Perchuk, and I. Kushiro, 192. New York: Springer.
- Shishkina, T. A., Botcharnikov, R. E., Holtz, F., Almeev, R. R., and M. V. Portnyagin. 2010. "Solubility of H₂O- and CO₂- bearing fluids in tholeiitic basalts at pressures up to 500 MPa." *Chemical Geology* 277 (1): 115-25.
- Silver, L., and E. Stolper. 1985. "A thermodynamic model for hydrous silicate melts." *Journal of Geology* 93: 161-78.
- Silver, L., Ihinger, P. D., and E. Stolper. 1990. "The influence of bulk composition on the speciation of water in silicate glasses." *Contribution on Mineralogy and Petrology* 104: 142-62.
- Sisson, T. W., and T. L. Grove. 1993. "Experimental investigations of the role of H₂O in calc-alkaline differentiation and subduction zone magmatism." *Contribution on Mineralogy and Petrology* 113: 143-66.
- Sisson, T. W., Ratajeski, A. K., Hankins, A. W. B., and A. F. Glazner. 2005. "Voluminous granitic magmas from common basaltic sources." *Contributions to Mineralogy and Petrology* 148: 635-61.
- Smyth, J. R., and D. L. Bish. 1988. *Crystal Structures and Cation Sites of the Rock-Forming Minerals*. London and Boston: Unwin-Hyman Ltd.
- Snyder, D. A., and I. S. E. Carmichael. 1992. "Olivine-liquid equilibria and the chemical activities of FeO, NiO, Fe₂O₃, and MgO in natural basic melts." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56: 303-18.
- Snyder, D., Carmichael, I. S. E., and R. A. Wiebe. 1993. "Experimental study of liquid evolution in an Fe-rich, layered mafic intrusion: constraints of Fe-Ti oxide precipitation on the T-fO₂ and T- ρ {variant} paths of tholeiitic magmas." *Contribution on Mineralogy and Petrology* 113: 73-86.
- Soller, D. R., Ray, R. D., and R. D. Brown. 1982. "A new global crustal thickness map." *Tectonics* 1(2): 125-49.
- Sonder, I., Zimanowsky, B., and R. Buttner. 2006. "Non-Newtonian viscosity of basaltic magma." *Geophysical Research Letters* 33: L02303.
- Sowerby, J. R., and H. Keppler. 1999. "Water speciation in rhyolitic melt determined by in-situ infrared spectroscopy." *American Mineralogist* 84: 1843-849.
- Sowerby, J. R., and H. Keppler. 2002. "The effect of fluorine, boron and excess sodium on the critical curve in the albite-H₂O system." *Contribution on Mineralogy and Petrology* 143: 32-7.
- Spallanzani, L. 1792-1797. *Viaggi alle Due Sicilie e in alcune parti dell'Appennino*. Pavia: Stamperia di B. Comini, (eng. ed. *Travels in the Two Sicilies and Some Parts of the Appenines*, London: J. Rob-inson, 1797).
- Spina, L., Cimarelli, C., Scheu, B., Di Genova, D., and D. B. Dingwell. 2016. "On the slow decompressive response of volatile-and crystal-bearing magmas: An analogue experimental investigation." *Earth and Planetary Science Letters* 433: 44-53.
- Stickel, J. J., and R. L. Powell. 2005. "Fluid mechanics and rheology of dense suspensions." *Annual Review of Fluid Mechanics* 37: 129-49.
- Stolper, E. M. 1980. "A phase diagram for mid-ocean ridge basalts: preliminary results and implications for petrogenesis." *Contribution on Mineralogy and Petrology* 74: 13-27.
- Stolper, E. M. 1982a. "The speciation of water in silicate melts." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46: 2609-620.
- Stolper, E. M. 1982b. "Water in silicate glasses: an infrared spectroscopic study." *Contribution on Mineralogy and Petrology* 81: 1-7.
- Stolper, E. M., and T. J. Ahrens. 1987. "On the nature of pressure induced coordination changes in silicate melts and glasses." *Geophysical Research Letter* 14 (12): 1231-33.
- Suzuki, A., and E. Ohtani. 2003. "Density of peridotite melts at high pressure." *Physics and Chemistry of Minerals* 30: 449-56.
- Tait, K. T., Sokolova, E. V., Hawthorne, F. C., and A. P. Khomyakov. 2003. "The crystal chemistry of nepheline from Monte Somma, Italy." *Canadian Mineralogist* 41: 61-70.
- Takahashi, E., and I. Kushiro. 1983. "Melting of a dry peridotite at high pressures and basalt magma genesis." *American Mineralogist* 68: 859-79.
- Takahashi, E., Shimazaki, T., Tsuzaki, Y., and H. Yoshida. 1993. "Melting study of a peridotite KLB-1 to 6.5 GPa, and the origin of basaltic magmas." *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Ser. A Phys. Eng. Sci.* 342 (1663): 105-20.
- Tamic, N., Behrens, H., and F. Holtz. 2001. "The solubility of H₂O and CO₂ in rhyolitic melts in

- equilibrium with a mixed CO₂-H₂O fluid phase." *Chemical Geology* 174 (1): 333-47.
- Tammann, G., and W. Hesse. 1926. "Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten." *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 156: 245-57.
- Tangney, E., and S. Scandolo. 2003. "A many-body interatomic potential for ionic systems: Application to MgO." *Journal of Chemical Physics* 119: 9673-685.
- Tangney, P., and S. Scandolo. 2002. "An ab initio parametrized interatomic force field for silica." *Journal of Chemical Physics* 117: 8898-9904.
- Taylor, M., and G. E. Brown. 1979a. "Structure of mineral glasses. II. The SiO₂-NaAlSiO₄ join." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43: 1467-475.
- Taylor, M., and G. E. Brown. 1979b. "Structure of mineral glasses. I. The feldspar glasses NaAlSi₃O₈, KAlSi₃O₈, CaAl₂Si₂O₈." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43: 61-77.
- Thomas, D. G. 1965. "Transport characteristics of suspension: VIII. A note on the viscosity of Newtonian suspensions of uniform spherical particles." *Journal of Colloid Science* 20: 267-77.
- Thy, P., and G. E. Lofgren. 1994. "Experimental constraints on the low-pressure evolution of transitional and mildly alkalic basalts: the effect of Fe-Ti oxide minerals and the origin of basaltic andesites." *Contribution on Mineralogy and Petrology* 116: 340-51.
- Till, C. B., Grove, T. L., and A. C. Withers. 2012. "The beginnings of hydrous mantle wedge melting." *Contribution on Mineralogy and Petrology* 163: 669-88.
- Tomozawa, M. 1993. "Alkali ionic transport in mixed alkali glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids* 152: 59-69.
- Tool, A. Q., and C. G. Eichlin. 1931. "Variations caused in the heating curves of glass by heat treatment." *Journal of the American Ceramic Society* 14: 276-308.
- Toplis, M. J., and M. R. Carroll. 1995. "An experimental study of the influence of oxygen fugacity on feldspar stability, phase relations, and mineral-melt equilibria in ferro-basaltic systems." *Journal of Petrology* 36: 1137-170.
- Toplis, M. J., Dingwell, D. B., and G. Libourel. 1994. "The effect of phosphorus on the iron redox ratio, viscosity, and density of an evolved ferro-basalt." *Contribution on Mineralogy and Petrology* 117: 293-304.
- Toplis, M. J., Mizzon, H., Monnereau, M., Forni, O., McSween, H. Y., Mittlefehldt, D. W., McCoy, T. J., Prettyman, T. H., De Sanctis, M. C., Raymond, C. A., and C. T. Russell. 2013. "Chondritic models of 4 Vesta: implications for geochemical and geophysical properties." *Meteoritics & Planetary Science* 48 (11): 2300-315.
- Tropoli, B. A., Cordonnier, B., Zappone, A., and P. Ulmer. 2015. "Effects of crystallization and bubble nucleation on the seismic properties of magmas." *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 17: 602-15.
- Troger, W. E. 1935. *Spezielle Petrographie der Eruptivgesteine*. Bonn: Verlag der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft.
- Tuttle, O. F., and N. L. Bowen. 1958. "Origin of granite in the light of experimental studies in the system NaAlSi₃O₈-KAlSi₃O₈-SiO₂-H₂O." *Memoirs - Geological Society of America* 74: 1-153.
- Uchino, T., and T. Yoko. 1998. "Structure and vibrational properties of sodium disilicate glass from ab initio molecular orbital calculations." *Journal of Physical Chemistry B* 102: 8372-378.
- Ulmer, P. 2001. "Partial melting in the mantle wedged the role of H₂O in the genesis of mantle-derived "arc-related" magmas." *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 127: 215-32.
- Underwood, E. E. 1970. *Quantitative Stereology*. Reading (MA): Addison-Wesley.
- Vaills, Y., Luspin, Y., Hauret, G., and B. Coté. 1993. "Elastic properties of sodium magnesium silica and sodium calcium silica glasses by Brillouin scattering." *Solid state communications* 87 (12): 1097-100.
- van der Molen, I., and M. S. Paterson. 1979. "Experimental deformation of partially-melted granite." *Contribution on Mineralogy and Petrology* 70: 299-318.
- Van Kan Parker, M., Sanloup, C., Sator, N., Guillot, B., Tronche, E. J., Perrillat, J.-P., Mezouar, M., Rai, N., and W. van Westrenen. 2012. "Neutral buoyancy of titanium-rich melts in the deep lunar interior." *Nature Geoscience* 5 (3): 186-89.
- van Keken, P. E., Hacker, B. R., Syracuse, E. M., and G. A. Abers. 2011. "Subduction factory: 4. Depth-dependent flux of H₂O from subducting slabs worldwide." *Journal of Geophysical Research* 116: B01401.

- Vand, V. 1948. "Viscosity of solutions and suspensions. I. Theory." *The Journal of Physical Chemistry* 52: 277-99.
- Vasavada, A. R., Paige, D. A., and S. E. Wood. 1999. "Near-surface temperatures on Mercury and the Moon and the stability of polar ice deposits." *Icarus* 141: 179-93.
- Vetere, F., and F. Holtz. 2020b. "Rheological behavior of partly crystallized silicate melts under variable shear rate." In *Dynamic Magma Evolution*, edited by F. Vetere, 208. Oxford: Wiley-Blackwell Publishing Ltd. Wiley (Geophysical Monograph Series).
- Vetere, F., Behrens, H., Botcharnikov, R., Holtz, F., and S. Fanara. 2014. "The role of alkalis in the solubility of H₂O and CO₂ in silicate melts. Implication for phonotephritic magmas." *Contribution to Mineralogy and Petrology* 167: 1-17.
- Vetere, F., Behrens, H., Holtz, F., and D. R. Neuville. 2006. "Viscosity of andesitic melts - new experimental data and a revised calculation model." *Chemical Geology* 228: 233-45.
- Vetere, F., Behrens, H., Misiti, V., Ventura, G., De Rosa, R., Holtz, F., and J. Deubener. 2007. "Viscosity of shoshonitic melt (Vulcanello Aeolian Islands, Italy) and inference on the dynamics of magma ascent." *Chemical Geology* 245: 89-102.
- Vetere, F., Behrens, H., Schuessler, J. A., Holtz, F., Misiti, V., and L. Borchers. 2008. "Viscosity of andesite melts and its implication for magma mixing prior to Unzen 1991-1995 eruption." *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 175: 208-17.
- Vetere, F., Botcharnikov, R. E., Holtz, F., Behrens, H., and R. De Rosa. 2011. "Solubility of H₂O and CO₂ in shoshonitic melts at 1250 °C and pressures from 50 to 400MPa: Implications for Campi Flegrei magmatic systems." *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 202 (3): 251-61.
- Vetere, F., Iezzi, G., Perugini, D., and F. Holtz. 2022. "Rheological Changes in Melt and Magma Induced by Deformation and Cooling Events." *CR-Geosciences* 354: 1-22.
- Vetere, F., Mazzeo, A., Perugini, D., and F. Holtz. 2020a. "Viscosity behaviour of silicate melts during cooling under variable shear rates." *Journal of Non-Crystalline Solids* 533: 119902.
- Vetere, F., Murri, M., Alvaro, M., Domeneghetti, M. C., Rossi, S., Pisello, A., Holtz, F., and D. Perugini. 2019. "Viscosity of Pyroxenite Melt and its Evolution during Cooling: an experimental approach." *JGR-Planets* 124: 1-19.
- Vetere, F., Rossi, S., Namur, O., Perugini, D., Morgavi, D., Misiti, V., Mancinelli, P., Petrelli, M., and C. Pauselli. 2017. "Experimental constraints on the rheology, eruption and emplacement dynamics of lavas from Mercury Northern Volcanic Plains." *Journal of Geophysical Research: Planets* 122: 1-17.
- Vigneresse, J. L., and B. Tikoff 1999. "Strain partitioning during partial melting and crystallising felsic magmas." *Tectonophysics* 312: 117-32.
- Virgo, D., and B. O. Mysen. 1985. "The structural state of iron in oxidized vs. reduced glasses at 1 atm: A ⁵⁷Fe Mossbauer study." *Physics and Chemistry of Minerals* 12: 65-76.
- Visser, W., and A. F. Koster Van Groos. 1979. "Effects of P₂O₅ and TiO₂ on liquid-liquid equilibria in the system K₂O-FeO-Al₂O₃-SiO₂." *American Journal of Science* 279: 970-83.
- Vogel, D. H. 1921. "Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten." *Physikalische Zeitschrift* 22: 645-46.
- Voigt, W. 1928. *Lehrbuch der Kristallphysik*. Leipzig: Teubner Verlag.
- Vona, A., and C. Romano. 2013. "The effects of under-cooling and deformation rates on the crystallization kinetics of Stromboli and Etna basalts." *Contributions to Mineralogy and Petrology* 166 (2): 491-509.
- Vona, A., Romano, C., Dingwell, D. B., and D. Giordano. 2011. "The rheology of crystal-bearing basaltic magmas from Stromboli and Etna." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75 (11): 3214-236.
- Vuilleumier, R., Seitsonen, A., Sator, N., and B. Guillot. 2015. "Carbon dioxide in silicate melts at upper mantle conditions: Insights from atomistic simulations." *Chemical Geology* 418: 77-88.
- Wadhwa, M. 2008. "Redox conditions on small bodies, the Moon and Mars." *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 68 (1): 493-510.
- Waft, H. S. 1975. "Pressure-induced coordination changes in magmatic liquids." *Geophysical Research Letters* 2: 193-96.
- Waft, H. S. 1977. "The structural role of ferric iron in silicate melts." *Canadian Mineralogist* 15: 198-99.
- Walker, D., Shibata, T., and S. E. DeLong. 1979. "Abyssal tholeiites from the Oceanographer Fracture Zone, II. Phase equilibria and mixing." *Contribution to Mineralogy and Petrology* 70: 111-25.

- Wallace, P. 2005. "Volatiles in subduction zone magmas: concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data." *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 140: 217-40.
- Walshaw, R. 2018. "Electron probe microanalysis (EPMA) in the Earth Sciences." In *Book of Tutorials and Abstracts. Microbeam Analysis in the Earth Sciences*. 13th EMAS Regional Workshop (04-07 Sep 2018), 77-92. University of Bristol: European Microbeam Analysis Society.
- Wang, Y. et al. 2014. "Atomistic insight into viscosity and density of silicate melts under pressure." *Nature Communications* 5: 3241.
- Wang, Z., Cooney, T. F., and S. K. Sharma. 1993. "High temperature structural investigation of $\text{Na}_2\text{Oe}0.5\text{Fe}203\text{e}3\text{SiO}_2$ and $\text{Na}_2\text{OeFeOe}3\text{SiO}_2$ melts and glasses." *Contribution on Mineralogy and Petrology* 115: 111-22.
- Warren, B. E., and A. G. Pincus. 1940. "Atomic considerations of immiscibility in glass systems." *Journal of the American Ceramic Society* 23: 301-4.
- Waseda, Y., and J. M. Toguri. 1978. "The structure of the molten FeO-SiO₂ system." *Metallurgical and Materials Transactions B* 9: 595-601.
- Waseda, Y., Shiraishi, Y., and J. M. Toguri. 1980. "The structure of the molten FeO-Fe₂O₃-SiO₂ system by X-ray diffraction." *Transactions of the Japan Institute of Metals and Materials* 21: 51-62.
- Watson, E. B. 1981. "Diffusion in magmas at depth in the earth: The effects of pressure and dissolved H₂O." *Earth and Planetary Science Letters* 52: 291-301.
- Waychunas, G. A., Apter, M. J., and G. E. Brown. 1983. "X-ray K-edge absorption spectra of Fe minerals and model compounds: Near-edge structure." *Physics and Chemistry of Minerals* 10: 1-9.
- Webb, S. L., and D. B. Dingwell. 1990a. "Non-Newtonian Rheology of Igneous Melts at High Stresses and Strain Rates: Experimental Results for Rhyolite, Andesite, Basalt, and Nephelinite." *Journal of Geophysical Research* 95: 15695-701.
- Webb, S. L., and D. B. Dingwell. 1990b. "The onset of non-Newtonian rheology of silicate melts." *Physics and Chemistry of Minerals* 17: 125-32.
- Wechsler, B. A., and R. B. Von Dreele. 1989. "Structure refinement of Mg₂TiO₄, MgTiO₃ and MgTi₂O₅ by time-of-flight neutron powder diffraction." *Acta Crystallographica B* 45: 542-49.
- Wedepohl, K. H. 1969. *Handbook of Geochemistry*. Heidelberg: Springer-Verlag.
- Wedepohl, K. H. 1981. "Der primäre Erdmantel (Mp. und die durch Krustenbildung verarmte Mantelzusammensetzung (Md))." *Fortschritte der Mineralogie* 59 (1): 203-5.
- Wedepohl, K. H. 1991. "Chemical composition and fractionation of the continental crust." *Geologische Rundschau* 80: 207-23.
- Weibel, E. E. 1979. *Stereological Methods, Vol. 1: Practical Methods for Biological Morphometry*. London: Academic Press.
- Weider, S. Z., Nittler, L. R., Starr, R. D., Crapster-Pregont, E. J., Peplowski, P. N., Denevi, B. W., Head, J. W., Byrne, P. K., Hauck II, S. A., Ebel, D. S., and S. C. Solomon. 2015. "Evidence for geochemical terranes on Mercury: global mapping of major elements with MESSENGER's X-ray spectrometer." *Earth and Planetary Science Letters* 416: 109-20.
- Weigel, C., Le Losq, C., Vialla, R., Dupas, C., Clément, S., Neuville, D. R., and B. Rufflé. 2016. "Elastic moduli of xalsio₄ aluminosilicate glasses: effects of charge-balancing cations." *Journal of Non-Crystalline Solids* 447: 267-72.
- Whang, Y., et al. 2013. "Atomistic insight into viscosity and density of silicate melts under pressure." *Nature Communications* 5: 3241.
- Weibe, Ewald R. 1979. *Stereological methods: practical methods for biological morphometry*. Cornell University: Academic press.
- Wildemuth, C., and M. Williams. 1984. "Viscosity of suspensions modeled with a shear-dependent maximum packing fraction." *Rheologica Acta* 23: 627-35.
- Wilke, M., and H. Behrens. 1999. "The dependence of the partitioning of iron and europium between plagioclase and hydrous tonalitic melt on oxygen fugacity." *Contribution on Mineralogy and Petrology* 137: 102-14.
- Wilke, M., Farges, F., Partzsch, G. M., Schmidt, C., and H. Behrens. 2007. "Speciation of Fe in silicate glasses and melts by in-situ XANES spectroscopy." *American Mineralogist* 92 (1): 44-56.
- William, D. B., and C. B. Carter. 2009. *Transmission electron microscopy. A textbook for material sciences*. New York: Springer.
- Williams, D. A., Kerr, R. C., Leshner, C. M., and S. J. Barnes. 2001. "Analytical/numerical modeling of komatiite lava emplacement and thermal erosion at perseverance, Western Australia." *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 110 (1-2): 27-55.

- Williams, D. W. 1968. "Improved cold seal pressure vessels to operate at 11000C at 3 Kilobars." *American Mineralogist* 53: 1765-769.
- Wolf, M. B., and D. London. 1994. "Apatite dissolution into peraluminous haplogranitic melts: an experimental study of solubilities and mechanisms." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 4127-145.
- Wu, L., Yang, D.-B., Liu, J.-X., Hu, B., Xie, H.-S., Li, F.-F., Yu, Y., Xu, W.-L., and C.-X. Gao. 2017. "A Brillouin scattering study of hydrous basaltic glasses: the effect of H₂O on their elastic behavior and implications for the densities of basaltic melts." *Physics and Chemistry of Minerals* 44 (6): 431-44.
- Wyllie, P. J., and O. F. Tuttle. 1961. "Experimental investigations of silicate systems containing two volatile components." *American Journal of Science* 259: 128-43.
- Wyllie, P. J., and O. F. Tuttle. 1964. "Experimental investigation of silicate systems containing two volatile components. III. The effects of SO₃, P₂O₅, HCl, and Li₂O in addition to H₂O on the melting temperatures of albite and granite." *American Journal of Science* 262: 930-39.
- Xue, X., and J. F. Stebbins. 1993. "²³Na NMR chemical shifts and local Na coordination environments in silicate crystals, melts and glasses." *Physics and Chemistry of Minerals* 20: 297-307.
- Yin, Y., and Z. Zajacz. 2018. "The solubility of silver in magmatic fluids: Implications for silver transfer to the magmatic-hydrothermal ore-forming environment." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 238: 235-51.
- Yoder, H. S., and C. E. Tilley. 1962. "Origin of Basalt Magmas: An Experimental Study of Natural and Synthetic Rock Systems." *Journal of Petrology* 3: 342-532.
- Yue, Y. Z., and R. Bruckner 1996. "On the different descriptions of the non-Newtonian viscosity (shear-thinning effect) of glass melts with respect to heat dissipation." *Gerlands Beiträge zur Geophysik* 69 (6): 179-85.
- Zachariasen, W. H. 1932. "The atomic arrangement in glass." *Journal of the American Chemical Society* 54: 3841-851.
- Zajacz, Z., Candela, P. A., Piccoli, P. M., and C. Sanchez-Valle. 2012b. "The partitioning of sulfur and chlorine between andesite melts and magmatic volatiles and the exchange coefficients of major cations." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 89: 81-101.
- Zajacz, Z., Candela, P. A., Piccoli, P. M., Wälle, M., and C. Sanchez-Valle 2012a. "Gold and copper in volatile saturated mafic to intermediate magmas: Solubilities, partitioning, and implications for ore deposit formation." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 91: 140-59. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.05.033>
- Zajacz, Z., Seo, J. H., Candela, P. A., Piccoli, P. M., and J. A. Tossell. 2011. "The solubility of copper in high-temperature magmatic vapors: A quest for the significance of various chloride and sulfide complexes." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75: 2811-827. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.02.029>
- Zajacz, Z., Seo, J. H., Candela, P. A., Piccoli, P. M., Heinrich, C. A., and M. Guillong. 2010. "Alkali metals control the release of gold from volatile-rich magmas." *Earth and Planetary Science Letters* 297: 50-6 <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.06.002>
- Zanotto, E. 1997. "Do cathedral glasses flow?" *American Journal of Physics* 66: 392-95.
- Zhang, Y., and H. Ni. 2010. "Diffusion of H, C, and O components in silicate melts." *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 72: 171-225.
- Zhang, Y. 2008. *Geochemical Kinetics*. Princeton, New Jersey: Princeton University Press.
- Zhang, Y. 2010. "Diffusion in minerals and melts: Theoretical background." *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 72, 5-59.
- Zhang, Y., H. Ni, and Y. Chen. 2010. "Diffusion data in silicate melts." *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 72: 311-408.
- Zhang, Y., Walker, D., and C. E. Lesher. 1989. "Diffusive crystal dissolution." *Contribution on Mineralogy and Petrology* 102: 492-513.

Ringraziamenti

Mai avrei pensato di diventare un petrologo sperimentale. Chitarrista Blues con i *Mid Night Rumblers* di Torano Castello, un piccolo paesino calabrese, dopo il diploma presso il Liceo Scientifico “E. Fermi” di Cosenza, decisi di iscrivermi all’Università della Calabria e studiare le Scienze della Terra... Lì, alla fine del percorso di studi, ebbi l’opportunità di lavorare con la Prof.ssa R. De Rosa e conobbi Guido Ventura. Non so ancora per quale motivo, ma mi diedero la possibilità di lavorare a una tesi sui modelli digitali del terreno applicati a strutture vulcaniche. Grazie ad entrambi per questa opportunità. Subito dopo la laurea Guido mi suggerì di applicare per un possibile dottorato di ricerca fuori dai confini di Stato. Grazie, Guido, per avermi accompagnato in questo percorso. Mi ritrovai in Germania (22 Maggio 2002) dove conobbi il Prof. Harald Behrens, che con gli anni, insieme al Prof. Francois Holtz, sono diventati, oltre che fantastici colleghi, grandi amici. Harald mi illustrò il progetto di dottorato che prevedeva esperimenti di alta pressione e alta temperatura per misurare le viscosità dei prodotti dell’eruzione del vulcano Unzen in Giappone... Entrai appieno nel mondo della petrologia sperimentale. Insieme ad Harald e Francois ho trascorso gran parte della

mia carriera scientifica e ancor oggi lavoriamo insieme. Li ringrazio di cuore, perché senza di loro e senza il loro supporto nel corso degli anni, questo mondo fatto di sfide continue, sarebbe rimasto a me sconosciuto. Conseguito il dottorato di ricerca, ho lavorato in Italia e ho conosciuto Gianluca Iezzi (Chieti), oggi carissimo amico e collega. Grazie, Gianluca, per quanto hai fatto e continui a fare.

Nel 2011 ebbi l’onore di ricevere una borsa di studio *Intra-European Fellowships* (IEF-Marie Curie Action) progetto “SolVoM” sulla solubilità dei volatili nei magmi. Ritornai in Germania e lì portai avanti il progetto fino al 2014 quando, per pura coincidenza, partecipai al concorso da ricercatore TD a Perugia. Lì conobbi Diego Perugini. Grazie, Diego, per avermi dato l’opportunità di lavorare con te e per farmi sentire, dopo quasi dieci anni, ancora parte del PVRG, Petro Volcanology Research Group.

<Lavorare> insieme a Maurizio Petrelli e Daniele Morgavi e tutti gli studenti e dottorandi con cui mi sono interfacciato, credo sia stata una delle esperienze più belle, e quello che insieme e sotto la guida di Diego si è creato, rimarrà, negli gli anni a venire, un punto di riferimento per la petrologia sperimentale in Italia e non solo.

Il 1° marzo 2022 è la data di presa di servizio presso il Dipartimento di Scienze Fisiche, della Terra e dell'Ambiente dell'Università di Siena, dove sono oggi docente di petrografia e vulcanologia. Qui a Siena ho conosciuto Cecilia Viti e grazie al suo supporto e a quello del Dipartimento (DSFTA), ho iniziato a costruire un nuovo laboratorio di petrologia sperimentale che spero, nei prossimi anni, possa essere di supporto a quanti vogliono entrare a far parte di questo piccolo ma intrigante mondo.

Ultima, ma non ultima in ordine di importanza, voglio ringraziare la mia famiglia. Stephanie, che è in qualche modo l'artefice di tutto ciò; non sarei qui a scrivere i ringraziamenti di questo libro se Lei non avesse insistito, quel marzo del 2002, affinché partissi per l'esperienza di dottorato oltralpe. Grazie per tutto quello che hai fatto e stai facendo per me, Giulia e Serena.

Stephanie, Giulia e Serena il mio più grande ed ambizioso progetto... in progress...

UNiverSI
Ricerca – Didattica – Terza missione
all'Università di Siena

TITOLI PUBBLICATI

RICERCA

Lara Lazzeroni, *Responsabilità sociale d'impresa 2.0 e sostenibilità digitale. Una lettura giuslavoristica*

DIDATTICA

Francesco P. Vetere, *Elementi di petrologia sperimentale*

Il volume è incentrato sui fondamenti della petrologia sperimentale, al fine di facilitare la comprensione delle dinamiche, della formazione e dell'evoluzione, non solo della Terra, ma anche dei pianeti rocciosi del nostro sistema solare. Lo studio si basa principalmente sull'esperienza dell'autore nel campo della petrologia e della vulcanologia, allo scopo di far avvicinare studenti universitari e dottorandi in Scienze della Terra – o di altre discipline affini – al mondo della petrologia sperimentale, una disciplina giovane e in continua evoluzione.

Francesco P. Vetere è docente di Petrologia e Vulcanologia presso il dipartimento di Scienze Fisiche della Terra e dell'Ambiente (DSFTA) dell'Università di Siena. Ha insegnato presso le Università di Hannover (DE), della Calabria, di Chieti e di Perugia. I principali campi di ricerca spaziano dalla petrologia ignea, alla vulcanologia, con particolare interesse per la reologia dei magmi.