

4. MINERAL CHEMISTRY

4.1. CONSIDERAZIONI GENERALI

Le indagini relative allo studio della petrologia di fase sono state condotte su una rappresentanza di campioni ritenuti informativi per varietà e stato di conservazione delle paragenesi osservate.

Su tale selezione, sono state eseguite delle indagini puntuali alla microsonda elettronica, in dotazione presso l'*Institut für Endlagerforschung*, sezione di Mineralogia di Clausthal-Zellerfeld (Germania), successivamente intergrate con ulteriori indagini al microscopio elettronico a scansione (SEM-EDS), presso il Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche e Ambientali, Settore di Scienze della Terra dell'Università di Catania, al fine di determinare le variazioni composizionali subite dalle principali fasi minerali costituenti i litotipi in esame, sia all'interno della medesima fase mineralogica che tra cristalli della stessa specie ma con motivi tessiturali differenti, ricollegabili a eventi blastici diversi.

In tal modo, le analisi minero-chimiche hanno permesso di vincolare i diversi episodi cristalloblastici confermando quanto già precedentemente desunto dallo studio petrografico circa l'evoluzione blasto-deformativa che caratterizza i litotipi in esame.

Preventivamente sulla stessa selezione di campioni sono state condotte indagini di *bulk rock compositions* (APPENDICE1: Tabella1; 2; 3) previo utilizzo di uno spettrometro XRF Philips PW 2004, in dotazione presso il dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche e Ambientali, Settore di Scienze della Terra, dell'Università di Catania.

Lo studio minero-chimico è stato condotto su un totale di 15 sezioni sottili, accuratamente lucidate e rappresentative di campioni di metapeliti, ortogneiss e magmatiti filoniane ad essi associate, la cui preventiva analisi petrochimica ha messo in luce una composizione felsica e un'affinità tipicamente calcocalina (Fig.12a-b); litotipi e fasi mineralogiche esaminate sono state selezionate sulla base della maggiore quantità di informazioni possibili da estrapolare circa la ricostruzione della memoria blasto-deformativa contenuta nelle rocce di basamento in esame.

Pertanto, granati, feldspati, biotite, muscovite e clorite sono state le fasi indagate.

Lo studio petrologico delle fasi suddette, previa selezione di idonei siti da investigare, è stato eseguito con l'ausilio di una microsonda elettronica CAMECA SX100 equipaggiata con 4 spettrometri WDS e uno spettrometro EDS, impostando come condizioni operative preferenziali un potenziale di accelerazione compreso tra i 15kV e i 20kV, una corrente del fascio di 20 nA e un diametro di 10 μm .

Minerali silicatici sono stati impiegati come standard di riferimento ed il programma di correzione PAP è stato utilizzato per convertire le analisi in wt% di ossidi.

Le “*X-Ray Maps*”, mappe composizionali realizzate su alcuni cristalli di granato, sono state ottenute tramite utilizzo del microscopio elettronico a scansione (SEM) Tescan Vega LMU, accoppiato ad uno spettrometro a dispersione di energia (EDS), presso il dipartimento di Scienze Geologiche dell'Università di Catania, considerando un potenziale di accelerazione di 15kV e una corrente del fascio di 0.2nA.

Il ricalcolo della formula chimica dei minerali è stato eseguito mediante il software MINPET 2.02 (Richard, 1995) sulla base di 12 ossigeni e 8 cationi per i granati, 8 ossigeni per i feldspati, 12 ossigeni per la mica chiara e 22 ossigeni per la biotite, considerando tutto il Ferro come bivalente (Fe^{2+}), su base anidra di 36 ossigeni e somma dei cationi uguale a 20 per le cloriti.

La percentuale degli *end-member* nei granati è stata ricalcolata secondo il metodo Rickwood (1968).

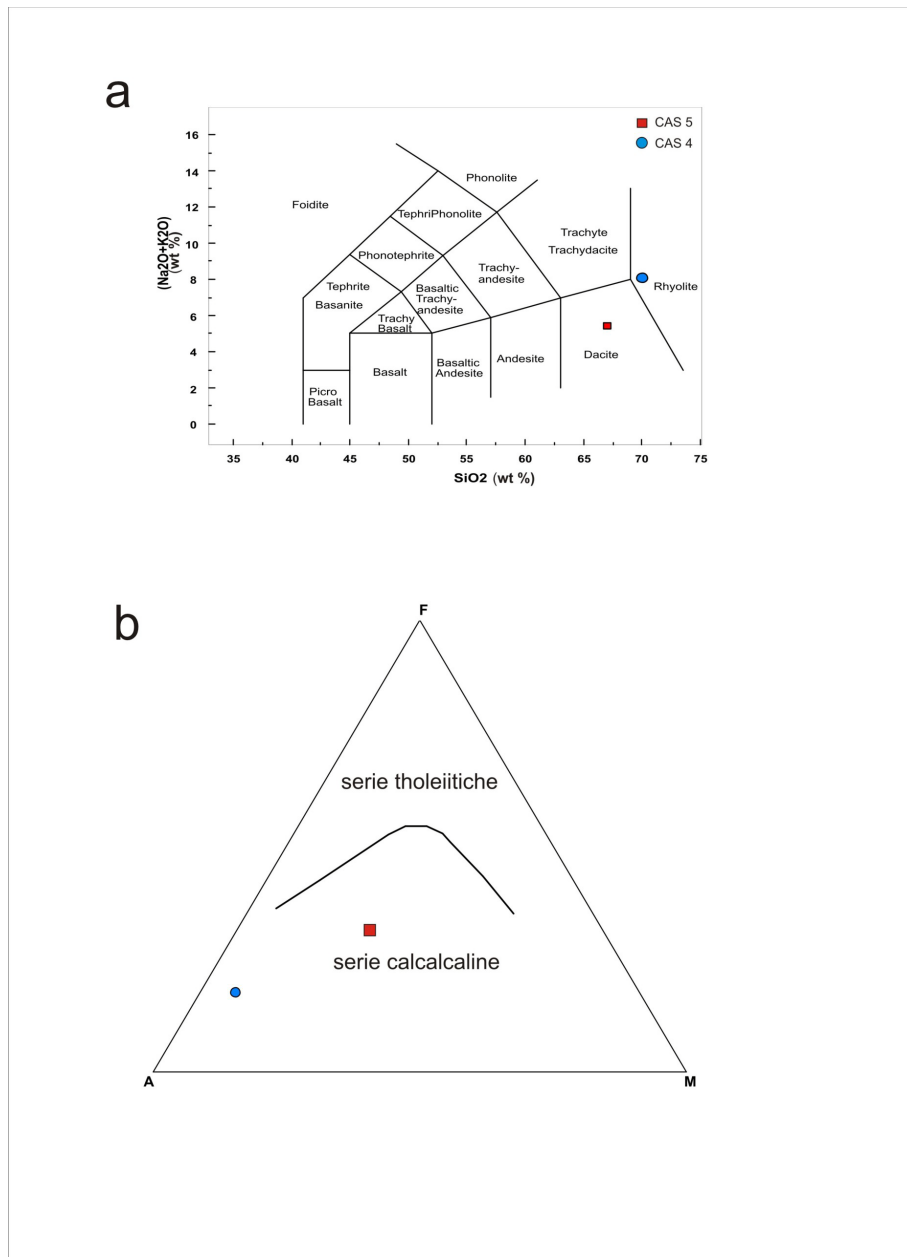


Fig 12- Diagrammi classificativi per i dicchi felsici calcalcalini a struttura milonitica iniettati nei litotipi ortoderivati: **(a)** Diagramma TAS (Total Alkali vs. silica) da Le Bas *et al.* (1986) e Le Maitre (1989) mostrante una composizione felsica, prettamente rio-dacitica ;**(b)** Diagramma classificativo su base Triangolare AFM da Irvine e Baragar, (1971) mostrante l'affinità tipicamente calcalcalina dei litotipi indagati.

4.2. ANALISI DEI GRANATI

Sulla base delle osservazioni petrografiche e microstrutturali, il granato si presenta come porfiroclasto pre-cinematico rispetto all'evento di taglio duttile, principalmente all'interno dei domini meno deformati dei litotipi paraderivati. Alcuni individui esibiscono un abito da euedrale a sub-euedrale privi di inclusioni, altri risultano, invece, molto fratturati con inclusioni di biotite, quarzo e plagioclasio variamente distribuite all'interno del singolo individuo (Fig.13;14).

L'analisi mineralo-chimica condotta sui cristalli presenti nei litotipi di derivazione pelitico-arenacea, ha rivelato, complessivamente, una componente essenzialmente almandinica con un sensibile tenore in Piropo e bassi contenuti in Spessartina e Grossularia (Fig.13-14-15).

La realizzazione di *X-Ray Maps* su alcuni cristalli di granato contenuti nei domini di *low strain* degli orizzonti metapelitici, mostra una completa riomogenizzazione dei cristalli con conseguente perdita dell'originaria zonatura composizionale.

Profili composizionali (Fig.13-14) sono stati realizzati effettuando delle traverse continue *rim-core-rim*, costituite da un numero di punti analisi variabile a seconda della freschezza del cristallo, allo scopo di mettere in luce le potenziali variazioni composizionali ricollegabili ad una eventuale zonatura interna di tali cristalli; infatti, è noto che tali zonature, quando non riequilibrate dai successivi eventi blastici, sono correlabili ai diversi momenti dell'evoluzione metamorfica.

Le variazioni composizionali di Xalm, Xprp, Xsps, Xgrs lungo le traverse eseguite (Fig.13;14), descrivono dei *pattern* pressoché costanti in tutti gli individui analizzati e rimarcano l'evidente assenza di zonatura già messa in luce dalle mappe composizionali; ciò nonostante, è possibile apprezzare un leggero arricchimento in molecola spessartinica verso le aree periferiche dei cristalli (con un contenuto in Mn variabile da 3.9% nelle porzioni nucleari a 6.6% nelle aree marginali dei cristalli), descritto da un tipico andamento *anti-bell shaped* del Mn, il quale suggerisce l'esistenza di un sottile *rim* spessartinico.

Successivamente i dati ottenuti dalle analisi mineralo-chimiche dei granati sono stati elaborati complessivamente, anche attraverso diagrammi ternari (Fig.15), per mettere ulteriormente in luce le variazioni composizionali relativamente ai contenuti in Fe²⁺, Mn, Ca; Ca, Mn,

Mg; Mn, Mg, Fe²⁺; Fe²⁺, Ca, Mn+Mg ed ai vari *end-members* Alm, Pyr+Sps, Grs. Le analisi relative ai granati analizzati sono riportate in APPENDICE2: Tabella 1.

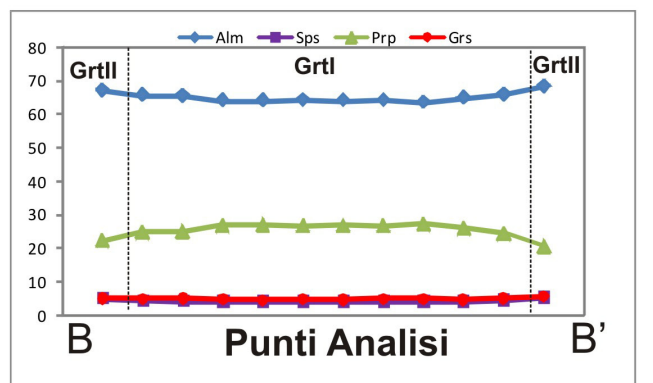
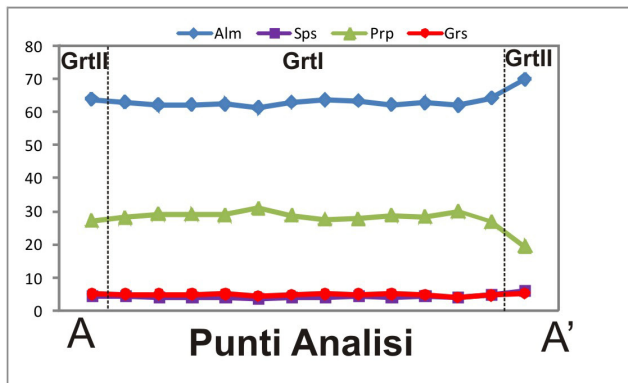
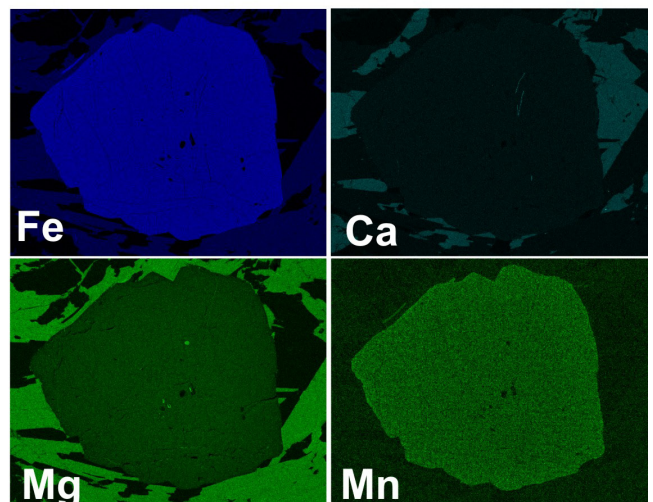
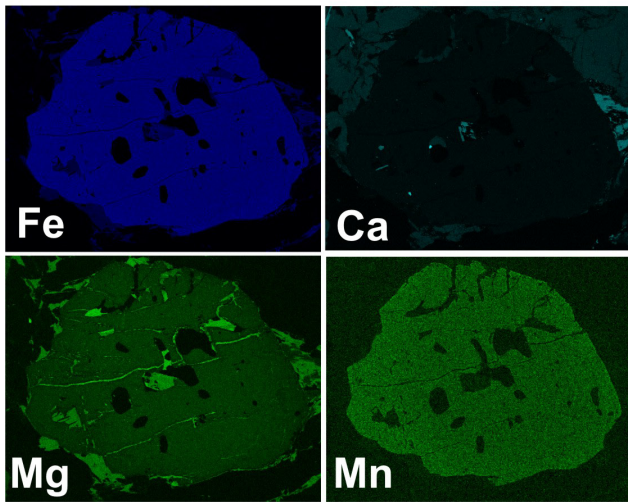
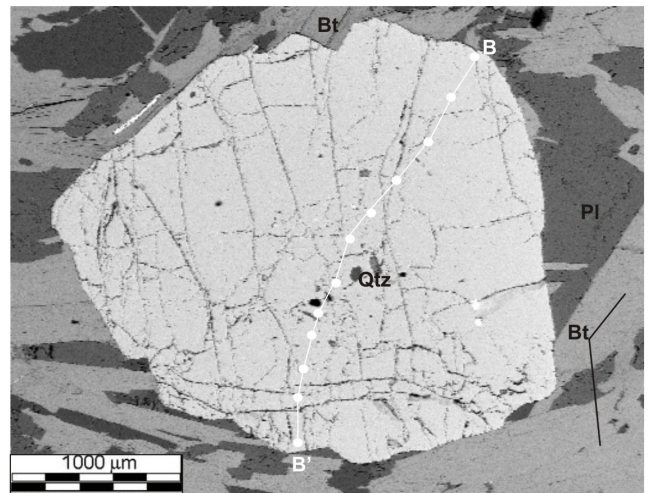
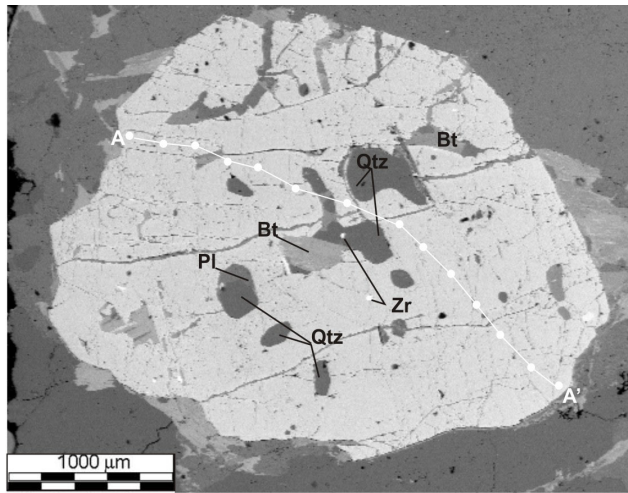


Fig.13-X-Ray Maps e traverse composizionali realizzate su cristalli di granato, all'interno delle metapeliti dell'Unità di Castagna, dalle quali si evince la totale assenza di zonatura nei cristalli e il sottile orlo spessartinico descritto dall'andamento *anti-bellshaped* del Mn all'interno dei profili.

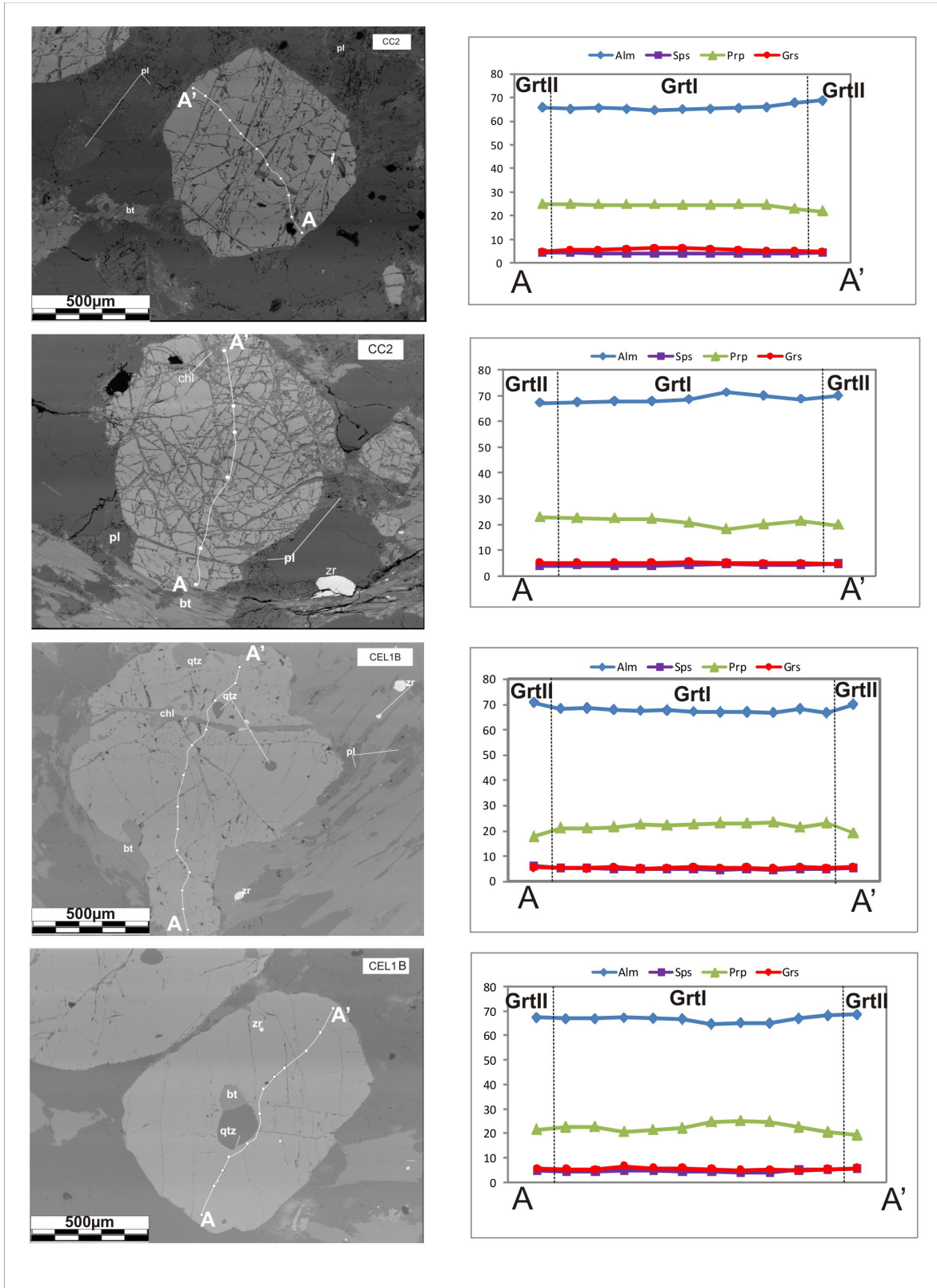


Fig.14. Immagini rappresentative in BSE e relativi profili composizionali effettuati su diversi cristalli di granato presenti nelle metapeliti dell'Unità di Castagna.

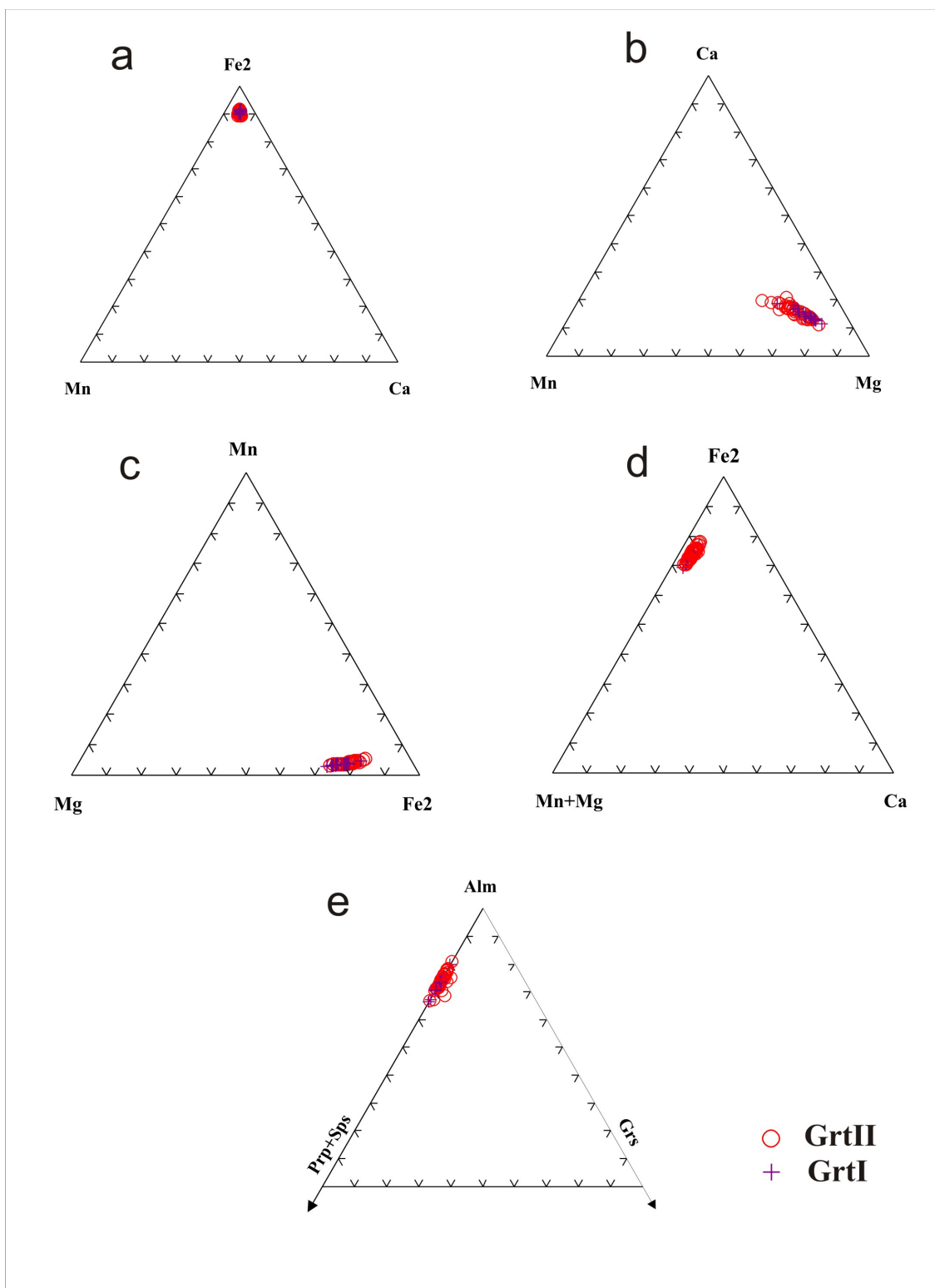


Fig. 15. Diagrammi composizionali di granati nelle metapeliti dell'Unità di Castagna.

4.3. ANALISI DELLE MICHE CHIARE

L'analisi delle miche chiare è stata effettuata distinguendo su base microstrutturale due diverse generazioni, sia nelle metapeliti sia negli gneiss leucocratici:

- miche chiare pre-cinematiche rispetto all'evento di taglio duttile, con tessitura tipo *fish*;
- miche chiare sin-cinematiche sui piani "C" delle miloniti.

Le distinzioni tessiturali sono state confermate dalla proiezione dei dati chimici all'interno di appositi diagrammi classificativi (Fig.16) dai quali è possibile osservare che le miche a tessitura *fish* presentano una composizione media di Si a.p.f.u. compreso tra 3.00 e 3.10, mentre le miche sin-cinematiche rispetto all'evento milonitico mostrano una distribuzione bimodale, come si evince chiaramente dal diagramma Si vs Al_{Tot}.

E' possibile, infatti, distinguere una mica sin-*shear* discretamente ricca in molecola fengitica, con valori di Si a.p. f. u. compresi tra 3.23 e 3.40 e una mica sin-cinematica (rinvenuta in campioni ortoderivati) con bassi tenori in fengite (Si a.p. f. u. 3.04-3.23).

Le analisi relative alle miche chiare sono riportate in APPENDICE2: Tabella 2.

4.4. ANALISI DELLE BIOTITI

La biotite risulta una fase mineralogica abbondante sia nei litotipi di derivazione pelitica che negli ortoderivati, presentandosi in diverse generazioni:

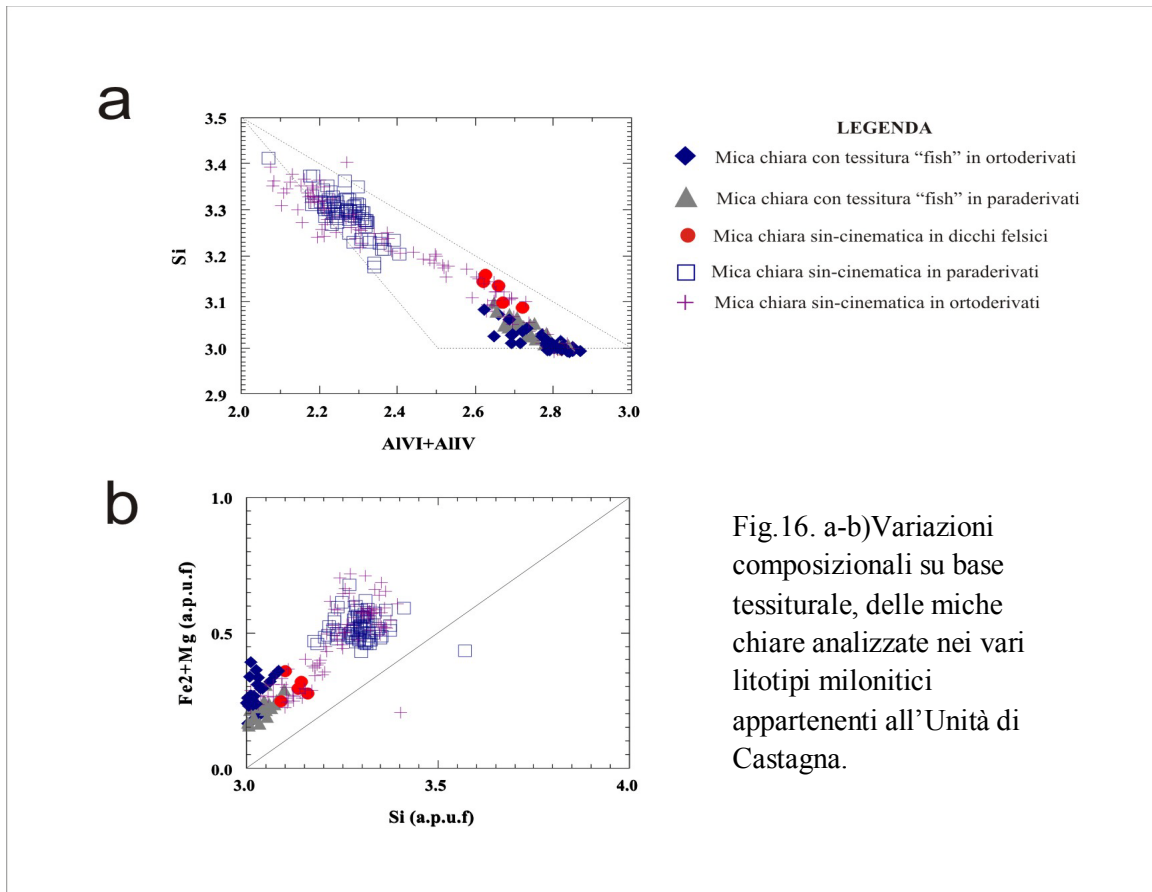
- come individui sin-cinematici nelle ombre di pressione dei porfiroclasti di granato, all'interno dei litotipi di derivazione pelitica
- come inclusioni nei granati nelle metapeliti;
- come individui pre-cinematici con tessitura tipo "*fish*" negli gneiss leucocratici.

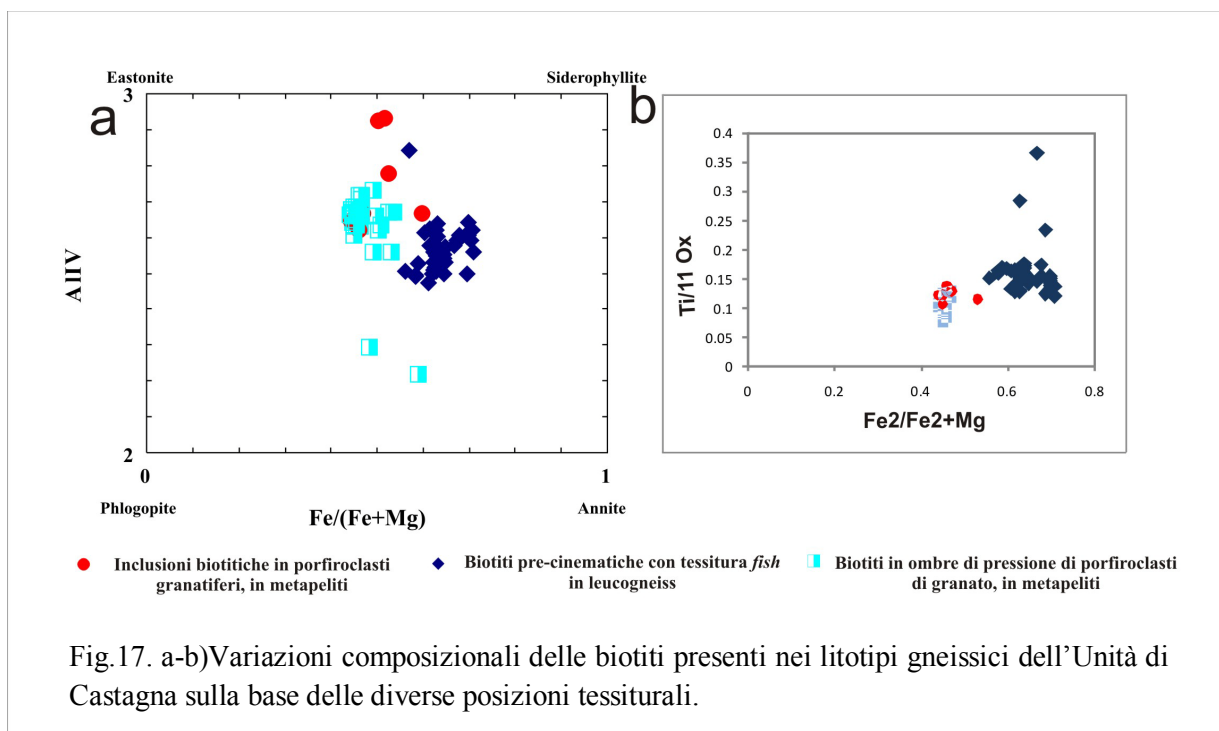
Dal diagramma classificativo Al vs $Fe^2/(Fe^2+Mg)$ le diverse tipologie di biotite, distinte su base tessiturale, mostrano una certa omogeneità composizionale in funzione del *fabric* a cui sono associate:

- gli individui a tessitura di tipo "*fish*" ($X_{Fe} = 0.58-0.71$; $Ti/11ox = 0.12-0.36$) ricadono essenzialmente nel campo delle *Siderofilliti*;

- mentre le biotiti associate ai granati come inclusioni ($X_{Fe} = 0.44-0.53$; $Ti/11ox = 0.11-0.14$) e in ombre di pressione ($X_{Fe} = 0.44-0.47$; $Ti/11ox = 0.09-0.13$) tendono verso composizioni più ricche in Mg, ovvero verso il termine delle “*Eastoniti*”.

Le analisi relative alle biotiti analizzate sono riportate in APPENDICE2: Tabella 3.





4.5.ANALISI DEI FELDSPATI

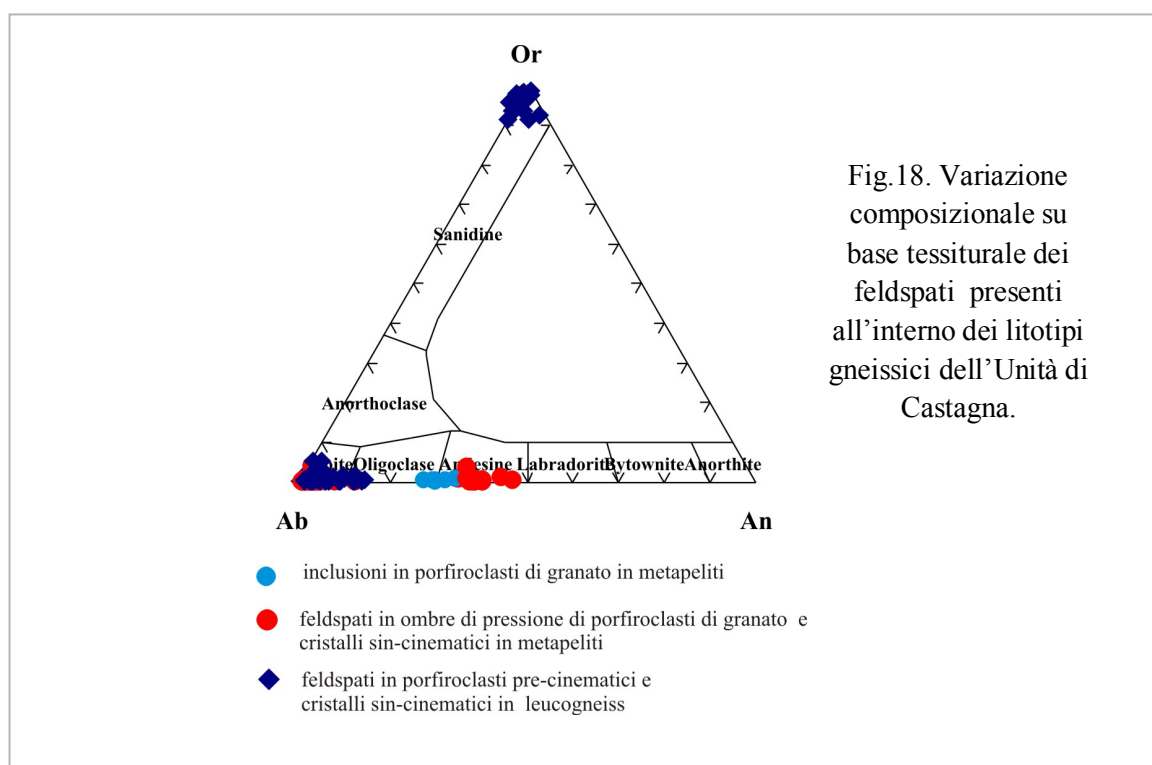
L'analisi minero-chimica dei feldspati condotta nei litotipi gneissici para ed ortoderivati, ha rivelato una variazione composizionale definita su base tessiturale (Fig.18).

Nei litotipi leucogneissici a struttura milonitica, la componente feldspatica risulta rappresentata principalmente da porfiroclasti di feldspato alcalino, soprattutto nella varietà microclino, e cristalli di plagioclasio pre e sin-cinematici rispetto all'evento di taglio duttile, composizionalmente omogenei e poveri nella componente anortitica ($An_{0.3-8.8}$).

Nei litotipi di derivazione pelitica i feldspati, rappresentati da soprattutto da plagioclasio, risultano composizionalmente vari sulla base della relativa posizione tessiturale e del gradiente di *strain* che interessa il litotipo: in particolare, le inclusioni di plagioclasio nei porfiroclasti di granato mostrano una composizione oligoclasico-andesinica (An_{27-32}) mentre i cristalli di plagioclasio presenti nelle ombre di pressione dei suddetti porfiroclasti, all'interno di litotipi affetti da un'incipiente deformazione, risultano andesinici (An_{27-37}).

L'analisi minero-chimica dei plagioclasio condotta in litotipi metapelitici più intensamente deformati, invece, rivela una composizione omogenea, essenzialmente rappresentata da

termini riccamente sodici ($An_{1.4-1.8}$). Le analisi relative ai feldspati analizzati sono riportate in APPENDICE2: Tabella 4.



4.6. ANALISI DELLE CLORITI

Le cloriti analizzate provenienti da campioni metapelitici, leucogneissici e anche dai dicchi felsici calcocalini ad essi associati, hanno mostrato una varietà composizionale relativamente al litotipi indagato (Fig.19).

Principalmente, la clorite si presenta sottoforma di cristalli sin-cinematici nelle ombre di pressione di porfiroclasti feldspatici e sottoforma di minuti aggregati, in associazione a mica chiara, quarzo e plagioclasio, cristallizzati lungo i piani di taglio della milonite.

Quasi tutte le cloriti analizzate ricadono principalmente nei campi delle corundophilliti e delle ripidoliti; pochi individui mostrano composizioni pseudothuringitiche e sheridanitiche.

Localmente alcuni cristalli, rinvenuti in litotipi metapelitici fortemente riequilibrati mostrano una composizione talco-cloritica.

Le analisi relative alle cloriti analizzate sono riportate in APPENDICE2: Tabella 5.

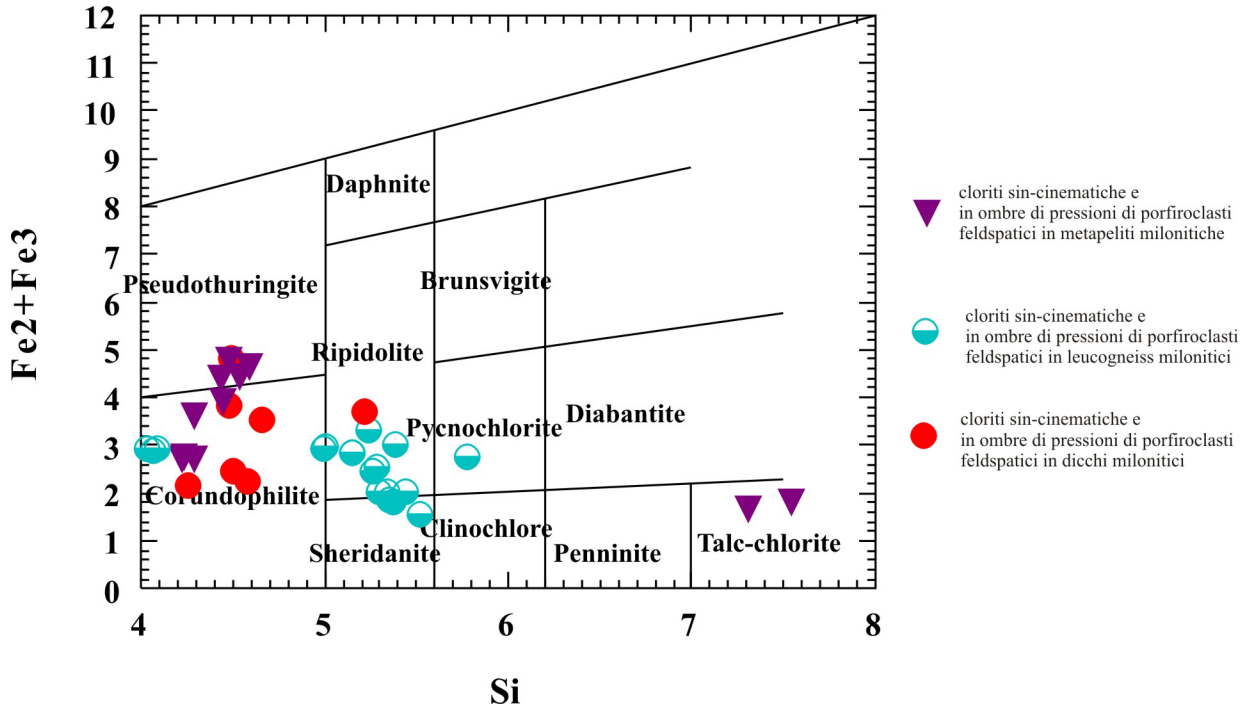


Fig.19. Variazioni composizionali delle cloriti presenti nei diversi litotipi dell'Unità di Castagna.

4.7.DISCUSSIONE DEI DATI MINERO-CHIMICI

I risultati ottenuti dallo studio petrologico di fase hanno consentito di ricavare importanti informazioni circa la composizione mineralogica dei minerali costituenti i litotipi indagati, rappresentando un ulteriore contributo nell'interpretazione dell'evoluzione tettono-metamorfica dell'Unità di Castagna.

Infatti, i dati di *mineral chemistry* hanno confermato le evidenze petrografiche e microstrutturali di una storia metamorfica connessa principalmente all'evento di taglio duttile che coinvolge queste rocce di basamento cristallino.

In particolare, le *X-Ray Maps* ed i profili composizionali ottenuti analizzando i porfiroclasti di granato all'interno dei domini di *low strain* degli orizzonti metapelitici, hanno messo in luce la totale assenza di una zonatura composizionale.

Questo effetto può essere riconducibile a meccanismi di diffusione intracristallina, i quali per lunghi periodi di residenza nella crosta e in condizioni di alta temperatura, contribuirebbero a cancellare in *toto* la zonatura nei cristalli (Blackburn, 1969).

Recenti studi sperimentali condotti su metapeliti, in condizioni di metamorfismo progrado, consentirebbero, inoltre, di ottenere una stima della finestra temporale in cui la zonatura composizionale dei granati verrebbe preservata e al di fuori della quale, invece, risulterebbe la progressiva modificazione e successiva perdita totale della stessa.

Di conseguenza, in tal modo sarebbe possibile stimare, seppur in maniera approssimativa il tempo di residenza, ad elevate profondità e temperature, nella crosta necessario a determinare gli effetti di riomogenizzazione nei cristalli di granato (Caddick et al., 2010).

Dai suddetti studi risulta che, per temperature pari o superiori a 650°C, in condizioni di metamorfismo progrado, il tempo di residenza nella crosta tale per cui i cristalli di granato in rocce metapelitiche perdano la loro relativa zonatura, deve risultare superiore a 5 Ma.

La totale riomogenizzazione dei porfiroclasti di granato (GrtI) e la conseguente assenza di zonatura potrebbero rappresentare quindi, un'evidenza petrologica suggerente l'esistenza di un protolite pre-milonitico di probabile ambientazione profonda, di seguito riequilibrato in condizioni metamorfiche di più bassa temperatura; l'esistenza, infatti, di un sottile orlo spessartinitico (apprezzabile seppur debolmente dalle mappe composizionali e dall'andamento *anti-bell shaped* del Mn nelle traverse composizionali potrebbe essere interpretato come un'*overgrowth* (GrtII: Alm₇₂Py₁₆Sps₇Gr₆), imputabile ai primi stadi dell'evoluzione metamorfica retrograda registrata in queste rocce.

Incrementi in molecola spessartinitica nelle aree periferiche dei cristalli dei granato sono stati osservati e descritti anche da Graessner & Schenk, (1999) in metapeliti appartenenti all'Unità di Stilo, in Aspromonte meridionale ed interpretati come legati a fenomeni di riassorbimento e ai processi di diffusione che hanno luogo durante lo stesso (De Béthune and Laduron, 1975) durante un evento di retrocessione metamorfica sebbene, Hames e Menard (1993) sostengono che la zonatura inversa del Mn potrebbe essere, invece, legata a processi di dissoluzione e riprecipitazione del granato preesistente in seguito a fenomeni metasomatici.

L'analisi della componente feldspatica all'interno dei litotipi milonitici, suggerisce il probabile intervento di fluidi durante l'evento di taglio che, in condizioni *subsolidus*, avrebbero determinato una mobilitazione degli elementi più mobili contribuendo a

modificare l'originaria composizione delle rocce di partenza. L'ipotesi di una componente metasomatica è plausibile se si pensa al fatto che le zone di taglio rappresentano vie preferenziali per la circolazione di fluidi.

Per ciò che concerne l'analisi delle biotiti, come suggerito da Robinson et al., (1982) all'aumentare del grado metamorfico ci si aspetterebbe un conseguente aumento nel contenuto in titanio.

Dall'analisi delle miche triottaedriche nei litotipi paraderivati e dal relativo confronto su base tessiturale, si osserva invece, un decremento di tale contenuto dagli individui inclusi nei porfiroclasti granatiferi alle biotiti presenti in ombre di pressione degli stessi probabilmente suggerendo la diminuzione del grado metamorfico durante la traiettoria retrograda connessa all'evento milonitico.

L'analisi delle miche chiare, condotta negli orizzonti milonitici sia metapelitici che leucogneissici, ha fornito risultati chiave per tracciare la successiva storia metamorfica, connessa all'evento di taglio.

Infatti, previo studio microstrutturale, è stato possibile distinguere due diverse generazioni di mica chiara, rispetto all'evento di taglio che interessa pervasivamente i litotipi dell'Unità: una mica pre-cinematica a tessitura *fish* ed una mica sin-cinematica che cristallizza lungo i piani di taglio.

La distribuzione bimodale mostrata, proprio, dalla mica chiara sin-*shear* ha permesso di avanzare delle ipotesi circa il regime barico in cui avrebbe avuto luogo l'evento di taglio duttile: -la mica chiara sin-*shear*, discretamente ricca in molecola fengitica, (Si a.p. f. u. compresi tra 3.23 e 3.40), suggerirebbe un ambiente di formazione soggetto ad alte pressioni;- la mica sin-cinematica (rinvenuta in campioni ortogneissici e nei dicchi felsici calcalcalini milonitizzati, ad essi associati) con bassi tenori in fengite, ricade composizionalmente nel campo delle muscoviti *s.s.* e potrebbe essere interpretata come fase relitta di uno evento milonitico sviluppatosi in condizioni di più bassa pressione.