



Lo ZIRCONE:



**aspetti mineralogici,
modificazioni strutturali e
relative implicazioni
petrologiche**

Anna Carraro

Dipartimento di Mineralogia e Petrologia - Università di Padova

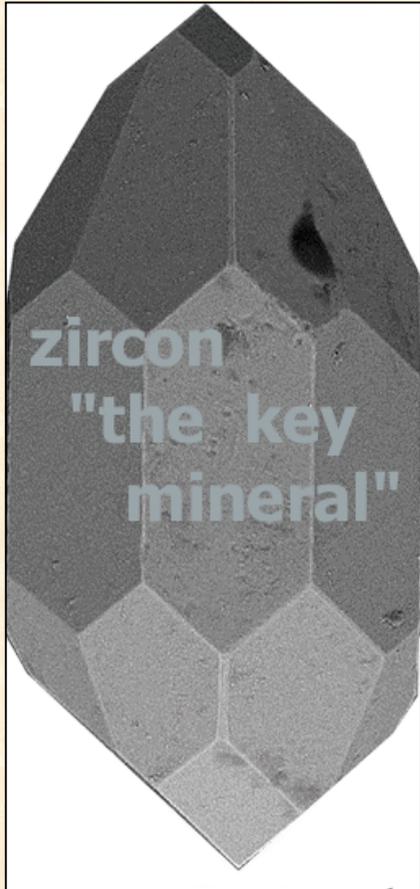
Presentazione

- ◆ **Struttura dello zircone**
- ◆ **Stato metamittico**
- ◆ **Morfologia dello zircone**
- ◆ **Zonatura nello zircone magmatico**
Zonatura nello zircone metamorfico
- ◆ **Datazioni U-Th-Pb**
- ◆ **Zirconidi derivati dal mantello superiore**

ZIRCONE: dall'arabo *zargûn*;
dal persiano *zar* = oro e *gun* = colore



Perché studiamo lo ZIRCONE?



Lo ZIRCONE si trova come minerale accessorio in molti tipi di rocce:

- nelle rocce magmatiche felsiche (es. graniti, sieniti, ecc.),
sature in SiO_2 o intermedie
→ *virtualmente ubiquitario*
- nelle rocce magmatiche mafiche e ultramafiche (es. basalti,
camptoniti, ecc.)
→ *occasionalmente, in piccole quantità*
- nelle rocce sedimentarie
→ *come minerale detritico.*

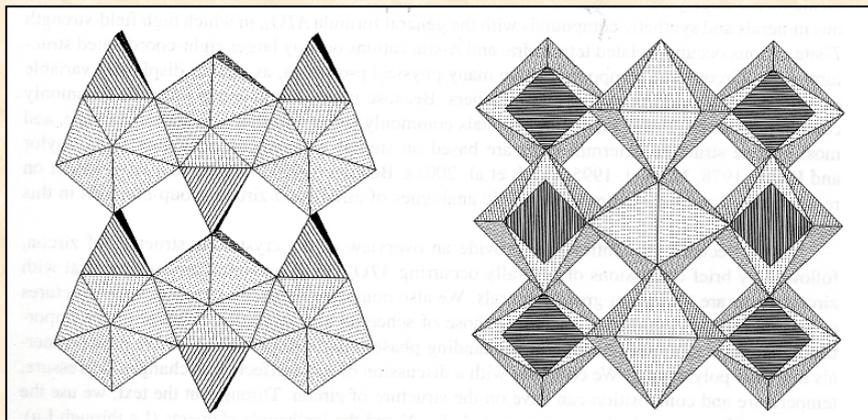
Le sue caratteristiche principali sono:

- elevata durezza
- alta temperatura di fusione
- lentissima diffusione degli elementi in traccia
nel reticolo cristallino.

Per questo, sopravvive

- ai processi di alterazione meteorica e trasporto
tipici del ciclo sedimentario
- alle più severe condizioni di metamorfismo e anatessi.

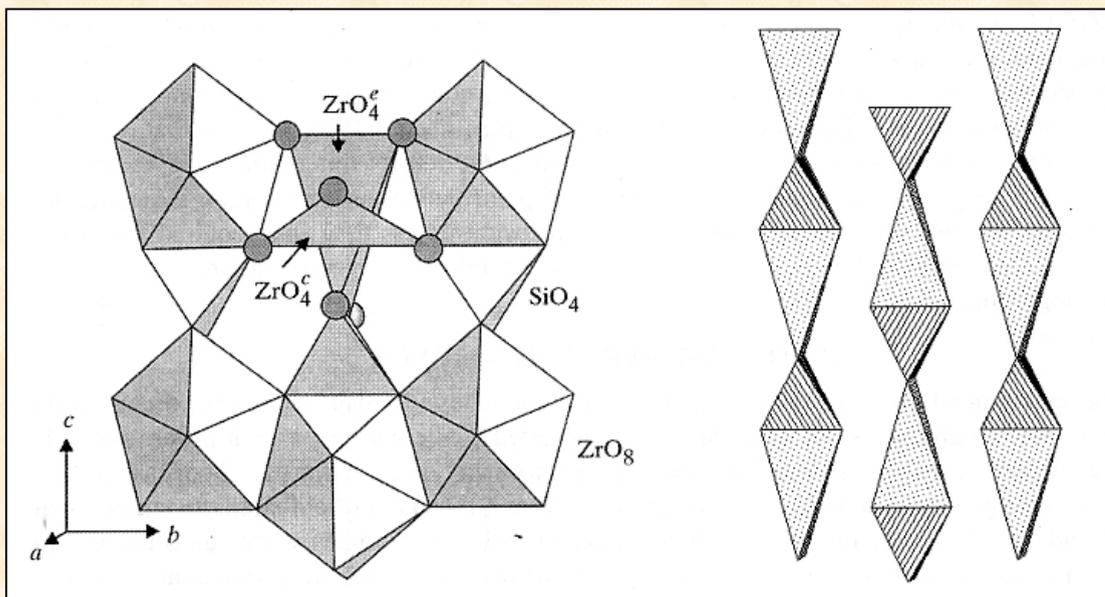
La struttura dello ZIRCONE - $ZrSiO_4$



Proiezione su (100)

Proiezione su (001)

Tetraedri isolati SiO_4 condividono vertici e spigoli con dodecaedri ZrO_8 . Questi condividono spigoli e si estendono in catene parallele a $\langle 100 \rangle$.

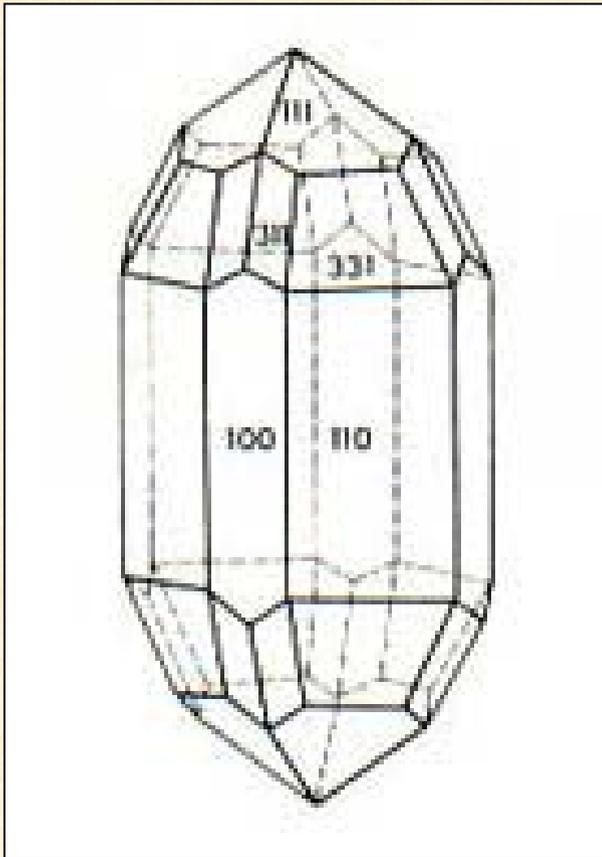


Proiezione su (100)

Catene [001] di tetraedri SiO_4 che condividono uno spigolo.

La struttura dello ZIRCONE - ZrSiO_4

Lo zirconio è tetragonale e cristallizza nel gruppo spaziale $I4_1\text{amd}$.



Proprietà fisiche

Densità: 4.6-4.7

Durezza: 7.5

Lucentezza: adamantina

$\omega = 1.923-1.960$

$\varepsilon = 1.968-2.015$

$\delta = 0.042-0.065$

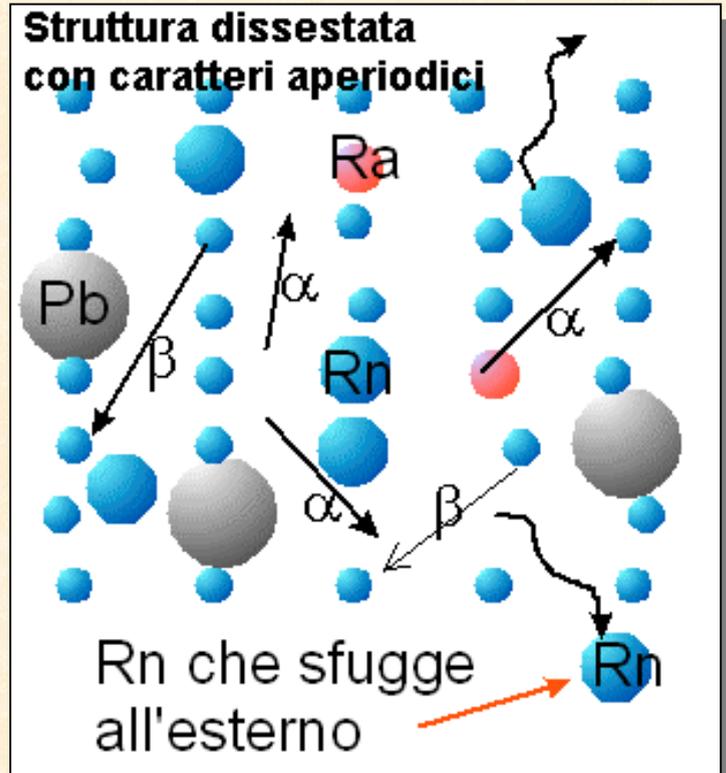
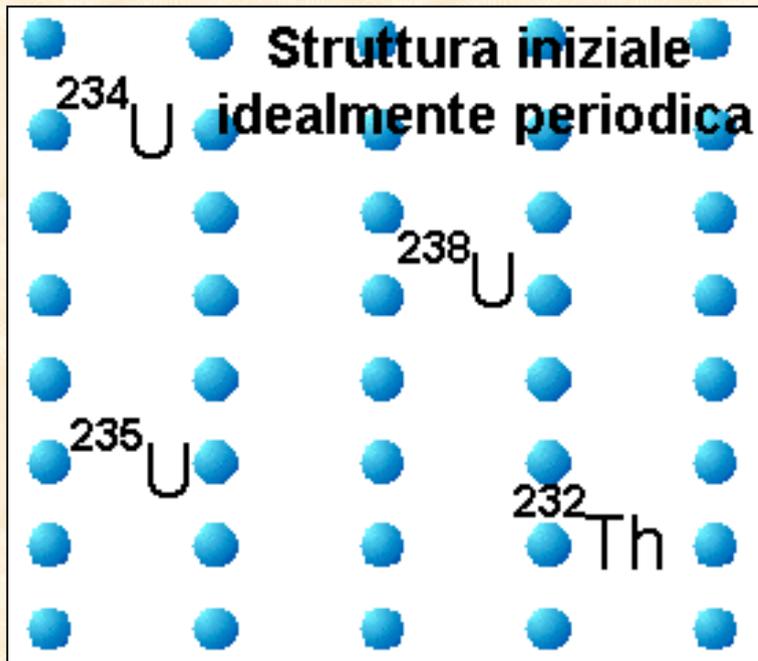
Colore: marrone rossiccio, giallo, grigio, verde, incolore.

Da incolore a marrone chiaro in sezione sottile.

MINERALI METAMITTICI

Minerali che hanno perso in parte o completamente la loro iniziale cristallinità in seguito a due cause concomitanti:

- **autobombardamento radioattivo**
- **cambiamento delle specie chimiche presenti in seguito a processi di decadimento radioattivo** dei radionuclidi inizialmente presenti nella loro composizione.



Lo stato metamittico nello ZIRCONO

Nello zircono naturale la metamittizzazione è il risultato congiunto di due processi a lungo termine:

- *radiation damage accumulation*
- *radiation damage annealing*

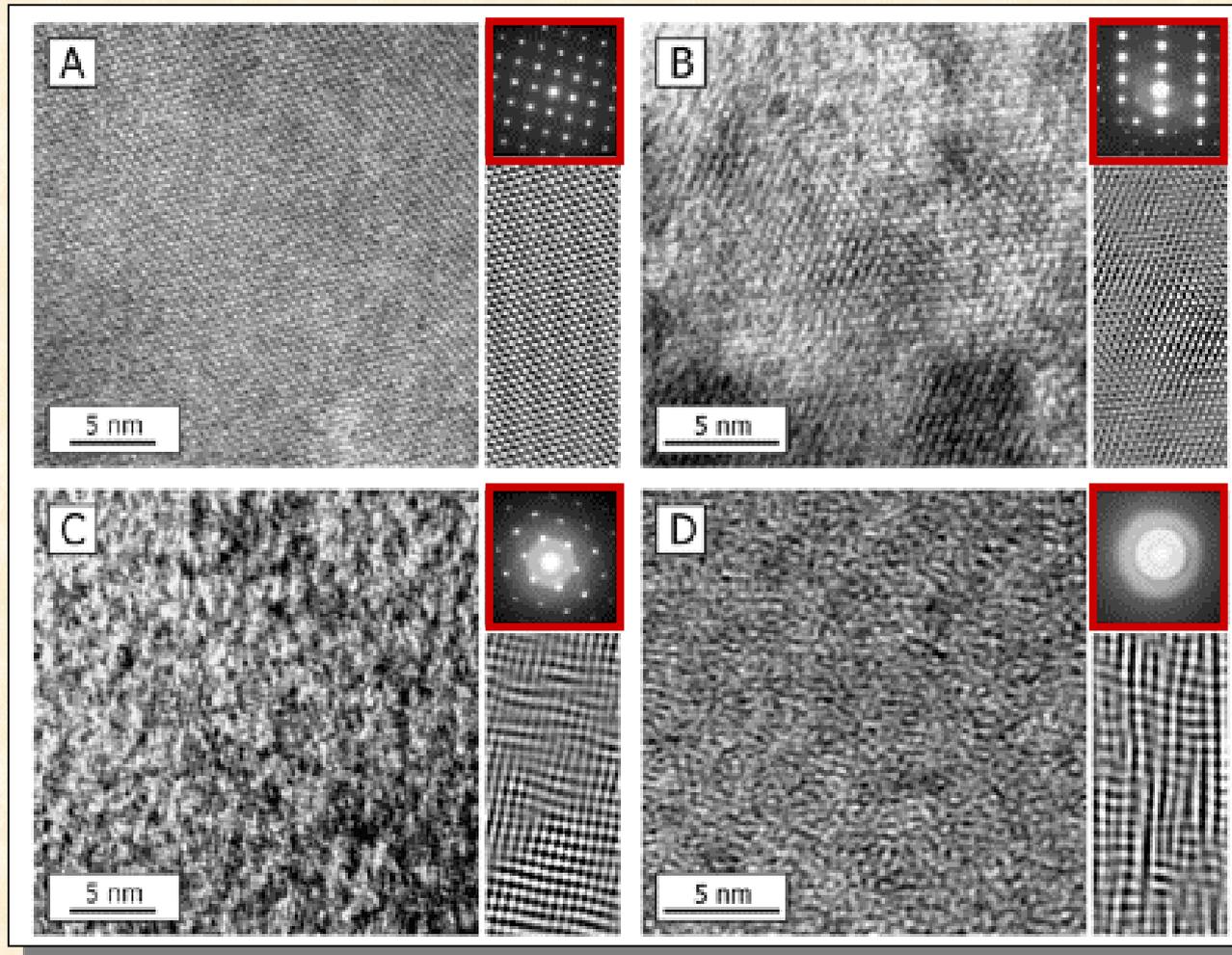
Il danneggiamento strutturale è causato principalmente dal decadimento di ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th (che possono sostituire Zr^{4+}) e dei loro elementi figli, nelle rispettive catene di decadimento.

- Rimbalzo delle particelle alfa + nuclidi figli = **struttura amorfa**.
- Difetti puntuali (creati dalle particelle alfa) + stress tangente (proveniente dalle regioni amorse adiacenti) = **rigonfiamento della struttura cristallina**.

Gli effetti della radiazione si traducono in:

- espansione differenziale del reticolo cristallino, con fratturazioni;
- zone più o meno danneggiate;
- indebolimento dell'intera struttura cristallina;
- distruzione di tutte le tracce del reticolo cristallino
(**STATO METAMITTICO**).

Risultati di studi HRTEM su 4 cristalli di zirconio



- A) zirconio quasi cristallino;
- B) zirconio moderatamente danneggiato;
- C) zirconio fortemente danneggiato;
- D) zirconio quasi amorfo.

(da Nasdala *et al.*, 2004)

Variazione delle proprietà fisiche nello ZIRCONO METAMITTICO

Le proprietà fisiche dello zirconio possono variare in funzione del grado di metamittizzazione. All'aumentare dello stato metamittico:

- la birifrangenza è approssimativamente inversamente proporzionale all'intensità della radioattività;
- i valori di densità e gli indici di rifrazione sono via via più bassi.

	D	ω	ϵ	δ	Radioattività
Zircone normale	4.6-4.7	1.924-1.934	1.970-1.977	0.036-0.053	bassa
Intermedio	4.2-4.6	1.903-1.927	1.921-1.970	0.017-0.043	media
Zircone metamittico	3.9-4.2	1.782-1.864	1.827-1.872	0-0.008	alta

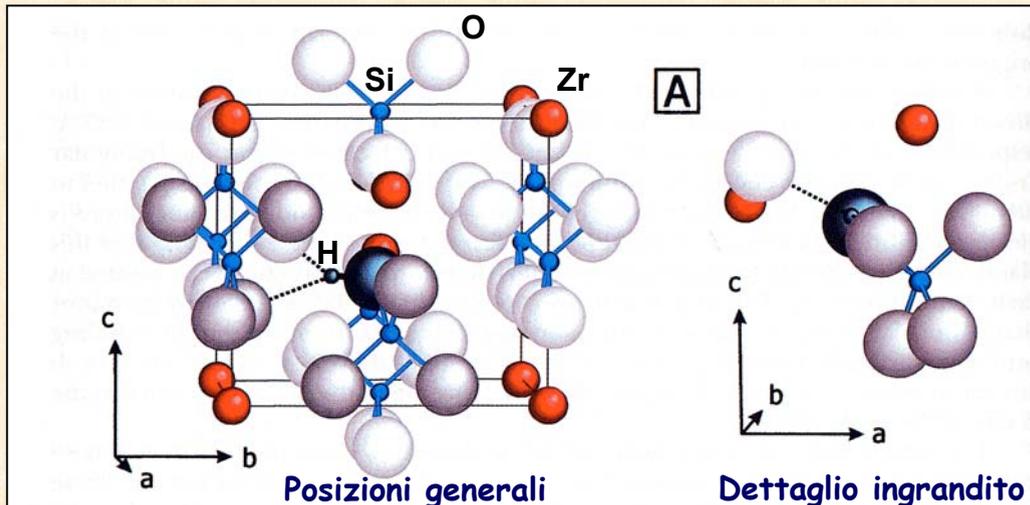
Inoltre.....

- le varietà metamittiche possono mostrare un apprezzabile carattere biassico;
- il colore è tipicamente verde foglia, verde oliva o verde brucicchio;
- le trasformazioni metamittiche influenzano anche la composizione dello zirconio. Il contenuto di specie idrate (OH e H₂O) può raggiungere il 16.6 wt%H₂O.

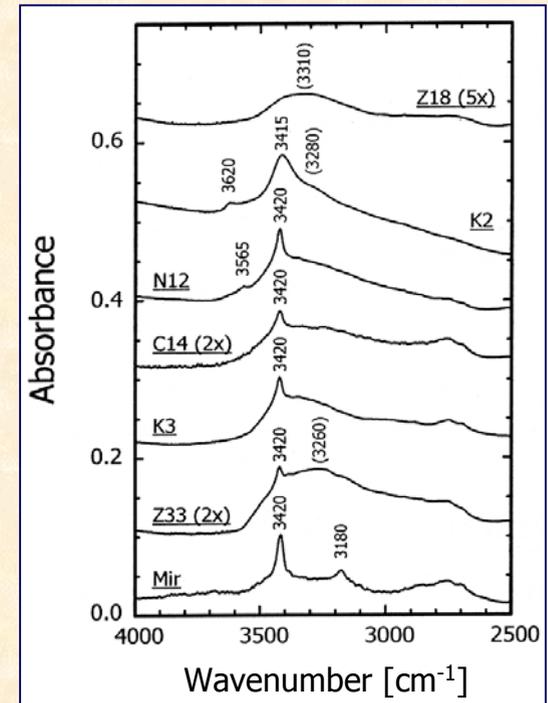
Contenuto d'acqua nella struttura dello ZIRCONO

- L'incorporazione di idrogeno non è necessaria per la formazione dello stato metamittico, ma accompagna il processo di metamittizzazione.
- La presenza di difetti strutturali e di locali sbilanciamenti di carica nello zircono danneggiato dalla radiazione favoriscono l'ingresso e l'accumulo di specie idrate.

Potenziale localizzazione dei gruppi OH

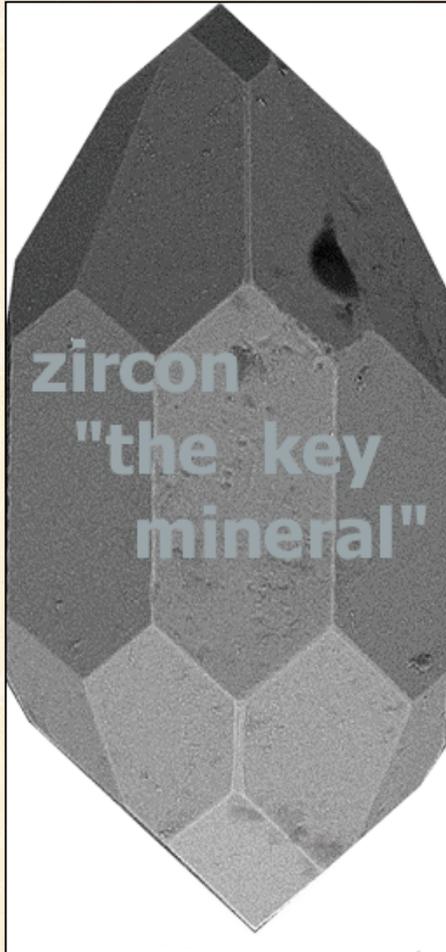


(vista perpendicolare al piano (010)).



Il gruppo OH associato a un tetraedro SiO_4 occupato, coordinato da $[\text{Zr}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Si}^{4+}]$, forma un legame idrogeno asimmetricamente biforcuto.

La morfologia dello ZIRCONE



I cristalli di zirconio più semplici presentano la combinazione di un prisma e di una bipyramide tetragonale, ma si hanno anche combinazioni dei prismi $\{100\}$ e $\{110\}$ e delle piramidi $\{211\}$, $\{101\}$ e $\{301\}$.

Fattori che influenzano la forma:

- velocità di cristallizzazione
- composizione
- temperatura dell'ambiente di formazione

Pupin (1980) ha proposto uno SCHEMA TIPOLOGICO che mette in relazione lo sviluppo relativo delle forme cristalline con la temperatura e il tipo di roccia ospite.

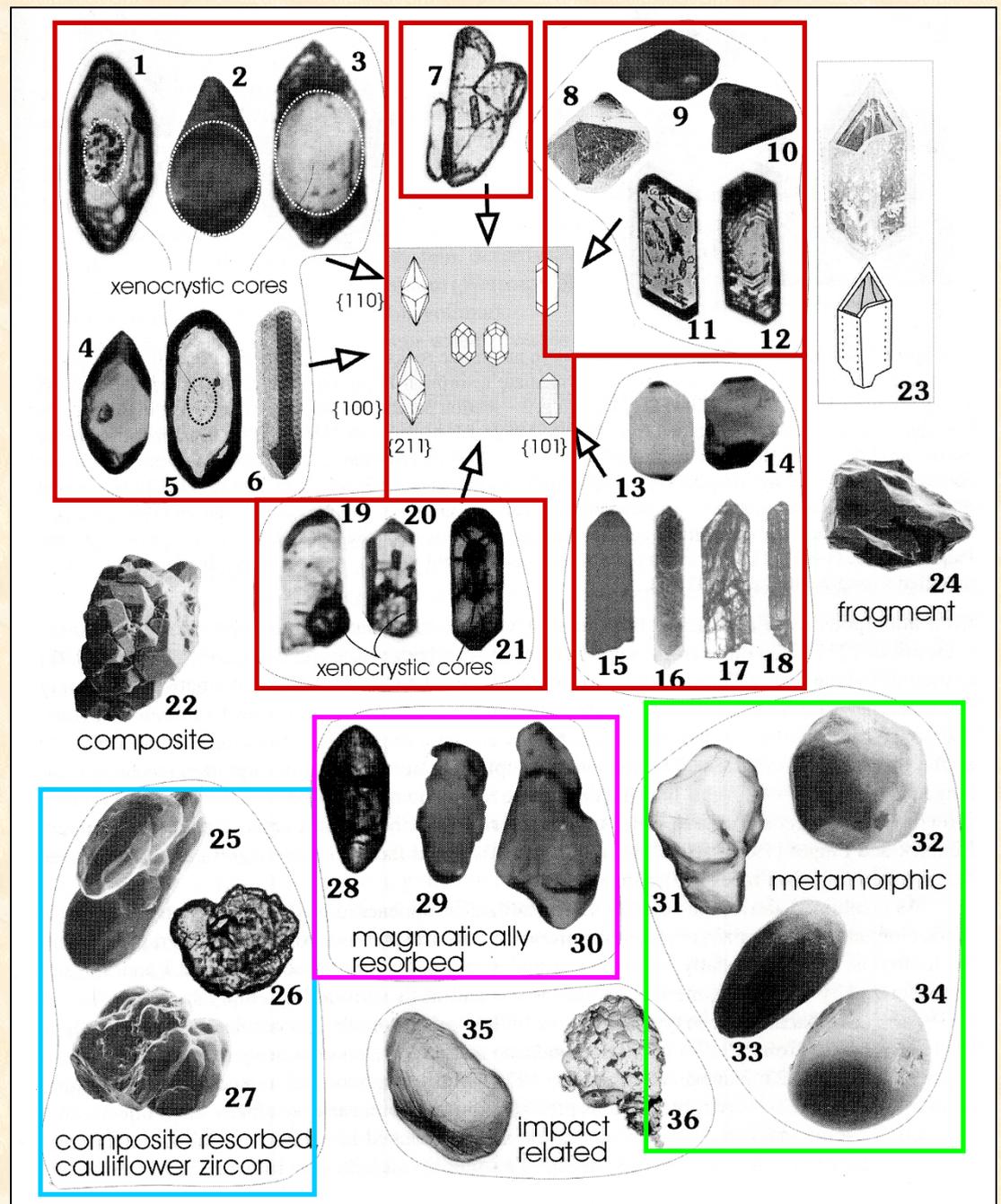
Variazioni della morfologia esterna dello ZIRCON

1-21: variabilità in termini del rapporto lunghezza/larghezza e della tipologia.

25-27: granuli compositi con fenomeni di riassorbimento.

28-30: granuli riassorbiti magmaticamente, senza sovracrescite.

31-34: zirconi da subbrotondeggianti a multifacce in rocce metamorfiche.

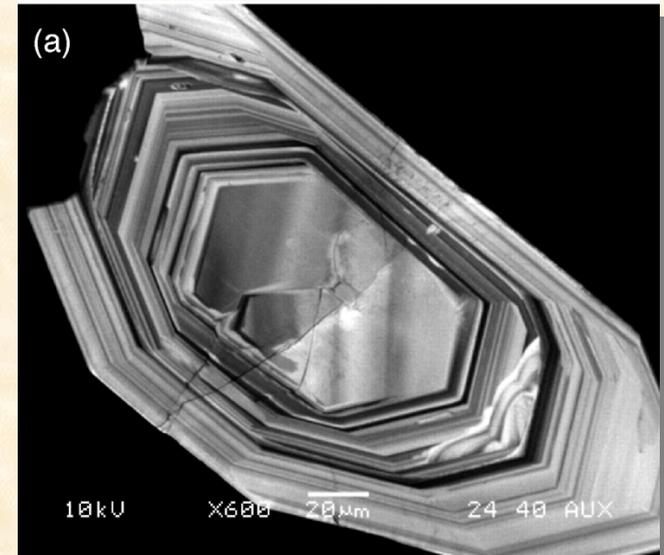


Morfologia interna dello ZIRCONE

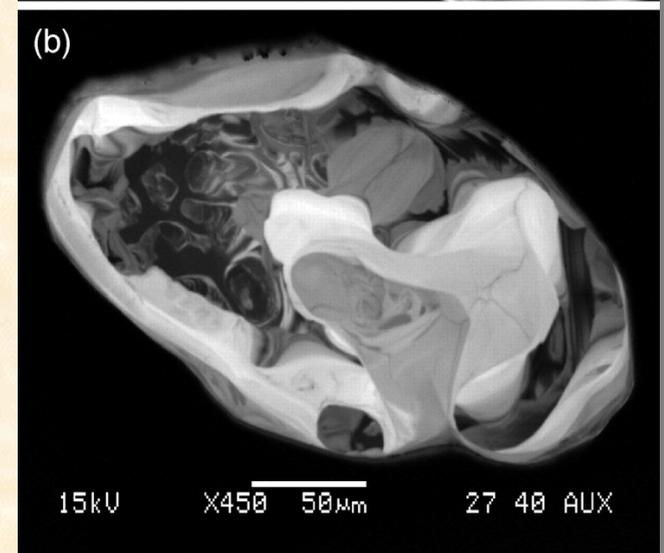
Il ricordo degli eventi geologici e delle diverse tappe di crescita di un cristallo sono visibili in sezione sottile:

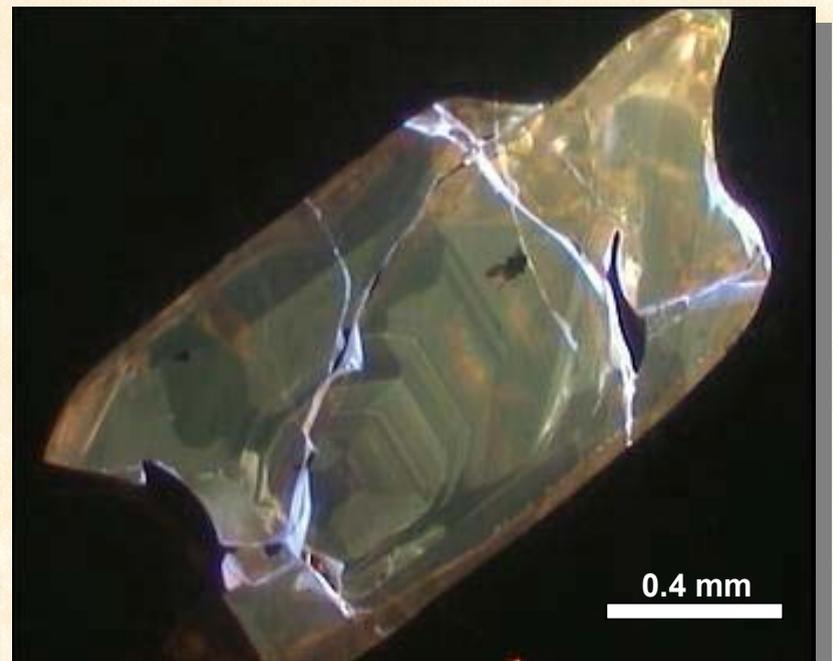
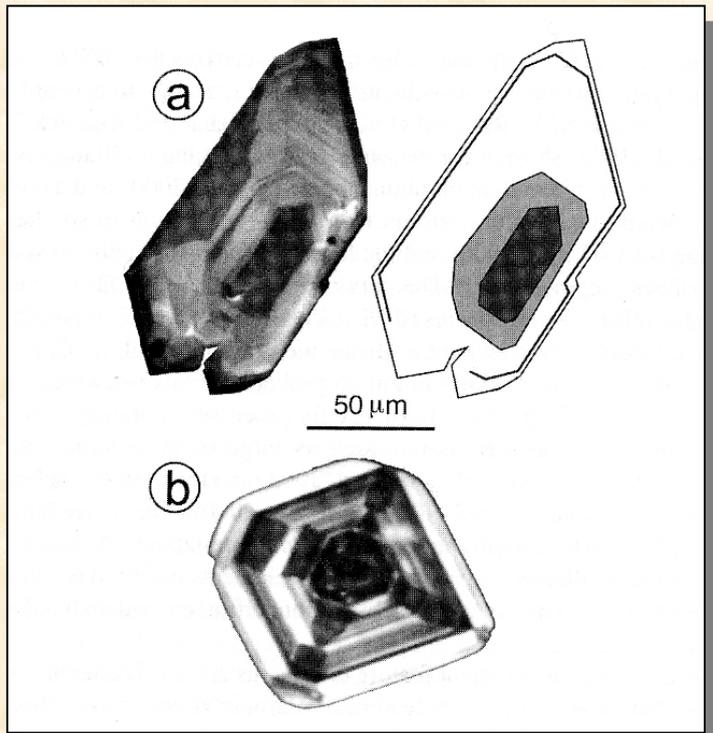
- al microscopio ottico
- nelle immagini in CL e BSE.

(a) Immagine in CL di uno zirconio magmatico con semplice zonatura oscillatoria (o zonatura di crescita).



(b) Immagine in CL di un complesso zirconio metamorfico con strutture interne caotiche.





a) Zonatura a settori in uno zirconio plutonico, con cambiamento della morfologia esterna durante la crescita.

b) Zonatura a settori in uno zirconio vulcanico.

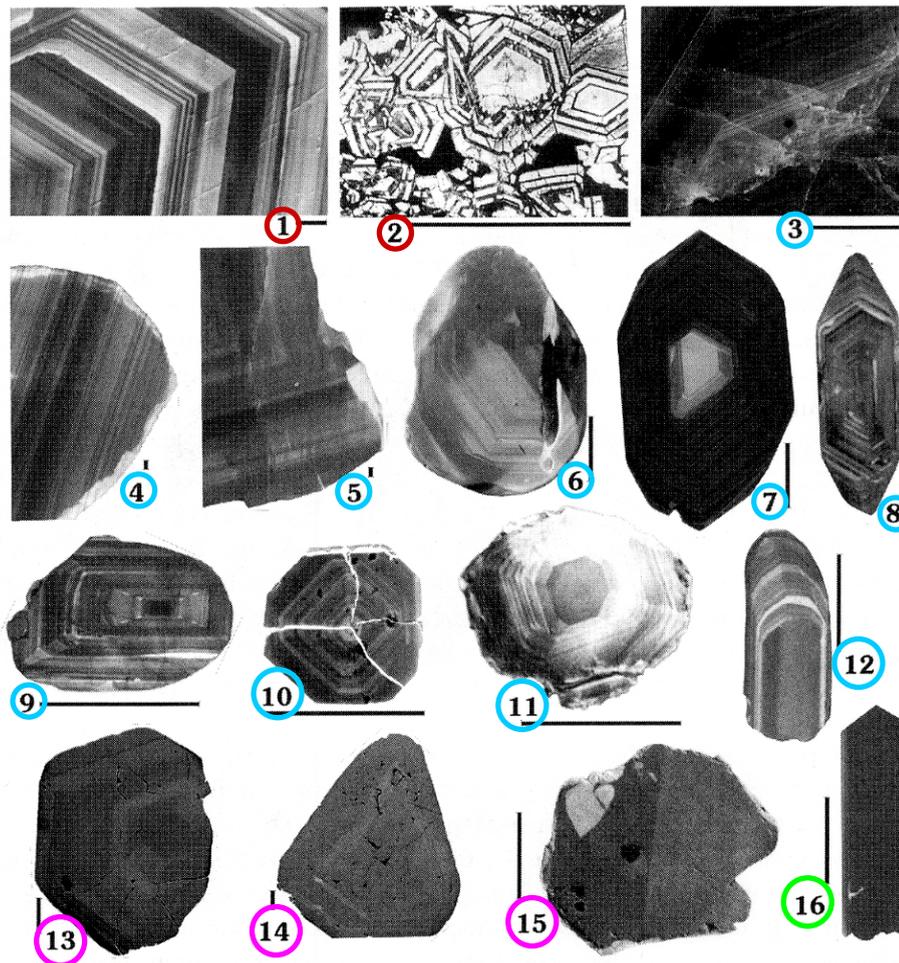
Zonature di crescita negli ZIRCONI MAGMATICI.

1-2: successione quasi bimodale di bande ricche e povere in elementi in tracce.

3-12: zirconi con zonature che abbracciano un ampio range composizionale.

13-15: piccole differenze di composizione con zonature appena visibili.

16: zircone privo di zonature.



Le ZONATURE OSCILLATORIE e A SETTORI sono il risultato della distribuzione eterogenea degli elementi in traccia.

DATAZIONI U-Th-Pb

I risultati riportati in numerosi lavori confermano che lo ZIRCON è altamente resistente al *resetting* isotopico nel metamorfismo di alto grado e persino alle temperature del magmatismo!

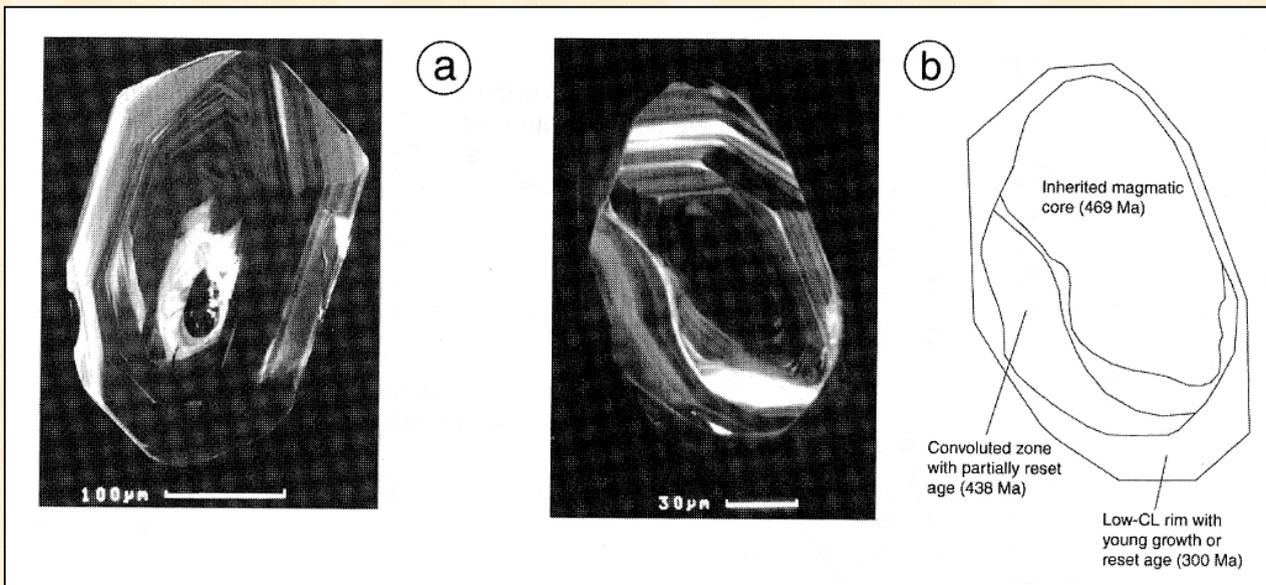
Lo ZIRCON contiene concentrazioni misurabili di:
U (media: 1330 ppm) e
Th (media: 560 ppm).

U e Th si trovano nello zirconio per sostituzione isomorfa di Zr^{4+} (R.I. = 0.87 Å) da parte di U^{4+} (R.I. = 1.05 Å) e Th^{4+} (R.I. = 1.10 Å) e per la presenza di inclusioni di thorite. Il Pb (R.I. = 1.32 Å) non è praticamente presente nello zirconio al momento della sua formazione.

Il tempo di dimezzamento degli isotopi naturali dell'uranio - ^{238}U e ^{235}U - è abbastanza lungo per coprire tutta la storia della terra, ma abbastanza corto perché gli elementi padre e figlio radiogenico possano essere misurati nei minerali.

Sistema U-Pb nello zirconio

Poiché si possono **DATARE** le diverse zone dello zirconio, è possibile individuare diversi eventi geologici registrati dal minerale e ricostruire la sua storia geologica.

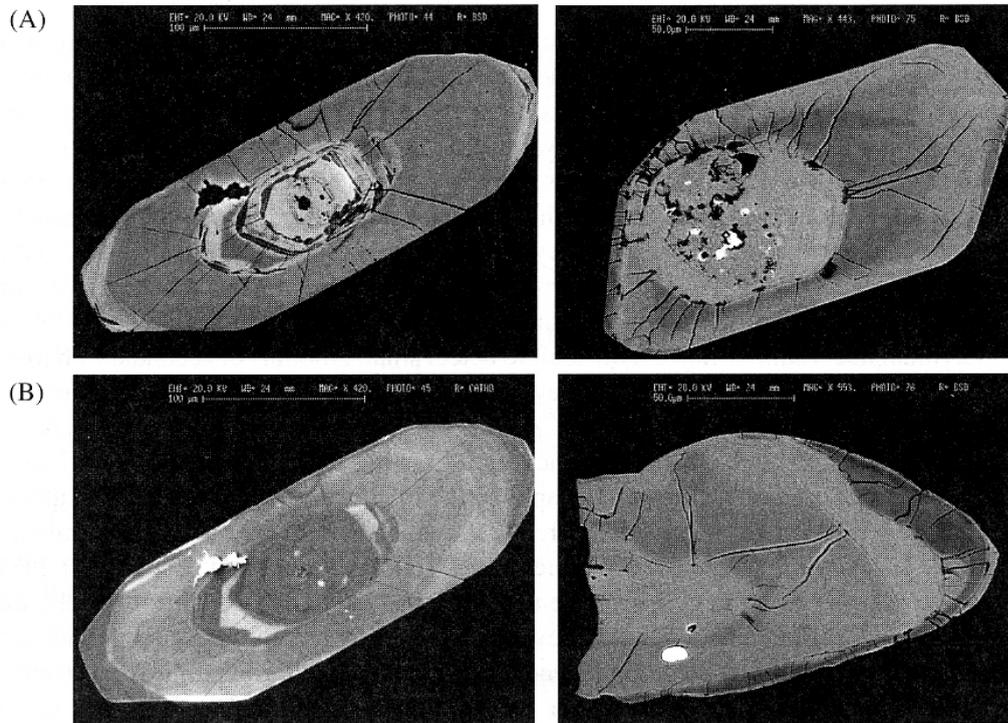


E' importante capire come il sistema U-Pb nello zirconio si comporti in differenti condizioni geologiche:

- 1) per migliorare l'accuratezza delle determinazioni delle età degli zirconi
- 2) per ottenere più informazioni cronologiche da sistemi isotopici disturbati.

SHRIMP (Sensitive High-Resolution Ion Micro-Probe)

Le analisi SHRIMP sono precedute dallo studio delle immagini in CL e BSE che rivelano: nuclei ereditati, sovracrescite magmatiche o metamorfiche e aree di ricristallizzazione, alterazioni, fratture e inclusioni.



(A) Immagine BSE di uno zirconio in gneiss con nucleo di 2700 Ma.

(B) Immagine CL dello stesso cristallo in (A).

(C) Immagine BSE di uno zirconio da uno gneiss di 2880 Ma con nucleo ereditato di 3060 Ma. Il nucleo è più ricco in U.

(D) Immagine BSE dello zirconio con 4 fasi di crescita. Le fasi meno ricche in U sono preferenzialmente *cracked*.

(da Davis et al., 2003)

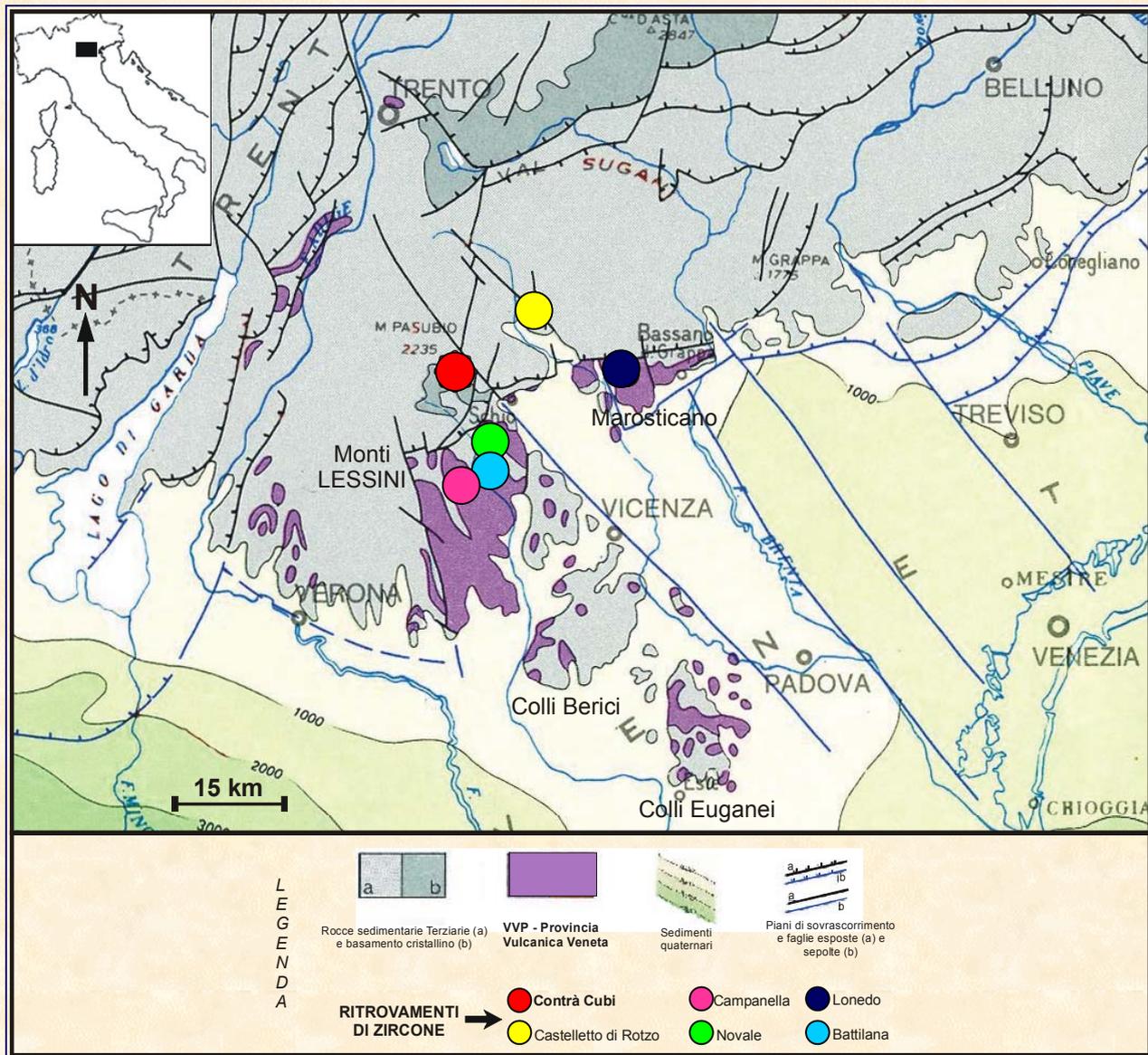
Problemi relativi al sistema U-Pb dello zirconio

- Anche in rocce raffreddate rapidamente, i cristalli di zirconio mostrano una notevole variazione nel loro contenuto di elementi in traccia, compresi gli elementi radioattivi U e Th.
- I cristalli sono spesso fortemente zonati, con differenze nel contenuto degli elementi in traccia di due o tre ordini di grandezza rispetto a distanze di pochi micron.
- Con il passare del tempo, il decadimento degli elementi radioattivi in questi cristalli genera una zonatura
 - nella concentrazione di Pb radiogenico
 - nella misura in cui la struttura cristallina è danneggiata dalla radiazione, se la temperatura rimane al di sotto di quella di *annealing*.

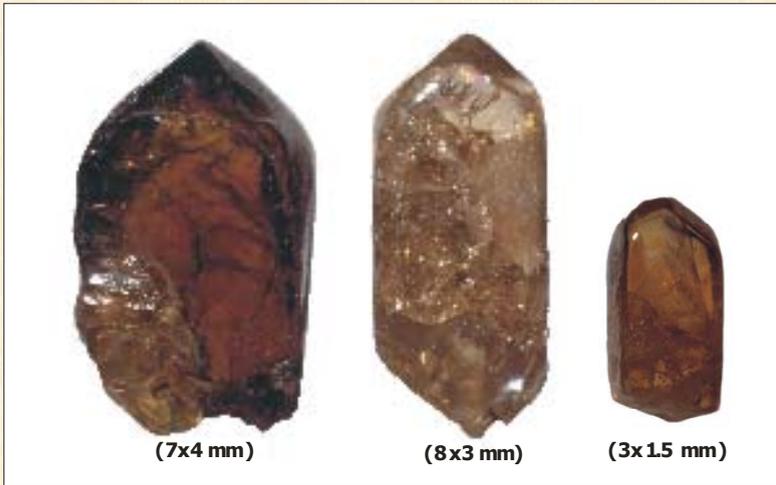
Ricordiamo gli effetti della radiazione sullo zirconio:

- espansione differenziale del reticolo cristallino, con fratturazioni;
- zone più o meno danneggiate;
- indebolimento dell'intero cristallo;
- distruzione di tutte le tracce del reticolo cristallino.

ZIRCONI nell'area del Vicentino (VVP - Provincia Vulcanica Veneta)



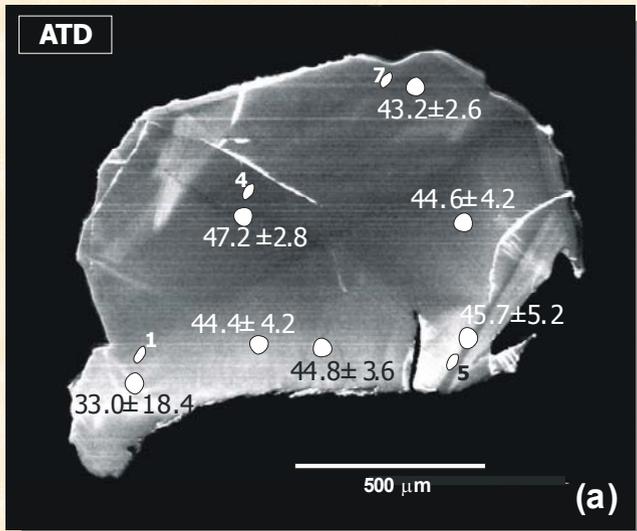
Gli ZIRCONI magmatici della VVP



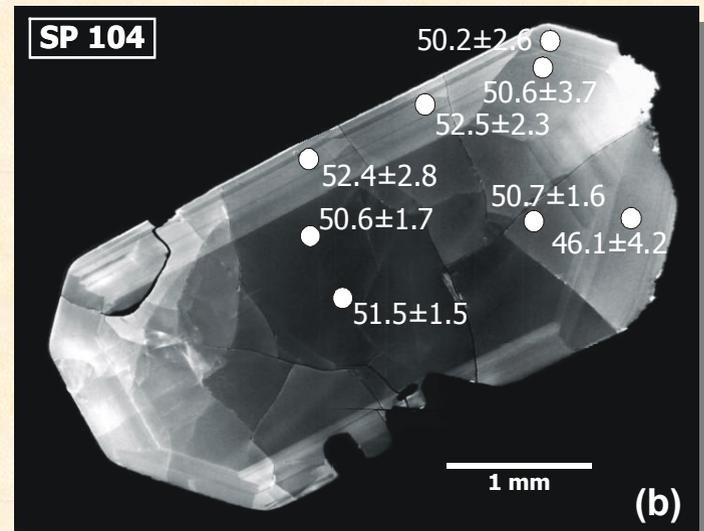
Si tratta di MEGACRISTALLI con caratteristiche:

- morfologiche
- cristallografiche
- di composizione isotopica dell'ossigeno simili a quelle di zirconi magmatici del mantello.

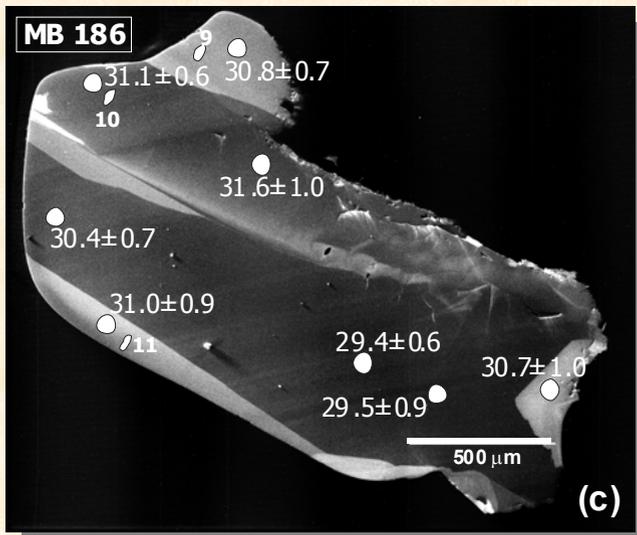
Datazioni U-Pb degli zirconi della VVP



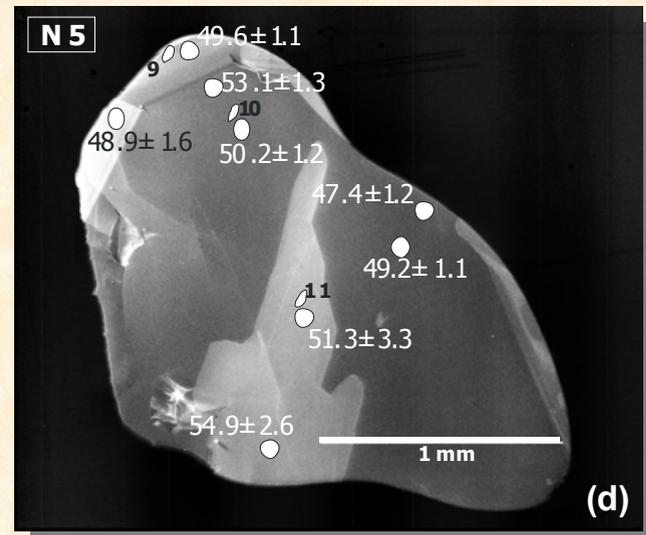
Età media: 44.9 ± 2.8 Ma



Età media: 51.1 ± 1.5 Ma

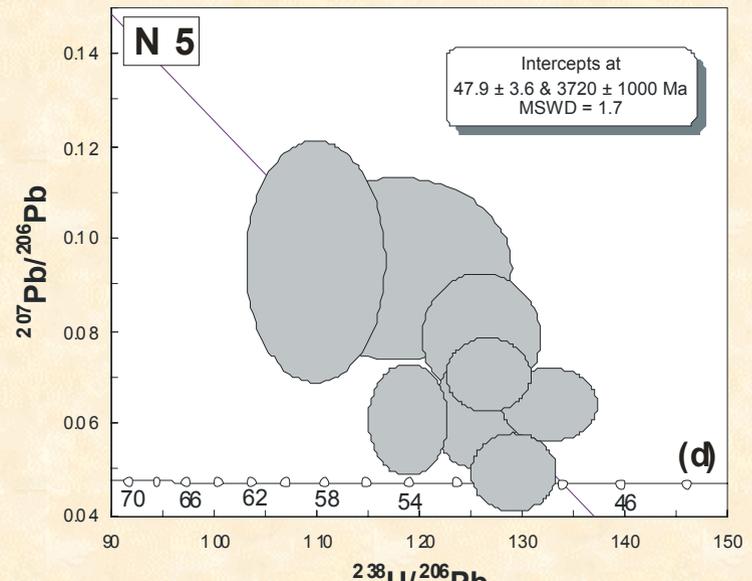
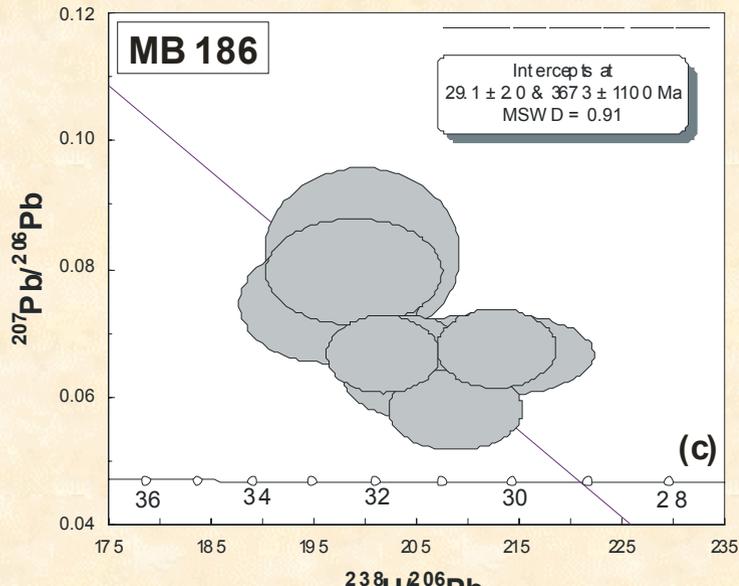
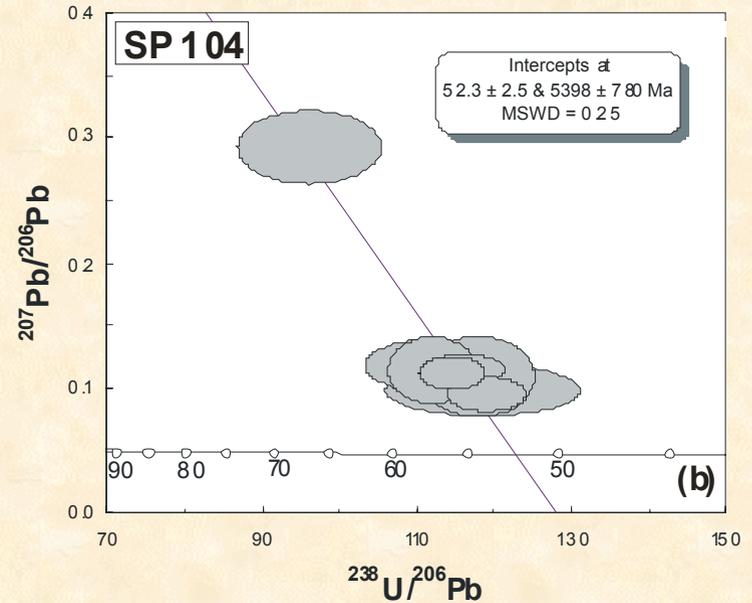
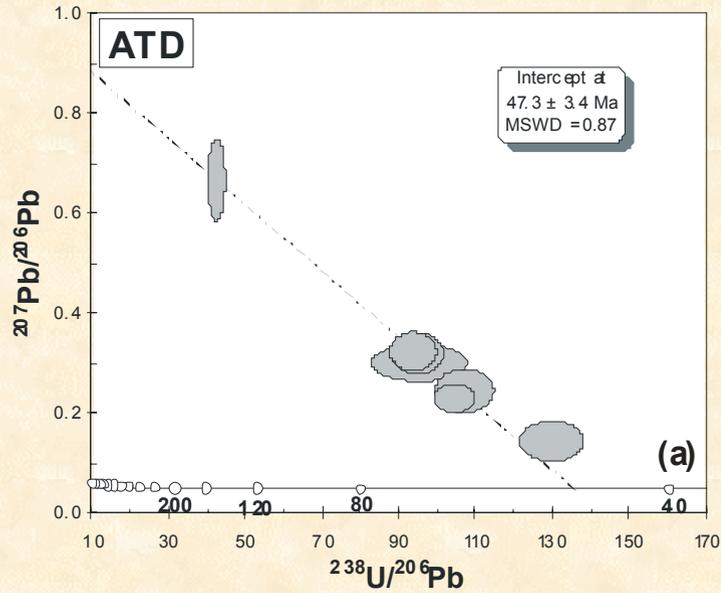


Età media: 30.45 ± 0.51 Ma



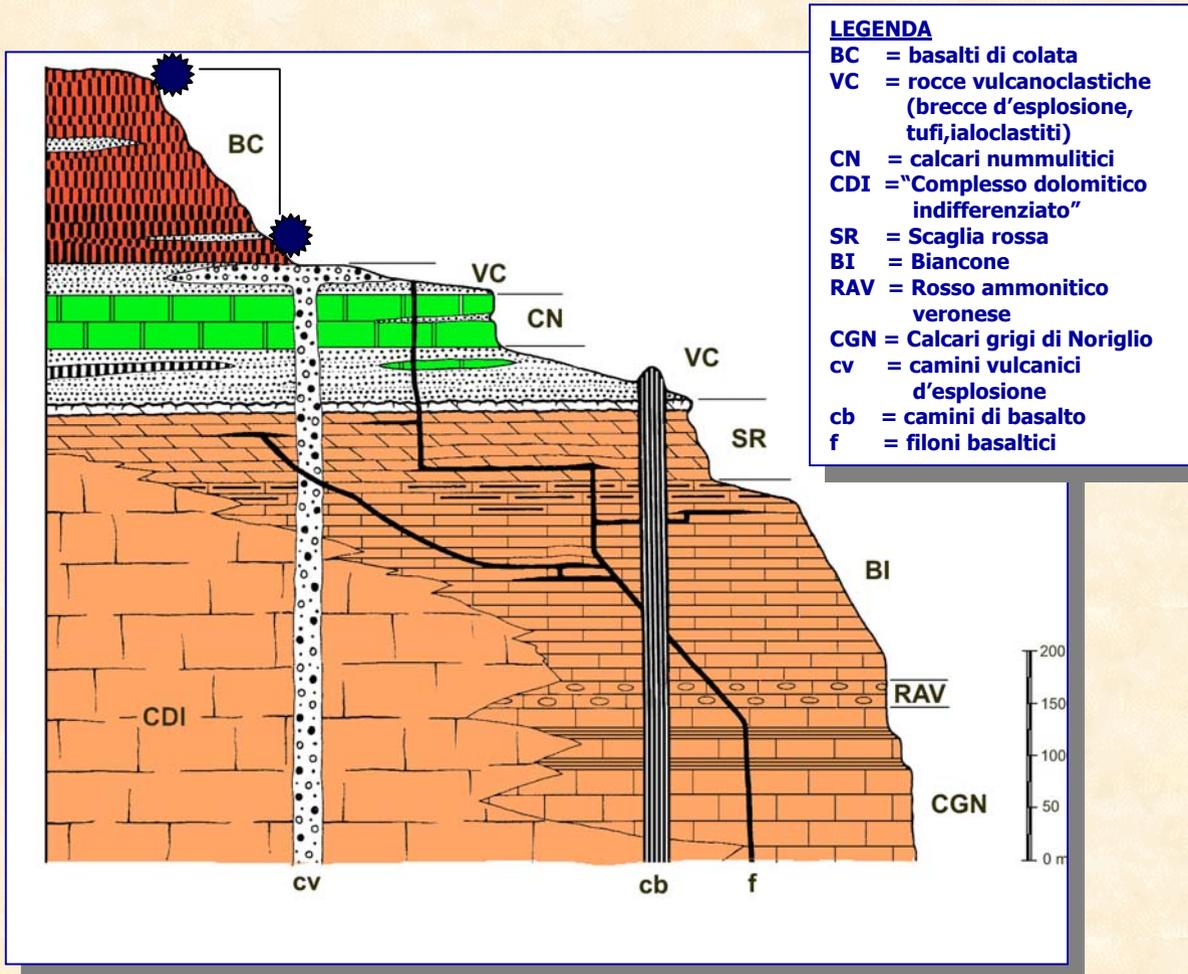
Età media: 49 ± 1.0 Ma

Diagrammi Tera-Wasserburg



Età delle intrusioni magmatiche

■ Le età U-Pb degli zirconi corrispondono all'età stratigrafica dei due principali eventi vulcanici mafici alcalini nell'area Veneta (Eocene Medio e Oligocene; Piccoli, 1966; De Vecchi and Sedeà, 1995).



■ Questo fatto, insieme alle caratteristiche tessiturali e compositive escluderebbero la possibilità che questi zirconi fossero ereditati.

■ L'attività magmatica Terziaria nel Veneto sarebbe stato un processo di lunga durata (circa 20 Ma) che ha coinvolto almeno due episodi di fusione del mantello.

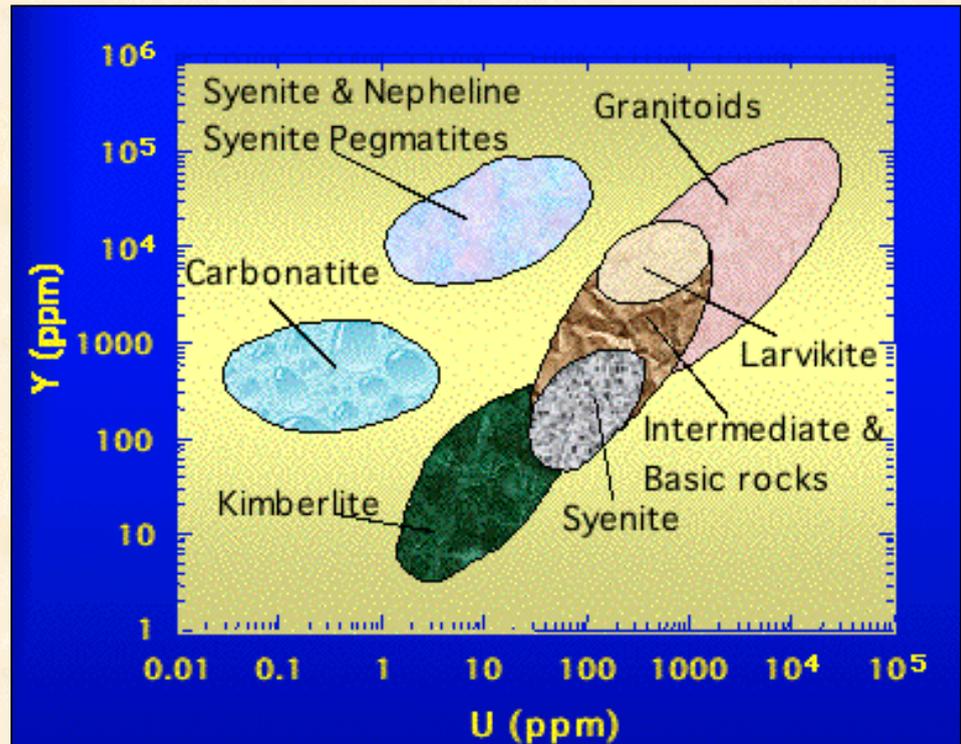
Composizione degli ZIRCONI MAGMATICI

Le strette relazioni strutturali dello zirconio con altri tipi di nesosilicati (come YPO_4 xenotimo, HfSiO_4 hafnone, o la thorite ThSiO_4) ne influenzano la composizione chimica.

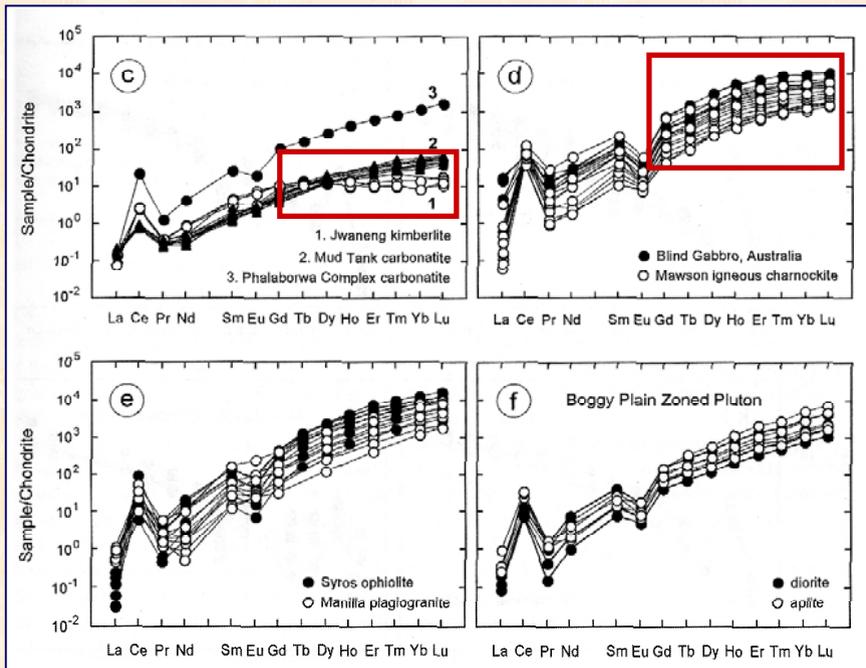
Lo zirconio può contenere un gran numero di elementi in traccia (ca. 20-25), in particolare Hf e Y, gli elementi delle Terre Rare (REE), P, U e Th.

Lo zirconio contiene sempre Hf: il rapporto $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$ è variabile, ma normalmente pari a 0.01. Nelle varietà metamittiche può raggiungere il valore di 0.06.

E. Belusova ha proposto un diagramma che discrimina zirconi provenienti da vari tipi di roccia, sulla base del contenuto degli elementi Y e U.

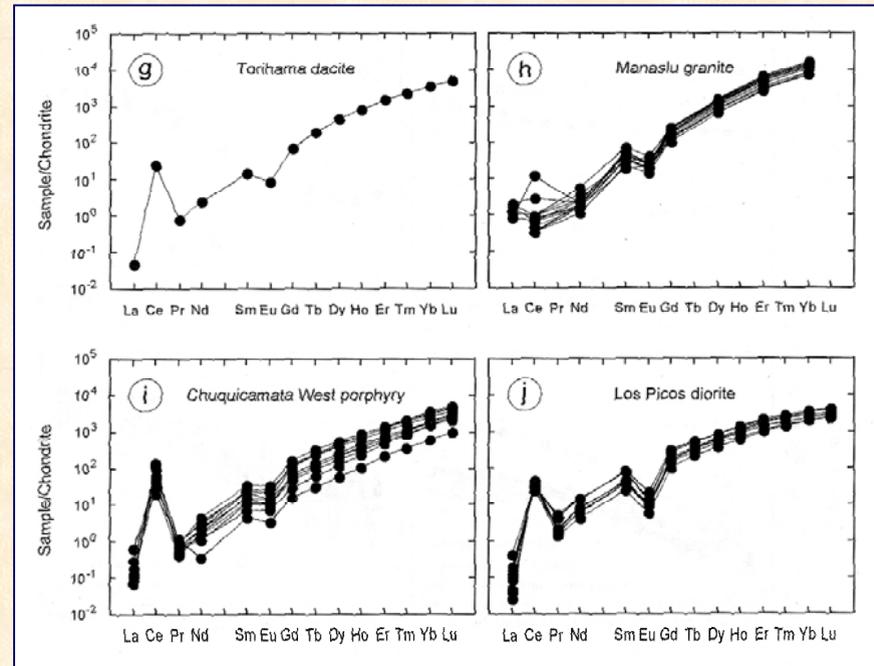


Pattern delle REE in ZIRCONI MAGMATICI



Zirconi kimberlitici, carbonatitici e da rocce derivate dal mantello hanno un pattern arricchito in HREE, piatto e senza alcuna significativa anomalia in Eu.

Zirconi magmatici non alterati di **origine crostale** hanno un pattern normalizzato alla condrite, caratterizzato da impoverimento in LREE e arricchimento in HREE, con un'anomalia positiva in Ce e un'anomalia negativa in Eu.



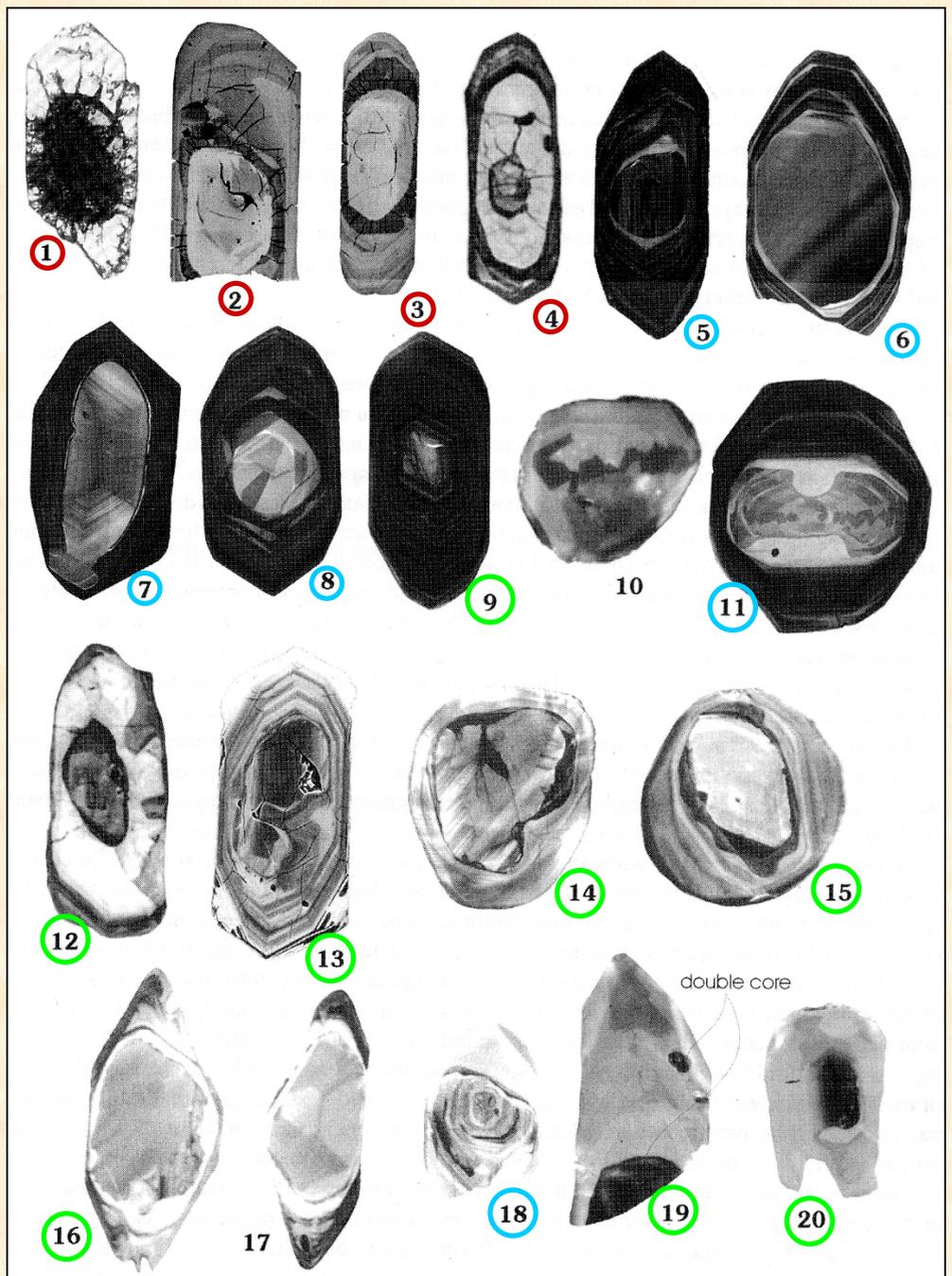
(da Hoskin & Schaltegger, 2003)

XENOCRISTALLI di zircone in rocce magmatiche e di alto grado metamorfico

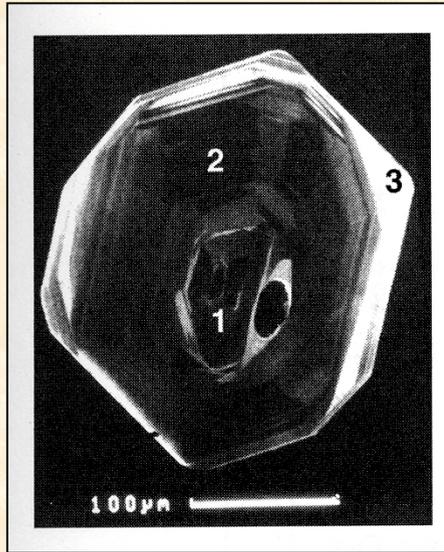
1-4: nucleo più ricco in U della periferia;
l'espansione del nucleo può provocare
la fratturazione della più rigida periferia.

5-8,11,18: superfici geometriche
separano il nucleo dalla periferia,
troncando le zonature interne.

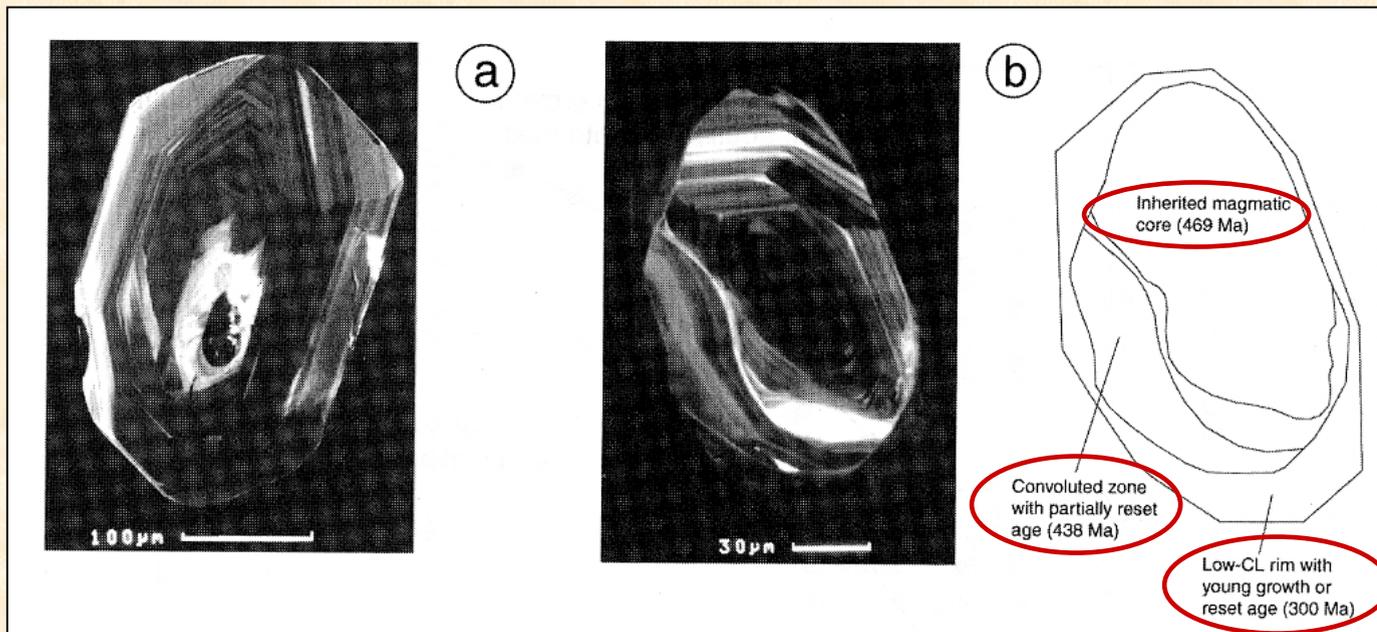
2,3,9, 12-16, 19,20: ...oppure separano
nuclei arrotondati, non zonati.



Tessiture interne negli ZIRCONI METAMORFICI



- Sequenza comune di strutture di crescita:
- 1) nucleo
 - 2) dominio zonato a settori
 - 3) parte esterna con zonatura oscillatoria.
- (da Schaltegger *et al.*, 1999)



Tessiture di
ricristallizzazioni

Ricristallizzazione e nuova crescita di zircone in rocce di alto grado metamorfico

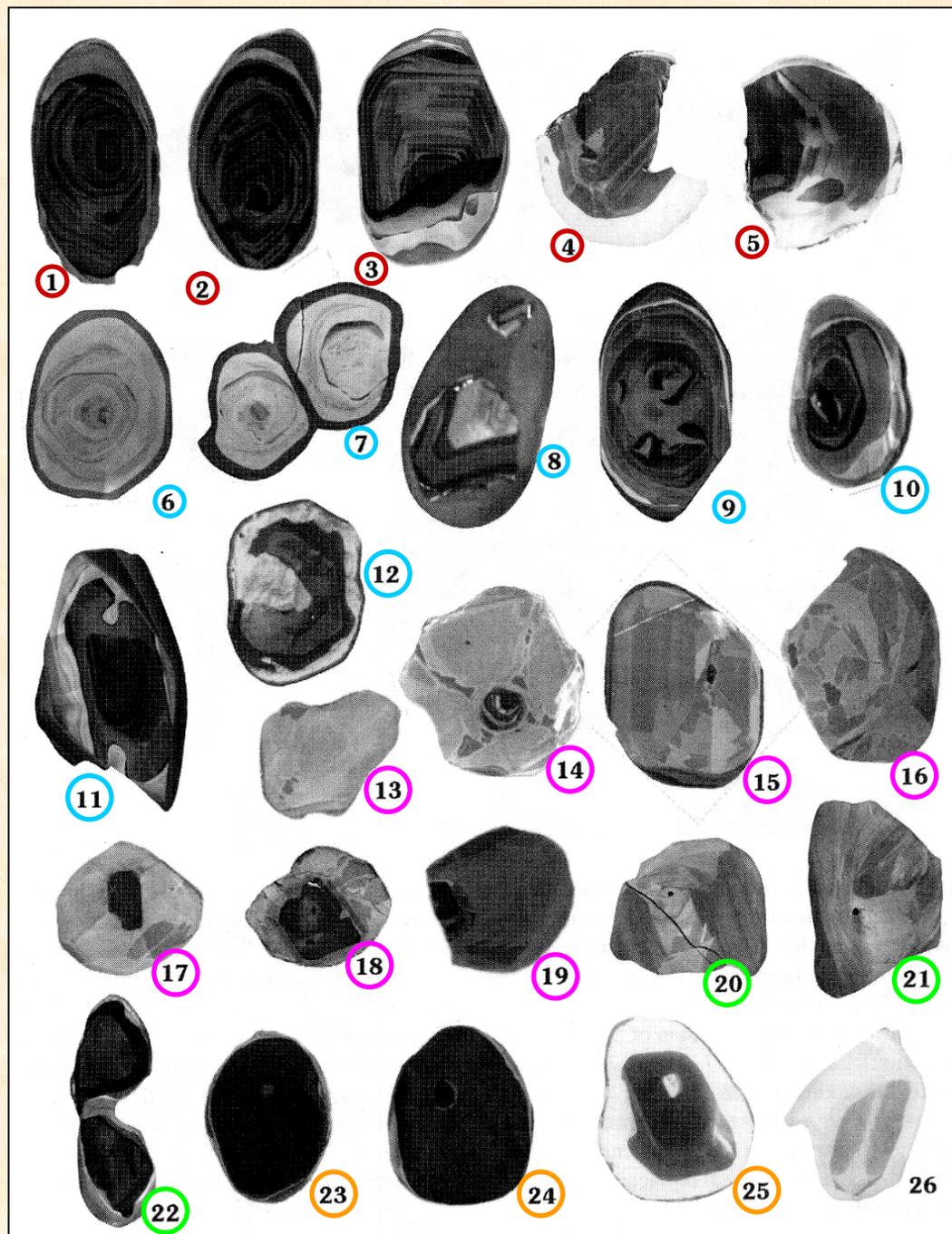
1-5: zircone euedrale originale tagliato da domini ricristallizzati o di nuova crescita, di composizione omogenea.

6-12: zirconi con zonature concentriche molto irregolari, localmente sovrimposte da zone di ricristallizzazione o di nuova crescita.

13-19: zonature a settori che localmente circondano zircone più vecchio.

20-22: tessiture caotiche, con locale comparsa di domini di flusso.

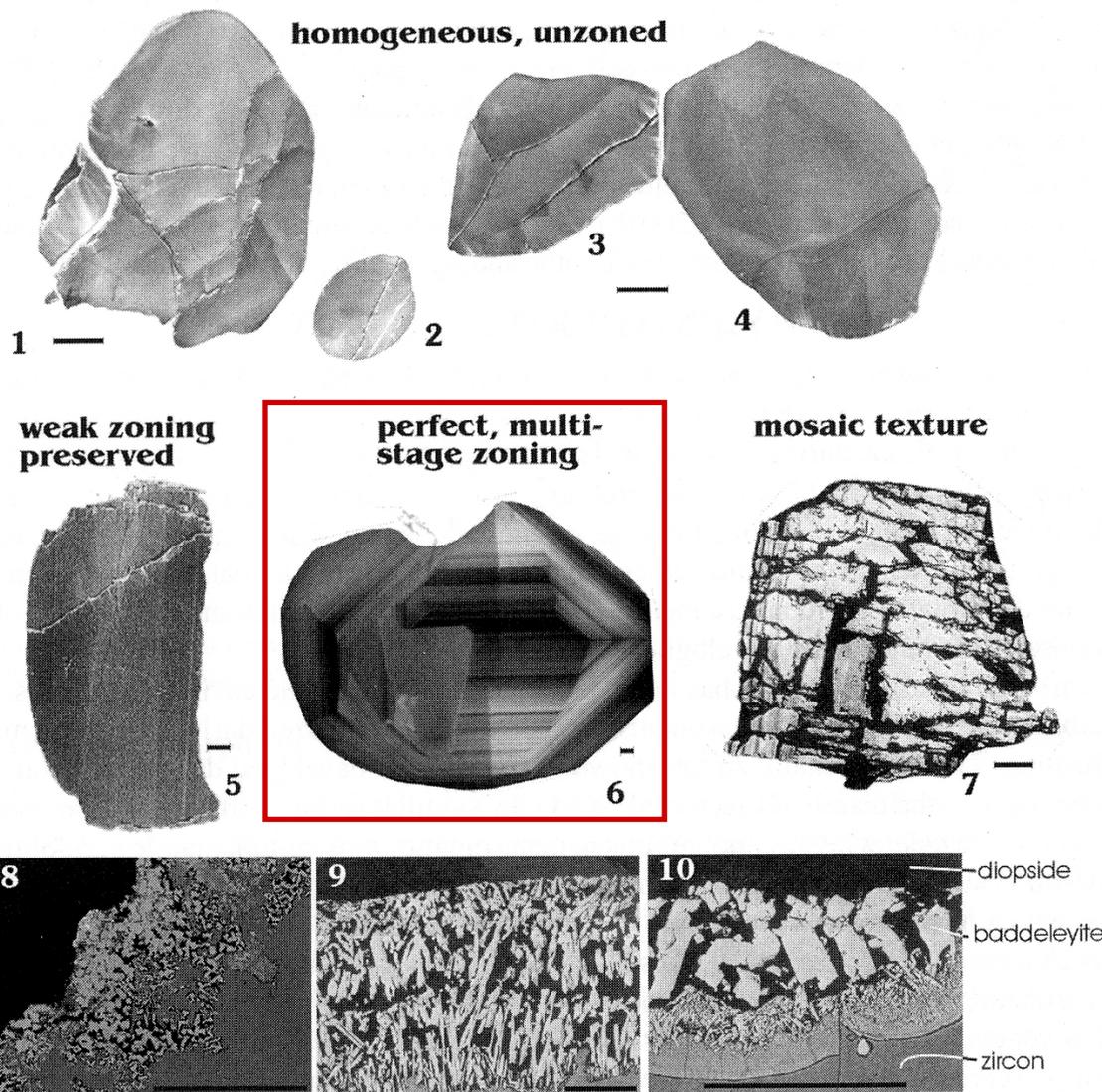
23-25: zircone con tessitura a bande omogenee.



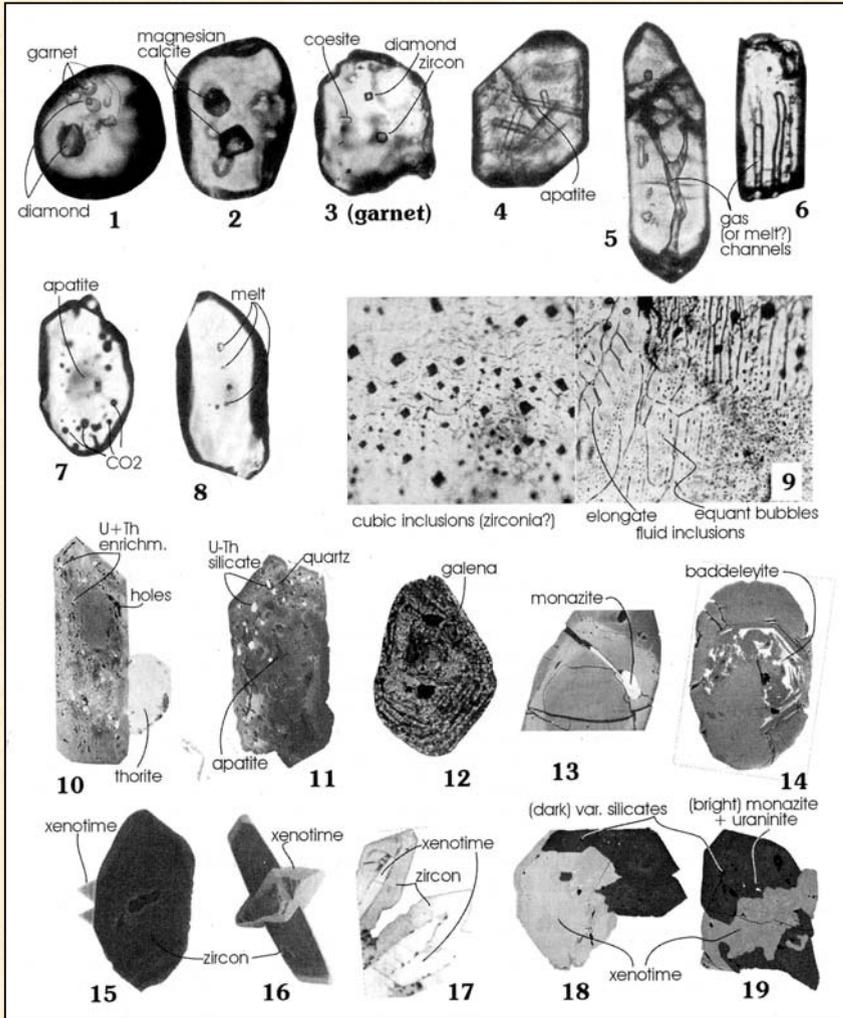
ZIRCONI KIMBERLITICI

Caratteristiche principali:

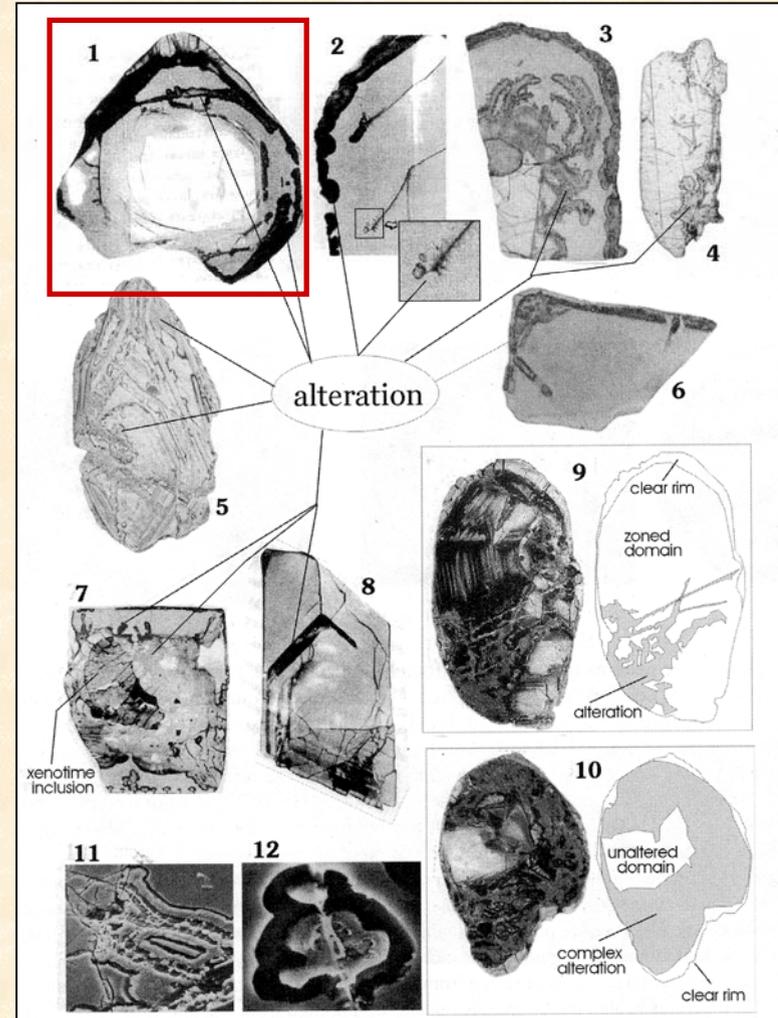
- dimensioni da millimetriche a centimetriche;
- morfologia anedrale;
- tessiture interne variabili.



Inclusioni, intercrescite e sovracrescite



Patterns di alterazione



DATAZIONI U-Th-Pb

I risultati riportati in numerosi lavori confermano che lo **ZIRCON** è altamente resistente al *resetting* isotopico nel metamorfismo di alto grado e persino alle temperature del magmatismo!

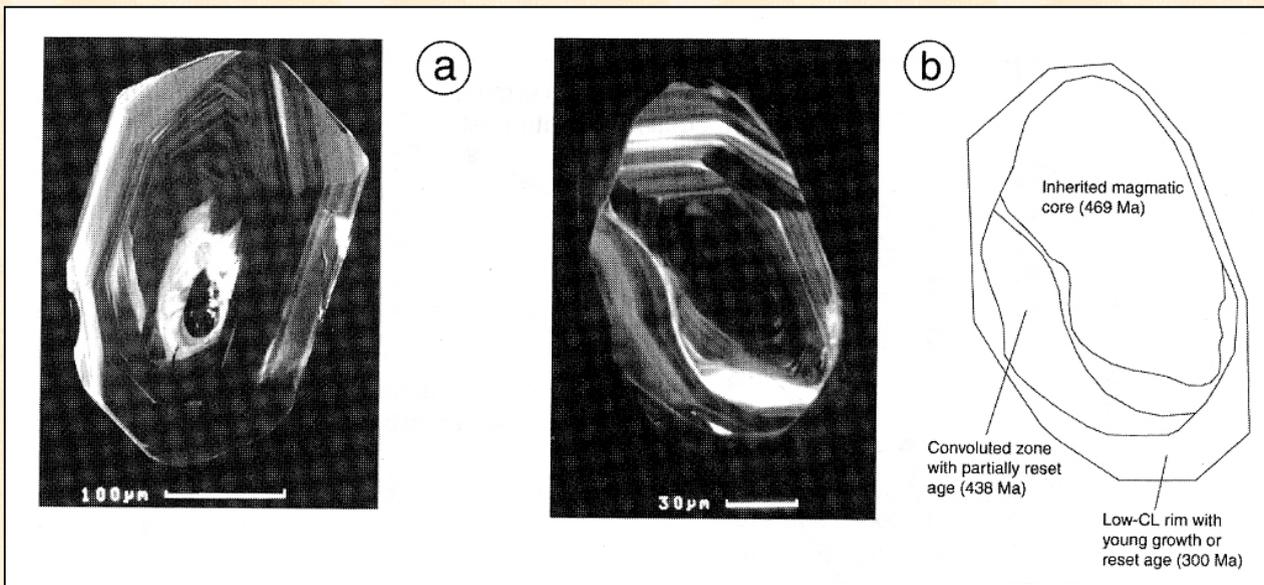
Lo **ZIRCON** contiene concentrazioni misurabili di:
U (media: 1330 ppm) e
Th (media: 560 ppm).

U e Th si trovano nello zirconio per sostituzione isomorfa di Zr^{4+} (R.I. = 0.87 Å) da parte di U^{4+} (R.I. = 1.05 Å) e Th^{4+} (R.I. = 1.10 Å) e per la presenza di inclusioni di thorite. Il Pb (R.I. = 1.32 Å) non è praticamente presente nello zirconio al momento della sua formazione.

Il tempo di dimezzamento degli isotopi naturali dell'uranio - ^{238}U e ^{235}U - è abbastanza lungo per coprire tutta la storia della terra, ma abbastanza corto perché gli elementi padre e figlio radiogenico possano essere misurati nei minerali.

Sistema U-Pb nello zirconio

Poiché si possono **DATARE** le diverse zone dello zirconio, è possibile individuare diversi eventi geologici registrati dal minerale e ricostruire la sua storia geologica.

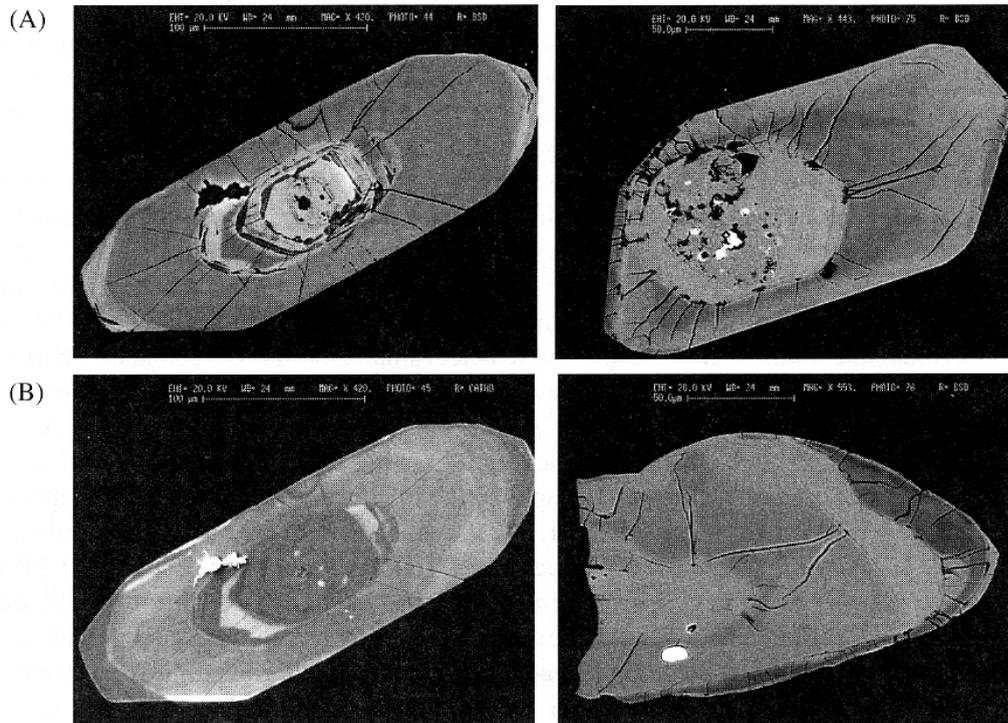


E' importante capire come il sistema U-Pb nello zirconio si comporti in differenti condizioni geologiche:

- 1) per migliorare l'accuratezza delle determinazioni delle età degli zirconi
- 2) per ottenere più informazioni cronologiche da sistemi isotopici disturbati.

SHRIMP (Sensitive High-Resolution Ion Micro-Probe)

Le analisi SHRIMP sono precedute dallo studio delle immagini in CL e BSE che rivelano: nuclei ereditati, sovracrescite magmatiche o metamorfiche e aree di ricristallizzazione, alterazioni, fratture e inclusioni.



(A) Immagine BSE di uno zirconio in gneiss con nucleo di 2700 Ma.

(B) Immagine CL dello stesso cristallo in (A).

(C) Immagine BSE di uno zirconio da uno gneiss di 2880 Ma con nucleo ereditato di 3060 Ma. Il nucleo è più ricco in U.

(D) Immagine BSE dello zirconio con 4 fasi di crescita. Le fasi meno ricche in U sono preferenzialmente *cracked*.

(da Davis et al., 2003)

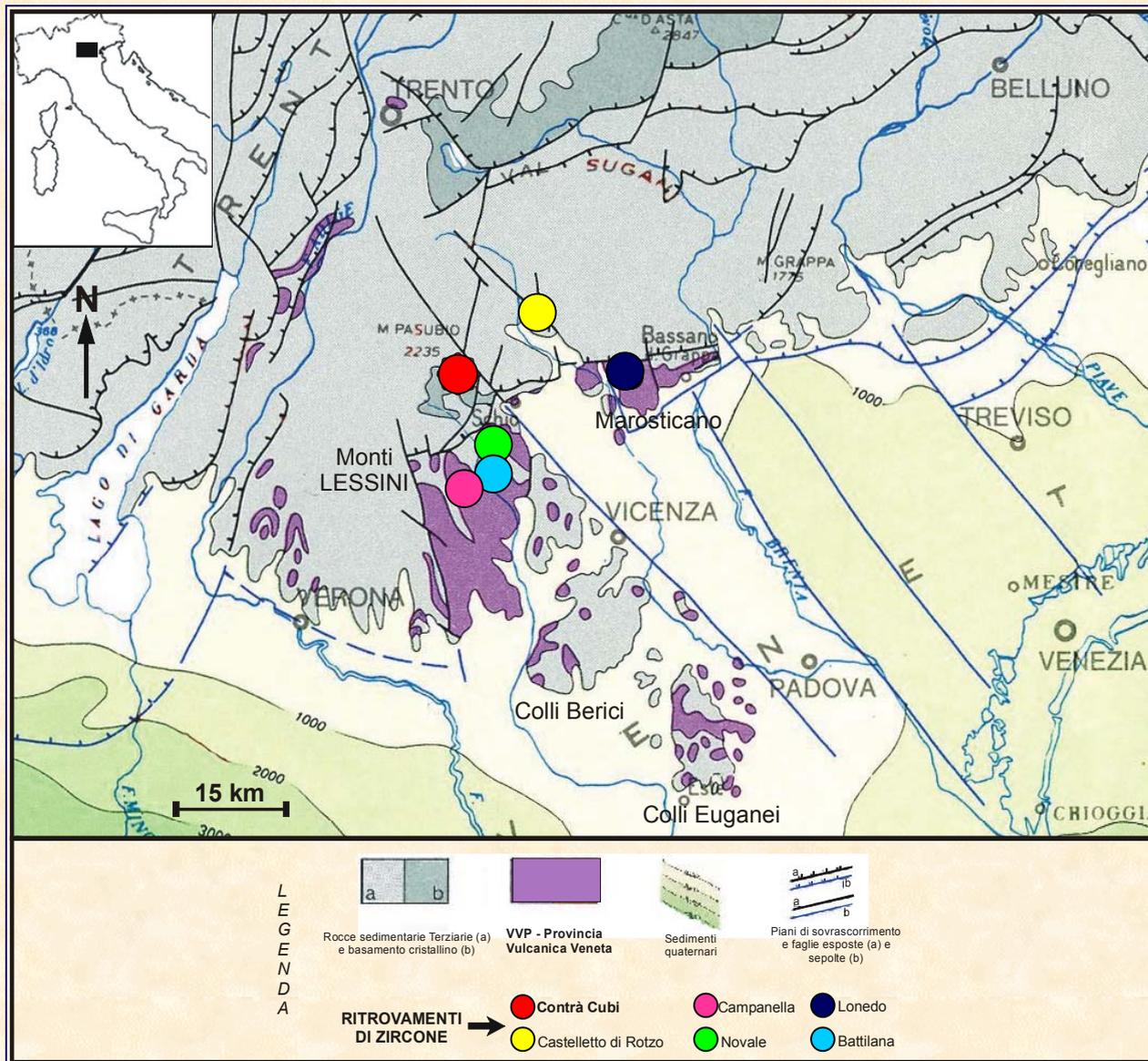
Problemi relativi al sistema U-Pb dello zirconio

- Anche in rocce raffreddate rapidamente, i cristalli di zirconio mostrano una notevole variazione nel loro contenuto di elementi in traccia, compresi gli elementi radioattivi U e Th.
- I cristalli sono spesso fortemente zonati, con differenze nel contenuto degli elementi in traccia di due o tre ordini di grandezza rispetto a distanze di pochi micron.
- Con il passare del tempo, il decadimento degli elementi radioattivi in questi cristalli genera una zonatura
 - nella concentrazione di Pb radiogenico
 - nella misura in cui la struttura cristallina è danneggiata dalla radiazione, se la temperatura rimane al di sotto di quella di *annealing*.

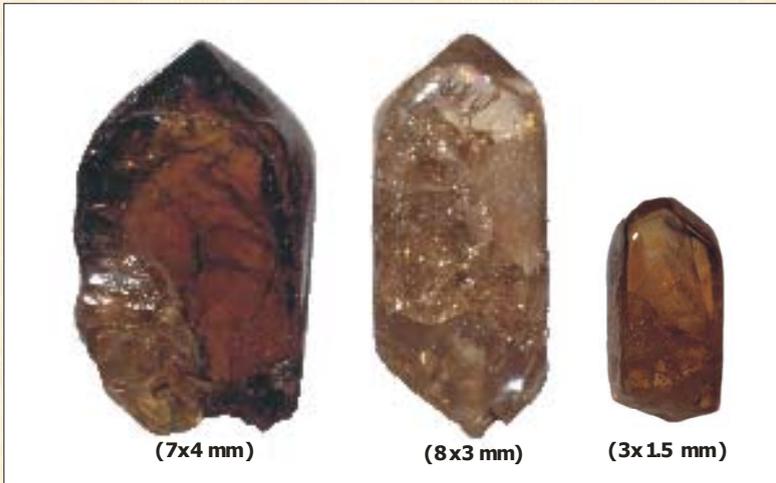
Ricordiamo gli effetti della radiazione sullo zirconio:

- espansione differenziale del reticolo cristallino, con fratturazioni;
- zone più o meno danneggiate;
- indebolimento dell'intero cristallo;
- distruzione di tutte le tracce del reticolo cristallino.

ZIRCONI nell'area del Vicentino (VVP - Provincia Vulcanica Veneta)



Gli ZIRCONI magmatici della VVP

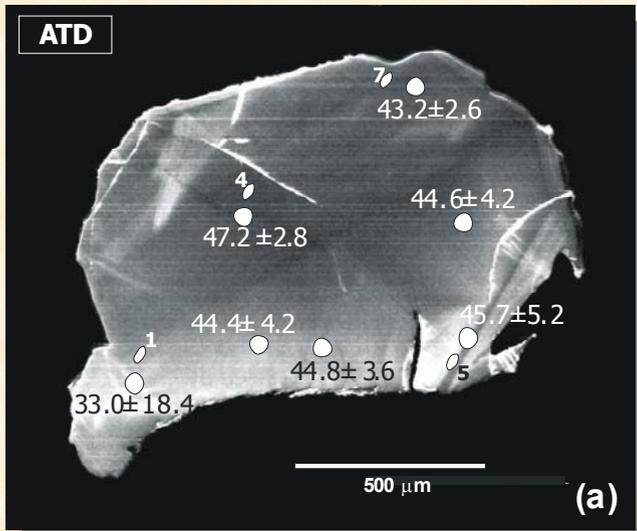


**Si tratta di MEGACRISTALLI
con caratteristiche:**

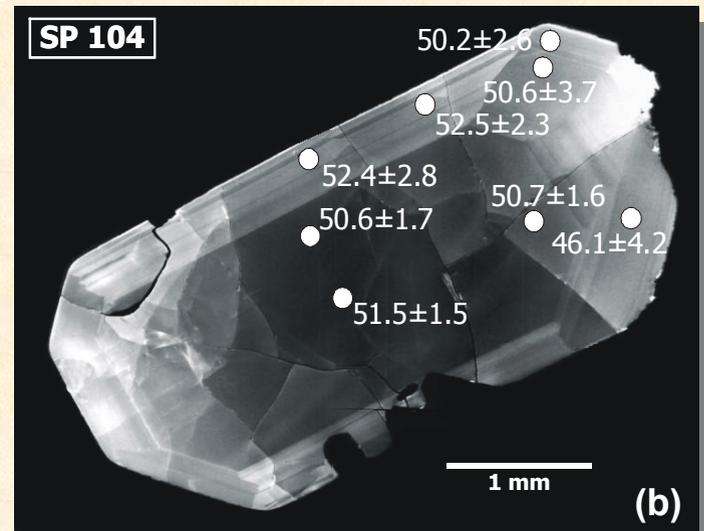
- morfologiche
- cristallografiche
- di composizione isotopica
dell'ossigeno

**simili a quelle di zirconi
magmatici del mantello.**

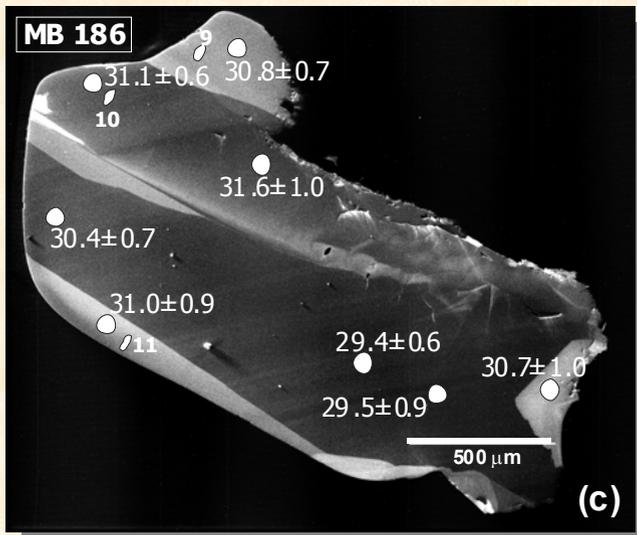
Datazioni U-Pb degli zirconi della VVP



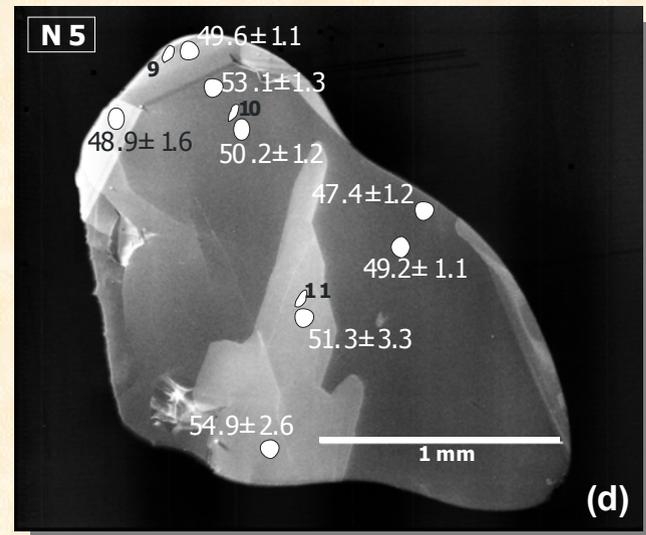
Età media: 44.9±2.8 Ma



Età media: 51.1±1.5 Ma

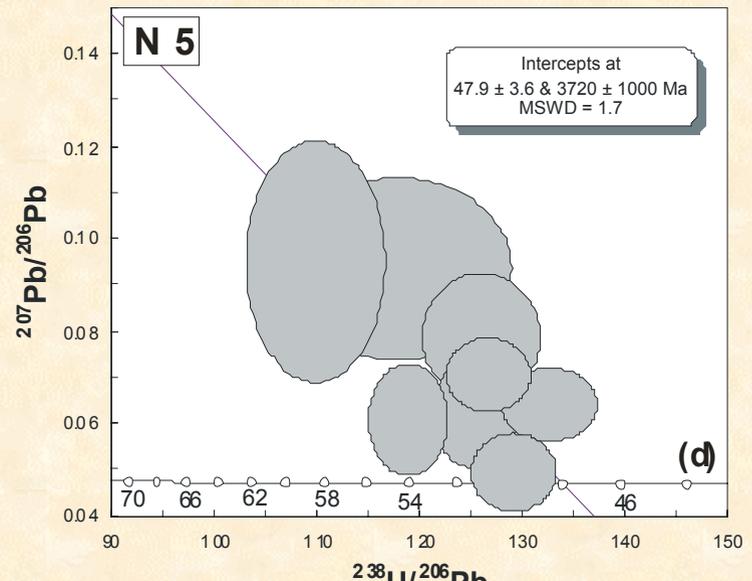
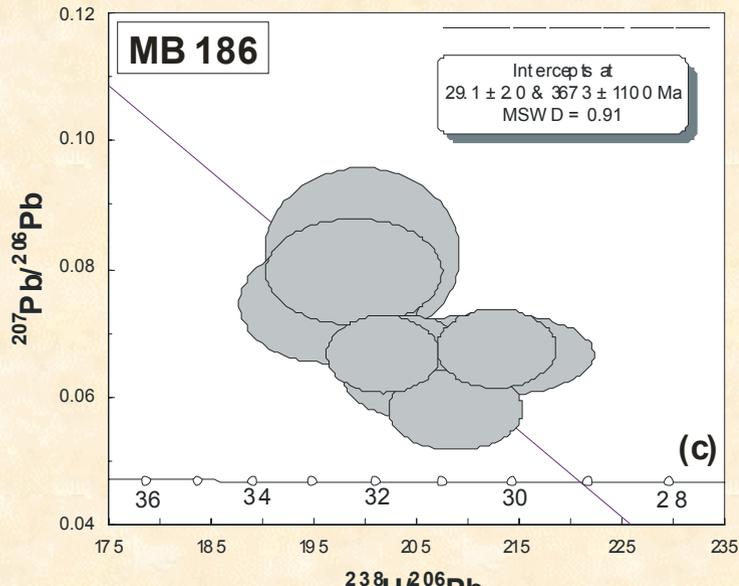
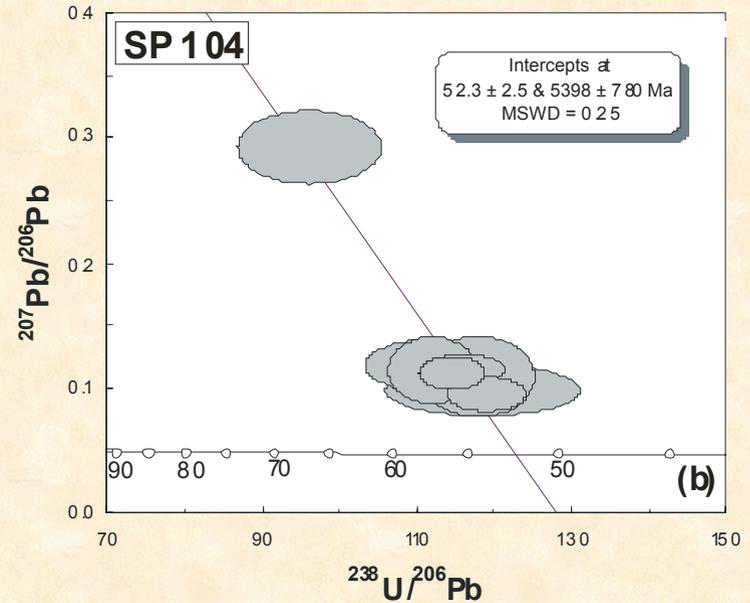
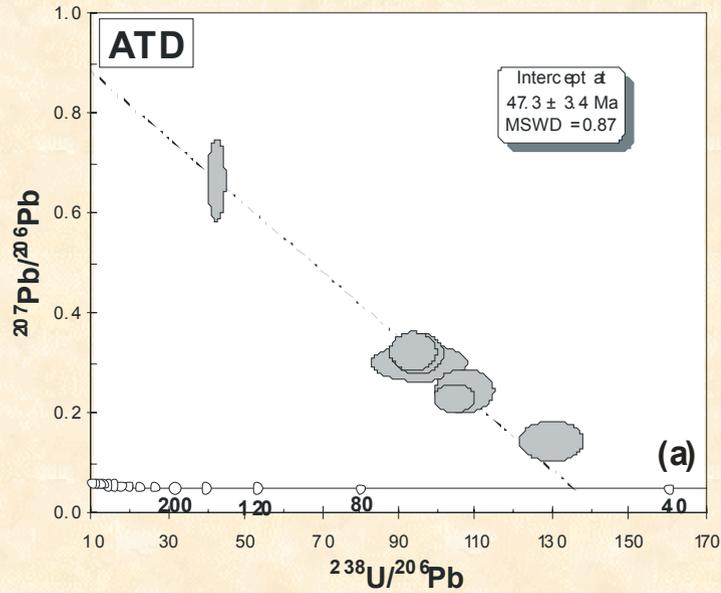


Età media: 30.45±0.51 Ma



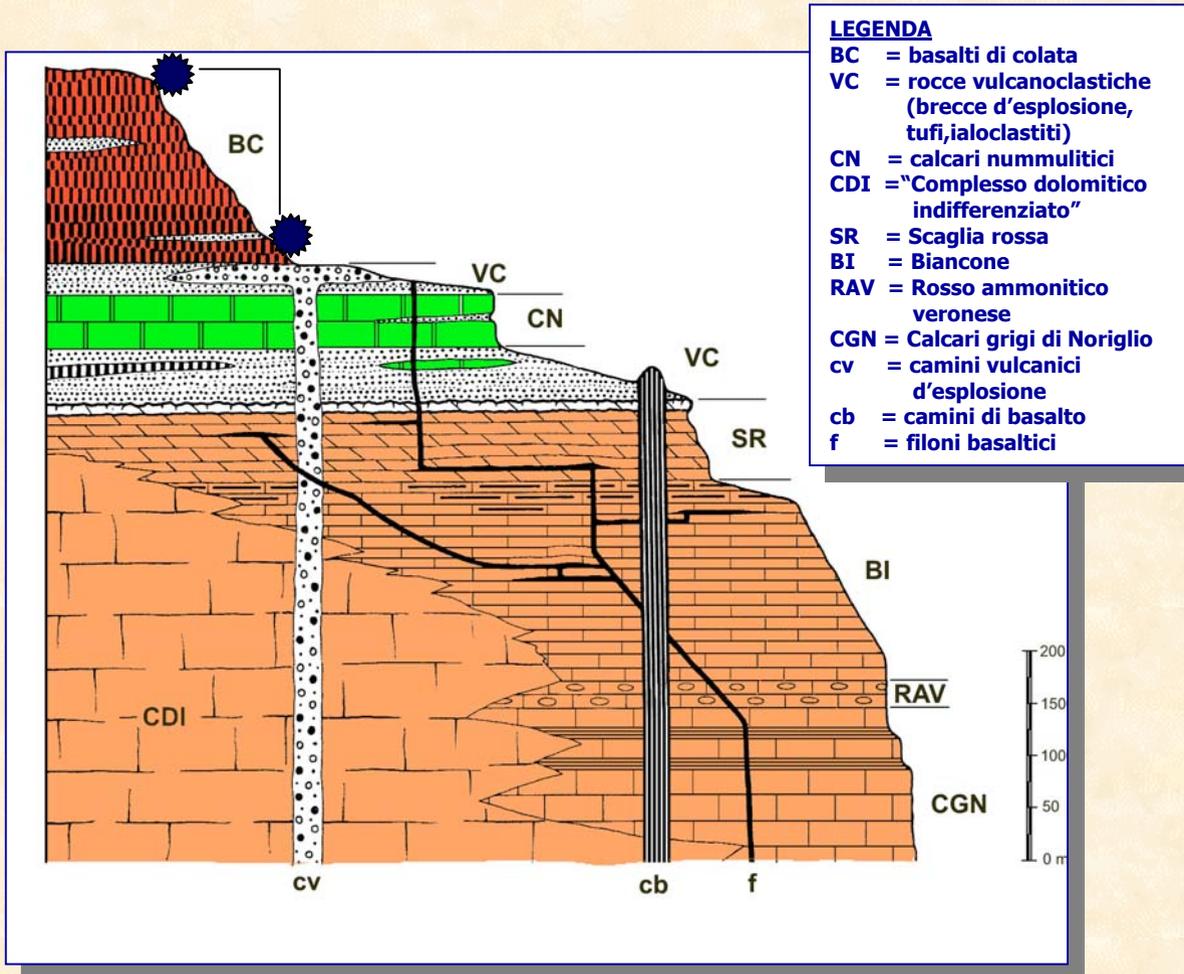
Età media: 49±1.0 Ma

Diagrammi Tera-Wasserburg



Età delle intrusioni magmatiche

■ Le età U-Pb degli zirconi corrispondono all'età stratigrafica dei due principali eventi vulcanici mafici alcalini nell'area Veneta (Eocene Medio e Oligocene; Piccoli, 1966; De Vecchi and Sedea, 1995).



■ Questo fatto, insieme alle caratteristiche tessiturali e compositive escluderebbero la possibilità che questi zirconi fossero ereditati.

■ L'attività magmatica Terziaria nel Veneto sarebbe stato un processo di lunga durata (circa 20 Ma) che ha coinvolto almeno due episodi di fusione del mantello.