



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

SCUOLA DI SCIENZE

DIPARTIMENTO DI GEOSCIENZE

Direttore: Prof.ssa Cristina Stefani

TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN  
GEOLOGIA E GEOLOGIA TECNICA

**FERROPERICLASIO IN DIAMANTI DI MANTELLO  
INFERIORE: UNO STUDIO DELLE INCLUSIONI**

*Relatore: Prof. Fabrizio Nestola*  
*Correlatore: Dott.ssa Mariangela Schiazza*

*Laureando: Riccardo Reali*

ANNO ACCADEMICO 2013 / 2014



## Abstract

The present study was carried out by single-crystal X-ray diffraction on seven inclusions of ferropericlase still trapped in two different diamonds from Juina (Brazil), classified as “super-deep diamonds” and called BZ270 (three inclusions analysed) and JUC4 (four inclusions analysed). Ferropericlase constitutes the only type of inclusions identified in such samples.

Inclusions in diamonds represent the unique direct way to compare the relative abundances of different phases from the Earth’s mantle with respect to experimental evidences by which, at the boundary between the transition zone and the lower mantle, ringwoodite transforms in ferropericlase and Mg-perovskite. According to such experimental data, the typical association of phases included in lower mantle diamonds has always been considered that of ferropericlase and enstatite, this last thought to be the retrograde product of Mg-perovskite.

Based on literature data, the analysis of inclusions in diamonds instead “tells” a different story. In detail, not only ferropericlase in diamonds is the most recurrent phase, with a percentage of about 55% against about 20% expected from laboratory experiments, but its composition is much iron richer with respect to what we could expect from ringwoodite decomposition. Further laboratory experiments demonstrated that ferropericlase could be also originated by the decomposition of carbonates and by the reaction between C-O-H fluids and surrounding mantle rocks, at any depth in the Earth’s mantle. This could explain both the large abundance of ferropericlase in diamonds and its composition, much iron richer than what expected.

For all inclusions studied in this work, their compositions were determined thanks to methodology developed right for the study of inclusions still trapped within diamonds. In addition, the crystallographic orientations of inclusions with respect to their host diamonds were calculated. The three inclusions in diamond BZ270 have comparable composition,  $(\text{Mg}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})\text{O}$ , whereas the four inclusions in diamond JUC4 have compositions  $(\text{Mg}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{O}$  and  $(\text{Mg}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})\text{O}$ . All seven

inclusions investigated share with their respective diamonds the (111) plane, indicating a possible epitaxial relationship.

The results here obtained in terms of composition and crystallographic orientation, combined with the different mechanisms of genesis and depth of formation, suggest a syngenetic relationship between ferropericlase and diamond.

## Riassunto

Nel presente lavoro di tesi è stato condotto uno studio in diffrazione a raggi X a cristallo singolo su un totale di sette inclusioni di ferropericlasio ancora intrappolate all'interno di due diamanti provenienti da Juina (Brasile) e classificati come "diamanti super-profondi", denominati BZ270 (3 inclusioni analizzate) e JUC4 (quattro inclusioni analizzate). Il ferropericlasio costituisce l'unica tipologia di inclusione identificata all'interno di tali campioni.

Le inclusioni nei diamanti costituiscono l'unica possibilità diretta di confronto delle abbondanze relative delle diverse fasi del mantello terrestre rispetto alle evidenze ottenute mediante metodi sperimentali, secondo cui, al limite tra zona di transizione e mantello inferiore, la ringwoodite si destabilizza in ferropericlasio e perovskite di magnesio. In accordo con i dati sperimentali, l'associazione tipica di fasi incluse nei diamanti di mantello inferiore è sempre stata ritenuta essere costituita da ferropericlasio ed enstatite, con quest'ultima fase considerata come il prodotto di retrocessione della Mg-perovskite.

Da letteratura, l'analisi delle inclusioni nei diamanti invece racconta una "storia" diversa. Nel dettaglio, non solo il ferropericlasio nei diamanti è nettamente la fase più ricorrente, con una percentuale del 55% contro il 20% atteso da esperimenti di laboratorio, ma la sua composizione è molto più arricchita in ferro rispetto a quanto ci si aspetterebbe da un prodotto di destabilizzazione della ringwoodite. Da ulteriori esperimenti di laboratorio è stato inoltre dimostrato come il ferropericlasio possa trarre origine, a tutte le profondità del mantello terrestre, anche dalla destabilizzazione di carbonati e dall'interazione di fluidi C-O-H con le circostanti rocce di mantello. Questi ultimi due meccanismi genetici potrebbero spiegarne sia l'eccezionale abbondanza come fase inclusa nei diamanti rispetto ai contenuti attesi dagli esperimenti di laboratorio, sia la particolare composizione chimica, molto più ricca in ferro di ciò che potrebbe essere previsto.

Per tutte le inclusioni studiate sono state determinate la composizione (grazie ad una metodologia sviluppata proprio per lo studio delle inclusioni ancora intrappolate nei diamanti) e le relazioni di orientazione cristallografica tra

diamante e inclusioni. Le tre inclusioni del diamante BZ270 hanno composizione paragonabile,  $(\text{Mg}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})\text{O}$ , mentre le quattro inclusioni del diamante JUC4 a due a due hanno mostrato composizioni di  $(\text{Mg}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{O}$  e  $(\text{Mg}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})\text{O}$ . Tutte e sette le inclusioni condividono il piano (111) con il piano (111) dei rispettivi diamanti, indicando una possibile relazione di epitassia.

I risultati ottenuti in termini di composizione chimica e orientazione cristallografica, combinati con le varie possibilità di genesi e profondità di formazione, suggeriscono una relazione di singenesi tra ferropericlasio e diamante.

# Indice

<b>1. Introduzione</b>	1
<b>1.1. Perché studiare i diamanti?</b>	1
<b>1.2. Le inclusioni nei diamanti</b>	9
1.2.1. Gli assemblaggi metaperidotitici	10
1.2.2. Gli assemblaggi metabasitici	13
1.2.3. Dagli esperimenti alle inclusioni nei diamanti	14
1.2.3.1. Inclusioni in diamanti litosferici	16
1.2.3.2. Poche informazioni dalla zona di transizione	21
1.2.3.3. Inclusioni in diamanti di mantello inferiore	22
<b>1.3. Il ferropericlasio</b>	26
1.3.1. La soluzione solida MgO-FeO	26
1.3.2. Il paradosso del ferropericlasio nei diamanti	28
<b>1.4. Singenesi o protogenesi? Un dibattito ancora aperto</b>	30
1.4.1. Principali evidenze a favore della singenesi	30
1.4.2. Evidenze a favore della protogenesi	31
1.4.3. E l'epitassia?	33
<b>2. I campioni analizzati e le tecniche utilizzate</b>	37
<b>2.1. Materiali in studio: provenienza e caratterizzazione</b>	37
2.1.1. Il deposito alluvionale di Sao Luiz, Juina, Brasile	37
2.1.2. I diamanti di Juina al microscopio	38
<b>2.2. Diffrazione a raggi a cristallo singolo: la tecnica</b>	43
2.2.1. Le strumentazioni utilizzate	44
2.2.2. La matrice di orientazione	47
2.2.3. Il raffinamento strutturale	48
<b>2.3. La pressione di formazione</b>	51
<b>3. Risultati e discussioni</b>	54
<b>3.1. Composizioni chimica delle inclusioni analizzate</b>	54
<b>3.2. Lato di cella e pressione di formazione del fPer nel diamante BZ270</b>	57
<b>3.3. Lato di cella del fPer nel diamante JUC4</b>	62
<b>3.4. Orientazione cristallografica tra fPer e diamante</b>	63
<b>3.5. Qual è l'origine del ferropericlasio nei diamanti?</b>	66
<b>4. Conclusioni</b>	69
<b>5. Bibliografia</b>	74
<b>6. Ringraziamenti</b>	82





# 1. Introduzione

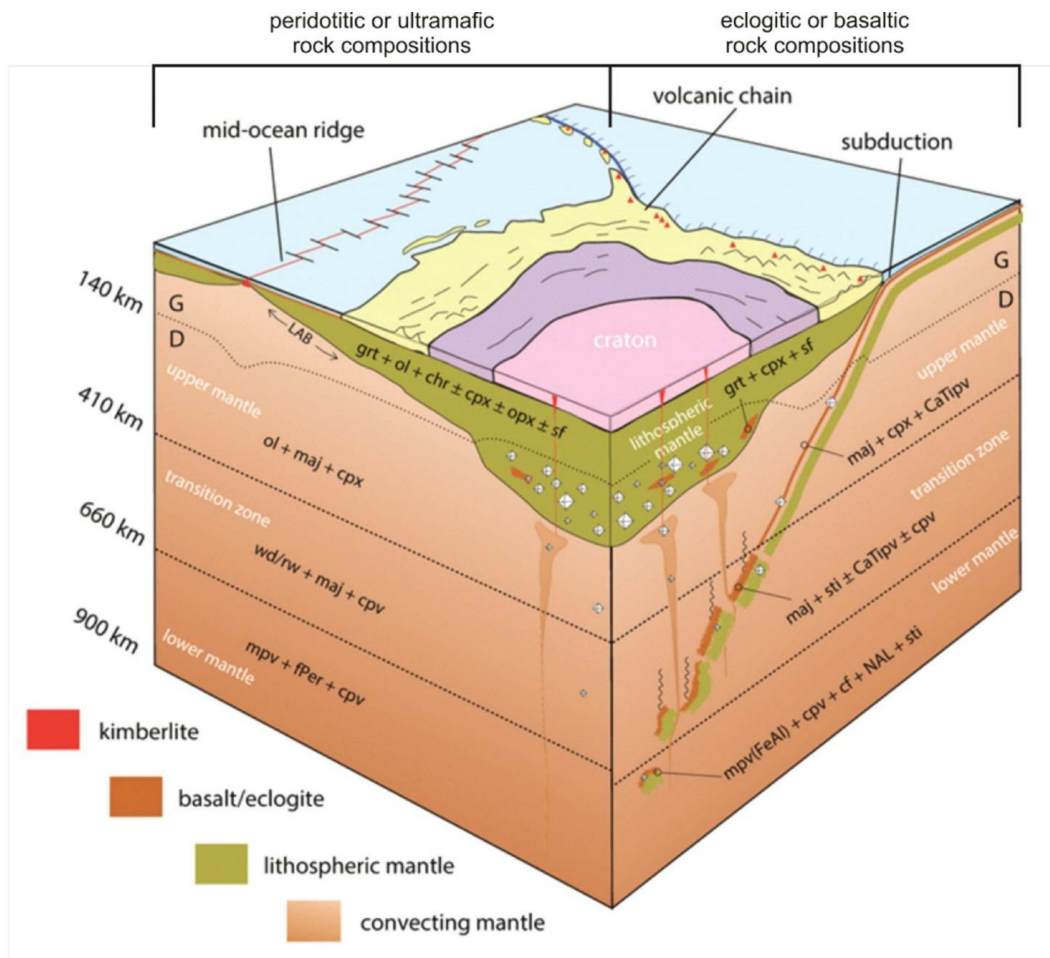
## *1.1. Perché studiare i diamanti?*

Il diamante, polimorfo cubico del carbonio con gruppo spaziale  $Fd3m$ , è tra i composti cristallini più studiati nelle Scienze della Terra e dei Materiali, poiché non solo costituisce un fondamentale veicolo di informazioni da enormi profondità terrestri per effetto del suo campo di stabilità, età e composizione, ma allo stesso tempo risulta essere un materiale con proprietà molto peculiari e uniche nel campo della tecnologia.

Laddove presenti, i cristalli racchiusi all'interno dei diamanti sotto forma di inclusioni rappresentano un'opportunità unica di osservazione diretta dei materiali presenti nel mantello terrestre, a profondità a cui altrimenti sarebbe impossibile accedere.

Nella litosfera le temperature e le profondità minime necessarie alla formazione del diamante sono rappresentate dal limite inferiore di 800 °C a 125 km e 1400 °C a 170 km (Stachel and Harris, 2008). Queste condizioni sono compatibili solo in presenza di una litosfera ispessita che presenti isoterme molto depresse, ovvero con un basso gradiente geotermico, che possano far traslare verso l'alto la profondità a cui avviene la transizione di fase grafite-diamante (Figura 1).

E' ben noto che la litosfera continentale è più spessa laddove è più vecchia (Shirey and Shigley, 2013), perciò i cratoni – regioni continentali che da molto tempo hanno cessato di prendere parte a processi attivi di tettonica delle placche – rappresentano lo scenario ideale per la formazione e preservazione del diamante, avendo radici litosferiche profonde e quindi più fredde rispetto all'astenosfera circostante. Ciò è dovuto principalmente a due fattori: il calore nella litosfera si trasmette perlopiù attraverso conduzione, un meccanismo meno efficiente della convezione, la quale costituisce il processo dominante all'interno dell'astenosfera. Secondariamente, queste porzioni arcaiche di materiale cristallizzato hanno subito un gran numero di processi di estrazione di fluidi, i quali hanno lasciato un residuo estremamente impoverito in elementi chimici in grado di produrre calore per decadimento radioattivo, come K, Th e U (Stachel and Harris, 2008).



**Figura 1:** Inquadramento generale del campo di stabilità dei diamanti, in relazione all'andamento della transizione di fase grafite (G) – diamante (D) indicata dalla linea puntinata. Il limite litosfero-astenosferico (LAB) si sposta a profondità maggiori in corrispondenza dei cratoni, le cui radici litosferiche presentano le condizioni ideali per la formazione e la preservazione del diamante. Diverse popolazioni di diamante possono essere campionate dal medesimo evento kimberlitico, il quale si origina alla base della litosfera in corrispondenza di minimi gradi di fusione, probabilmente innescati dalla risalita di plume provenienti dal mantello inferiore e dalla zona di transizione – i cui limiti sono evidenziati. Nella figura sono indicati anche gli assemblaggi delle diverse fasi in materiali peridotitici (parete di sinistra) ed eclogitici (parete di destra), al variare della profondità nel mantello. Per la loro descrizione e significato dei relativi simboli si rimanda al paragrafo 1.2. Modificato da Shirey et al. (2013).

È importante sottolineare che queste radici litosferiche ispessite, per loro stessa conformazione, sono estremamente antiche (Archeano-Proterozoiche) così come i diamanti che contengono: i diamanti litosferici, infatti, tipicamente hanno un'età compresa tra 1.0 e 3.5 Ga. La loro cristallizzazione, quindi, è certamente avvenuta durante o immediatamente dopo l'accrescimento della litosfera subcratonica.

Perciò, questi diamanti rappresentano dei veri e propri scrigni in grado di preservare pressoché intatte alcune preziose informazioni sulla composizione e sulla storia del mantello nei suoi stadi primordiali e durante il suo successivo sviluppo.

Il diamante non è un minerale esclusivo della litosfera: qualora siano presenti le giuste condizioni ossido-riduttive con sufficiente carbonio libero da permetterne la formazione, infatti, quasi l'intero mantello al disotto di ca.140 km è potenzialmente in grado di ospitare diamante.

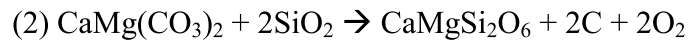
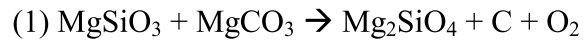
I diamanti sono trasportati verso la superficie terrestre da tre peculiari magmi alcalini, distinti sulla base della loro composizione in kimberlitico (il più ricorrente), lamproitico e lamprofirico (Gurney et al., 2010). Generalmente, questi tipi di magma non ossidanti e relativamente ricchi in volatili e MgO traggono origine da profondità approssimabili alla base del mantello litosferico (Fig. 1) e sono caratterizzati da bassi gradi di fusione e risalita rapida, con successiva messa in posto esplosiva alla superficie. La genesi di questi magmi non è in alcun modo legata alla genesi dei diamanti che trasportano in superficie: diamanti litosferici di età archeano-proterozoica vengono rinvenuti, infatti, all'interno di rocce vulcaniche perlopiù kimberlitiche le cui età spaziano dal Proterozoico inferiore al Cretaceo-Paleogene.

Esempi incredibilmente significativi di diamanti originatisi da processi geologicamente attivi sono i cosiddetti diamanti “super-deep” o “super-profondi”, formati a profondità maggiori rispetto a quelli litosferici, come ad esempio nella zona di transizione (tra 410 e 660 km) e nella porzione sommitale del mantello inferiore (appena al di sotto dei 660 km), in porzioni di mantello soggette a flusso convettivo di materiale allo stato solido. I diamanti super-profondi, come evidenziato in Fig. 1, molto spesso vengono rinvenuti insieme a diamanti litosferici all'interno degli stessi depositi kimberlitici. Dato che la loro cristallizzazione può avvenire fino a 800 km di profondità – ben al di sotto della massima profondità di origine delle kimberliti, che può essere considerata intorno ai 300 km – è necessario considerare un plume di mantello come mezzo di trasporto dei diamanti super-profondi, a partire dalla loro profondità di

formazione sino alla base della litosfera. Qui la formazione di magmi kimberlitici è probabilmente innescata dai primi stadi di fusione del mantello, probabilmente indotti dalla risalita del plume stesso. Forse proprio per questa ragione i diamanti super-profondi mostrano età significativamente simili a quelle delle kimberliti che li ospitano. Ciò è dimostrato da Bulanova et al. (2010), che attraverso il metodo U-Pb hanno datato a 107 Ma un'inclusione costituita da una fase ricca in Ca e Ti con la stechiometria della Ca-perovskite, presente in un diamante rinvenuto nella kimberlite Collier-4 di Juina, Brasile, datata 93 Ma. Questo risultato pone le età dei diamanti super-profondi in forte contrasto con quelle estratte dai diamanti litosferici, essendo questi ultimi considerevolmente più vecchi dell'evento che li ha messi in posto (es. l'eruzione kimberlitica).

I diamanti si formano nel mantello per metasomatismo (Shirey et al., 2013), un processo in cui fluidi allo stato supercritico o fusi reagiscono con le rocce mantelliche attraverso cui transitano. Il principale agente metasomatico è una fase mobile arricchita in carbonio, cui comunemente ci si riferisce con la dicitura "fluido o fuso a C-O-H", che reagisce con il materiale che incontra ed è in grado di cristallizzare diamante attraverso variazioni dello stato redox del carbonio (presente, al suo interno, principalmente sotto forma di metano o anidride carbonica). I fluidi o fusi metasomatici in grado di portare alla formazione del diamante hanno a disposizione come reservoir di carbonio sia il mantello primitivo che la litosfera subdotta. La cristallizzazione e la stabilità del diamante sono, quindi, strettamente connesse allo stato di ossidazione del mantello.

I due litotipi principali all'interno dei quali il diamante può crescere, se si verificano le giuste condizioni, sono peridotite ed eclogite, caratterizzate da differenti reazioni che portano alla formazione del diamante. Nella peridotite, enstatite e magnesite potrebbero reagire a formare olivina e diamante – reazione (1), denominata EMOD – mentre in rocce eclogitiche si ritiene che l'equilibrio DCDD – dolomite + coesite = diopside + diamante – possa controllare la stabilità del diamante e dei minerali presenti nell'ambiente di reazione ed è indicato nella seconda reazione di sotto riportata.



Nestola et al. (2014) propongono un modello alternativo in cui un fluido a C-O-H percola attraverso una roccia di mantello ricca in olivina, forzandone la dissoluzione selettiva e, se richiesto dai vincoli dovuti al bilancio di massa del sistema, la sua riprecipitazione altrove. Sotto questa luce, la reazione EMOD verrebbe rimpiazzata da tale modello, in quanto la presenza di olivina singenetica tra i prodotti della reazione che forma il diamante non sarebbe più necessaria. L'evidenza sperimentale dello studio, che suggerisce la protogenesi delle inclusioni di olivina presenti nei diamanti analizzati, depone a favore di questa interpretazione.

La reazione DCDD può avere luogo in condizioni più ossidanti rispetto alla EMOD, perciò il campo di stabilità del diamante è più ampio in rocce eclogitiche piuttosto che peridotitiche. Questo dato di fatto spiega il maggior quantitativo di diamante che le eclogiti, potenzialmente, possono ospitare rispetto alle peridotiti, a parità di condizioni.

Studi sperimentali hanno dimostrato che all'aumentare della pressione,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  si stabilizza all'interno della struttura dei minerali del mantello sublitosferico a discapito di  $\text{FeO}$ ; risultando in un aumento dell'ossigeno legato nei silicati di mantello e in una conseguente riduzione del resto dei minerali. Quindi è lecito supporre che alla base del mantello superiore, nella zona di transizione e nel mantello inferiore ci siano condizioni riducenti e quindi potenzialmente idonee alla precipitazione di diamante a tutte le profondità (Shirey and Shigley, 2013).

La preservazione della tessitura originale dell'incassante diamantifero durante il trasporto verso la superficie varia in base ai minerali che lo costituiscono. La presenza di magnesite nella reazione EMOD facilita la disgregazione meccanica della peridotite durante l'ascesa, distruggendo le relazioni tessiturali tra diamante e roccia che lo ospita. Al contrario, questo non avviene (completamente) nelle eclogiti, i cui xenoliti solitamente sopravvivono al trasporto ad opera del magma kimberlitico.

Poco si sa, dal punto di vista tessiturale, su dove i diamanti super-profondi risiedono all'interno dell'incassante mantellico (Shirey and Shigley, 2013). Considerata la natura mobile, convettiva, che caratterizza le fasi presenti nella zona di transizione e nel sottostante mantello inferiore, non sarà possibile per il diamante risiedere in fratture aperte; perciò quest'ultimo si formerà piuttosto in regioni particolarmente arricchite in fluidi.

Pearson et al. (2014), a seguito del rinvenimento di ringwoodite naturale inclusa in un diamante di Juina (Brasile) hanno confermato l'esistenza del diamante nella zona di transizione, fornendo due possibili interpretazioni: dato che la ringwoodite analizzata conteneva circa l'1 wt% H<sub>2</sub>O, o ha ereditato questa presenza di acqua dal fluido da cui ha cristallizzato anche il diamante – nel qual caso la ringwoodite inclusa è singenetica – oppure l'inclusione è protogenetica e il suo contenuto in acqua riflette le condizioni ambiente della zona di transizione. Quest'ultimo scenario darebbe ulteriore conferma della natura possibilmente ubiquitaria del diamante nella zona di transizione.

Le tessiture di crescita sono un'altra particolare caratteristica del diamante (Shirey et al., 2013). L'azoto, che costituisce la più comune impurità nel diamante, è il principale attivatore della catodoluminescenza (CL), mediante la quale è possibile osservare alcune notevoli differenze che intercorrono tra diamanti litosferici e super-profondi. I primi mostrano oscillazioni lievi tra zone a forte e debole luminescenza ed alternanza di episodi di dissoluzione e ricrescita. Queste evidenze supportano l'origine e la crescita della grandissima parte dei diamanti monocristallini da un fluido acquoso e/o da un fuso a bassa viscosità con una componente acquosa al suo interno piuttosto che da un mezzo solido come la grafite (Bureau et al., 2012). I diamanti super-profondi, invece, mostrano svariati centri di crescita, zonazioni non concentriche e tessiture identificabili come deformative; in altre parole mostrano una struttura interna costituita da diversi aggregati cristallini. Ciò è probabilmente dovuto alle condizioni P-T molto più elevate, alla deformazione alla quale i diamanti super-profondi vanno incontro e alle condizioni ambientali al contorno, contraddistinte da un mantello attivamente

convettivo (una dinamica che sicuramente non è agente al momento della crescita dei diamanti litosferici).

Dato che i cratoni hanno preservato le loro antiche radici litosferiche, il record testimoniato dai diamanti gioca un ruolo chiave per esaminare i processi geodinamici cui i cratoni stessi sono andati incontro durante i primi stadi del loro accrescimento, evitando le successive impronte lasciate dall'interazione con fluidi metasomatici (Shirey et al., 2013). Questo tipo di approccio, inoltre, è una delle principali vie da percorrere per ottenere informazioni sul ciclo del carbonio profondo a partire già dagli stadi primordiali del nostro pianeta.

Shirey and Richardson (2011), nel tentativo di stimare l'età in cui il primo Ciclo di Wilson (apertura e chiusura di un bacino oceanico) si è instaurato, hanno raccolto tutte le età sinora determinate da studi isotopici; rivelando che solo i diamanti peridotitici (detti anche diamanti P-type) si sono formati nella litosfera durante il Paleoarcheano-Mesoarcheano, mentre i diamanti eclogitici (o diamanti E-type) hanno iniziato a formarsi non prima di 3 Ga. Questi autori asseriscono, in base ai loro studi isotopici, che il Ciclo di Wilson ha avuto inizio nel Neoeoeoeo. Le modalità con cui è avvenuta la transizione ad una Terra dominata da subduzione e tettonica laterale non sono ancora ben note, ma l'assenza di diamanti eclogitici prima di 3 Ga suggerisce come questo processo si sia instaurato non prima di tale data; che potrebbe quindi rappresentare la transizione da un pianeta dominato da processi geodinamici verticali di plume, riciclo di materiale e bassa preservazione crostale, ad uno controllato da tettonica laterale, subduzioni e preservazione crostale molto più efficiente (Shirey and Shigley, 2013).

Questa ipotesi è in accordo con quanto affermato da Stachel and Harris (2009), i quali hanno considerato che l'attuale mantello subcratonico è generalmente in condizioni redox troppo ridotte per permettere la precipitazione di diamante da fluidi arricchiti in metano (la principale specie ridotta del carbonio). Perciò, hanno proposto che gli esemplari P-type di età superiore a 3 Ga potrebbero essersi formati da ossidazione di un fluido ricco in metano, mentre i diamanti più giovani potrebbero preferibilmente aver cristallizzato per effetto di riduzione di specie

carbonatiche. Quest'ultimo fatto probabilmente è una conseguenza dell'avvio del Ciclo di Wilson, che avrebbe dato origine a intensa produzione e subduzione di carbonati oceanici, da cui ingenti quantità di fluidi carbonatici ossidati potrebbero essersi separati, cominciando a risalire verso l'alto e a interagire con l'incassante. Unificando queste osservazioni è possibile ipotizzare un cambio nella geodinamica globale da un processo che inizialmente favoriva una perdita di fluidi ridotti da parte del mantello primordiale (mediante devolatilizzazione o degassamento), ad un successivo trend caratterizzato prevalentemente da riciclo di carbonati via slab subdotti. I diamanti super-profondi potrebbero avere un'età abbastanza recente da fornire un'incomparabile strumento per rintracciare le porzioni più profonde del mantello coinvolto attivamente nella convezione che guida gli attuali processi di tettonica delle placche. I diamanti, quindi, possono essere preziosi rivelatori dello stato ossidoriduttivo e della mineralogia del mantello.



## ***1.2. Le inclusioni nei diamanti***

Il diamante è costituito quasi del tutto da carbonio puro ed è chimicamente inerte, quindi la struttura e la chimica dei suoi cristalli rivelano poche informazioni sulle sue condizioni di formazione. Perciò, molta della conoscenza sulla genesi e distribuzione del diamante nel mantello è stata dedotta indirettamente dallo studio delle inclusioni minerali in essi rinvenute (Nestola et al., 2014). Le inclusioni nei diamanti sono rare: dal database di Stachel and Harris (2008), infatti, su una popolazione di oltre un milione di diamanti analizzati, provenienti da Sud Africa e Botswana, solo l'1% contiene inclusioni.

Le inclusioni sono state classificate in base al momento della loro formazione rispetto al diamante che le ospita: inclusioni *singenetiche* si sono formate contemporaneamente al diamante, inclusioni *protogenetiche* rappresentano materiale preesistente che è stato incorporato in maniera passiva nel diamante durante la sua crescita, ed inclusioni *epigenetiche* sono costituite da materiali tardivi, formati in un diamante già cristallizzato tramite alterazione di inclusioni precedenti o precipitazione da fluidi introdotti lungo eventuali fratture (Nestola et al., 2014, e relative referenze).

Che siano *singenetiche* o *protogenetiche*, le inclusioni minerali rinvenute all'interno dei diamanti sono relazionabili alle tipologie di rocce e, più in generale, di materiali caratteristici del mantello terrestre. Si rende quindi necessario, prima di analizzare la gamma di inclusioni potenzialmente contenute nei diamanti, procedere alla descrizione degli assemblaggi delle fasi presenti nel mantello al variare della profondità, in modo da definire i diversi tipi di aggregato cristallino che possono essere "campionati" dal diamante sotto forma di inclusioni.

Col termine *assemblaggio* ci si riferisce all'insieme delle fasi che cristallizzano a partire da una determinata composizione di bulk ad una certa profondità. Da una stessa composizione di partenza, quindi, potranno cristallizzare assemblaggi di fasi diverse a seconda della profondità. Nel presente elaborato verranno considerati i due tipi di assemblaggio utilizzati anche da Harte (2010) per riportare le evidenze sperimentali sugli assemblaggi dei minerali di mantello che ci si

attendono ad una profondità compresa tra 100 e 1000 km, al fine di poterne, successivamente, confrontare le abbondanze relative con i dati ricavati dallo studio delle inclusioni nei diamanti. Per riferirsi alle diverse inclusioni presenti all'interno dei singoli diamanti si utilizzerà, invece, il termine di *associazione*.

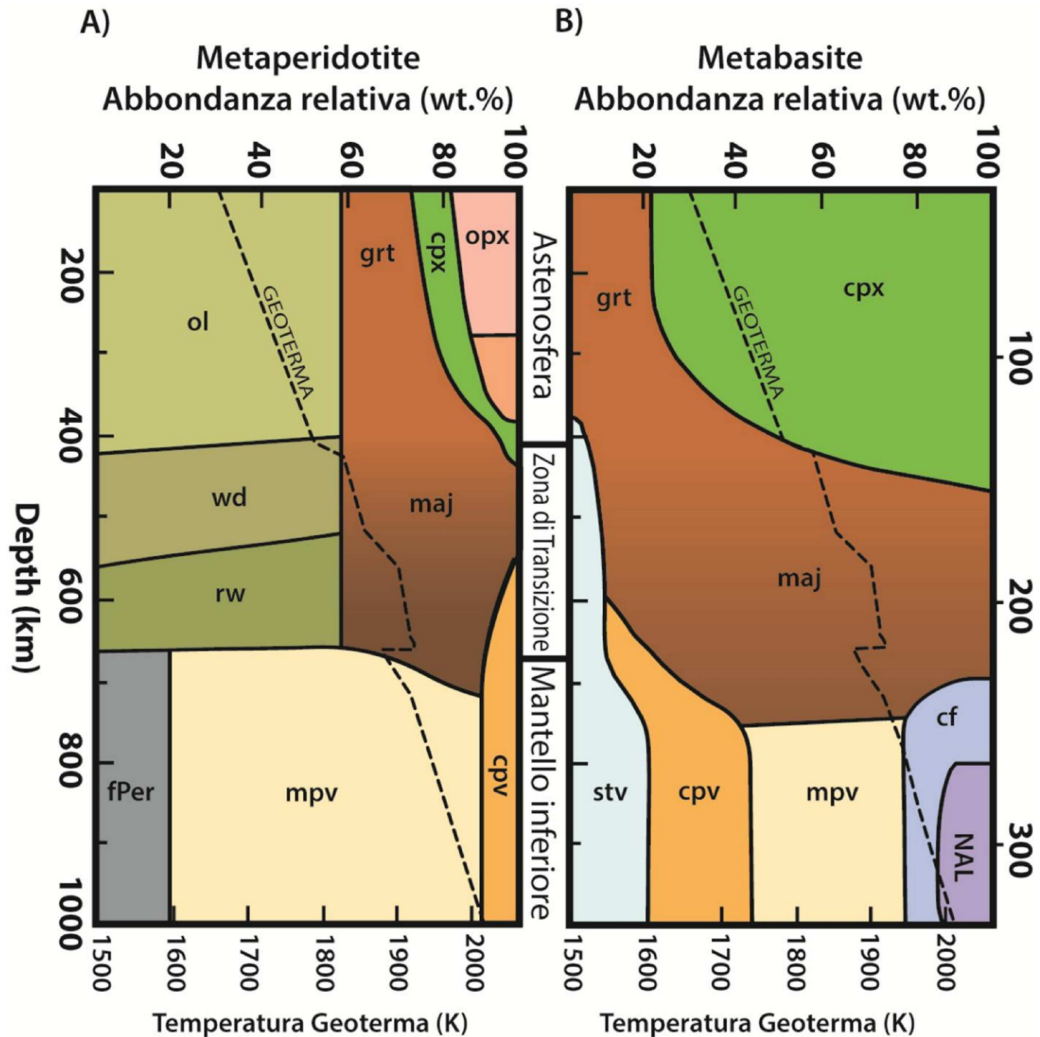
Sulla base degli studi di sismologia (velocità delle onde P ed S) e delle variazioni densità all'interno del sottosuolo terrestre, le evidenze indicano come il mantello sia costituito principalmente da materiali la cui composizione è a carattere basico e ultrabasico. A partire da queste composizioni possono originarsi diversi assemblaggi al variare della profondità, perciò non è possibile utilizzare i soli nomi di basalto ed eclogite per la composizione basica e di peridotite per quella ultrabasica, in quanto, al crescere della profondità, questi materiali, pur mantenendo la stessa composizione totale, cessano di essere basalti, eclogiti e peridotiti dal punto di vista mineralogico e petrografico. In altre parole, la medesima composizione totale assume assemblaggi diversi da quello con cui comunemente ci si riferisce a tali litologie. Per evitare ambiguità, quindi, ci si riferirà a questi due gruppi coi termini di *metaperidotite* e *metabasite*. A titolo di esempio, nel mantello superiore, l'assemblaggio metaperidotitico è rappresentato dalla peridotite mentre quello metabasitico dal basalto o dall'eclogite.

Harte (2010) presenta (Figura 2) le proporzioni dei minerali presenti nelle composizioni medie di metaperidotite e metabasite, per una profondità compresa tra 100 e 1000 km, sulla base di modelli (e di geoterme) elaborati da lavori recenti (Stixrude and Lithgow-Bertollini, 2007 e Perillat et al., 2006). La figura di sinistra (Fig. 2A) rappresenta la composizione di bulk nell'intervallo di profondità considerato.

### ***1.2.1. Gli assemblaggi metaperidotitici***

Rispetto al mantello astenosferico, le peridotiti litosferiche hanno perso i loro elementi più incompatibili e basso fondenti; ciò si riflette in bassi contenuti di Na e Ca e alti rapporti Cr/Al e Mg/Fe. Al livello più prossimo alla superficie, la metaperidotite in Fig. 2A ha il tipico assemblaggio di quattro fasi (olivina,

granato, ortopirosseno e clinopirosseno) riscontrato anche negli xenoliti di peridotite a granato derivati dal mantello litosferico continentale.



**Figura 2:** Proporzioni relative dei minerali presenti negli assemblaggi metaperidotitico (A) e metabasitico (B) al variare della profondità tra 100 e 1000 km. Le linee tratteggiate rappresentano l'andamento della geoterma, che delinea la temperatura in funzione della profondità. Sono inoltre riportati gli intervalli di profondità di astenosfera, zona di transizione e mantello inferiore. Modificato da Harte (2010).

Tuttavia, essendo il mantello superiore stratificato dal punto di vista mineralogico, a profondità inferiori ai 100 km piuttosto del granato è lo spinello a essere stabile. Questo assemblaggio corrisponde a una peridotite moderatamente impoverita da processi di fusione (denominata lherzolite). Al crescere dell'impoverimento e quindi all'aumentare degli episodi di estrazione di fusi, l'assemblaggio può perdere il clinopirosseno, che è il primo a fondere, dando luogo alle harzburgiti

(composte da olivina, ortopirosseno e granato) e, in presenza di processi ancor più spinti, anche l'ortopirosseno può fondere, lasciando un residuo restitico denominato dunite, composta per più del 90% da olivina (Stachel and Harris, 2008). Essendo i diamanti litosferici molto antichi così come l'incassante che li ospita, è facile ipotizzare che quest'ultimo tendenzialmente abbia una composizione impoverita rispetto a quella del mantello fertile (per es. a composizione lherzolite). Come si vedrà successivamente, questo fatto è suffragato dai dati sulle inclusioni in diamanti litosferici, con una netta prevalenza di quelle ad affinità harzburgitica sulle altre; fatto, questo, in contrasto con i dati estratti dagli xenoliti presenti dalle kimberliti, che vedono una netta predominanza delle lherzoliti sulle harzburgiti. Col concetto di "associazione harzburgitica" si farà riferimento a tutto il continuum harzburgite-dunite. La wehrlite, infine, rappresenta un raro tipo di roccia ultrabasica contenete olivina e clinopirosseno (tipica è la varietà diallagio) ma non ortopirosseno, essendo probabilmente relazionata a fusi che l'hanno pervasa infiltrandosi al suo interno.

Al crescere della profondità, per la precisione a ca.410 km, la fase dominante  $(Mg,Fe)_2SiO_4$  cambia da olivina (ol) a wadsleyite (wd), marcando il passaggio alla zona di transizione (TZ). wd, da ca.520 km, diventa ringwoodite (rw), la quale è stabile fino al passaggio dalla zona di transizione al mantello inferiore, denominato limite UM/LM (upper mantle/lower mantle), che si registra a 660 km di profondità. Qui la ringwoodite viene rimpiazzata da ferropericlasio (fPer) e perovskite di magnesio (mpv) secondo la seguente reazione:



Wadsleyite e ringwoodite dominano la zona di transizione, dove le transizioni di fase coincidono con ben distinte discontinuità sismiche. Le variazioni laterali dei limiti superiore ed inferiore della zona di transizione non appaiono essere particolarmente influenzati da variazioni di temperatura e percentuali relative di Fe e Mg.

Un'altra fase prevalente nell'assemblaggio metaperidotitico del mantello superiore è il granato (grt), la cui abbondanza aumenta all'aumentare della profondità. Ciò avviene perché orto- e clinopirosseno passano progressivamente

in soluzione solida all'interno del granato, generandone una particolare varietà contenente un end-member con la composizione della majorite (maj). Nella parte superiore della TZ i granati majoritici abbracciano un ampio range composizionale di Mg-Fe-Ca mentre, al crescere della pressione spostandosi verso il limite UM/LM, la perovskite di calcio (cpv) si stabilizza e diventa la fase calcica dominante al passaggio al mantello inferiore. All'interno di quest'ultimo, la mpv allarga il suo campo composizionale in modo da incorporare Al nella soluzione solida, risultando in una rapida diminuzione del contenuto di granato majoritico come fase portatrice di alluminio.

### ***1.2.2. Gli assemblaggi metabasitici***

Per composizioni metabasitiche, i principali cambiamenti nelle fasi minerali che avvengono al crescere della pressione (Fig. 2B) sono simili a quelli che accadono alle componenti di granato e clinopirosseno nei vari assemblaggi metaperidotitici. Nel mantello superiore l'assemblaggio metabasitico dominante è l'eclogite (omfacite + granato), mentre al crescere della profondità il granato è soggetto ad espansione del proprio campo composizionale in maniera analoga a quanto osservato in materiali a composizione metaperidotitica. Ciò significa che nella TZ, per rocce a composizione metabasitica, il granato majoritico ha un'abbondanza relativa solitamente superiore all'80% dell'intera roccia. Al crescere della profondità, prima il Ca dà vita alla cpv, poi dalle componenti Fe-Mg si origina la mpv. Ancora, l'alluminio entra nella mpv all'aumentare della pressione nel mantello inferiore, ma dato il maggior contenuto in Al delle metabasiti, il granato persiste a maggiori profondità nel mantello inferiore rispetto alle metaperidotiti. Inoltre, dato che anche Na, insieme ad Al, è presente in quantitativi maggiori nelle metabasiti, questi due elementi si combinano per dar vita a fasi aggiuntive come la fase portatrice di Na e Al, denominata NAL, e una fase a Na-Ca-Mg-Al-Si, denominata "cf" in quanto ha la struttura della calcioferrite.

Anche se le profondità a cui avvengono le diverse transizioni di fase negli assemblaggi metaperidotitico e metabasitico sono grossomodo similari, ciò non avviene al limite UM/LM: come si può osservare da Fig. 1 e Fig. 2, a questa

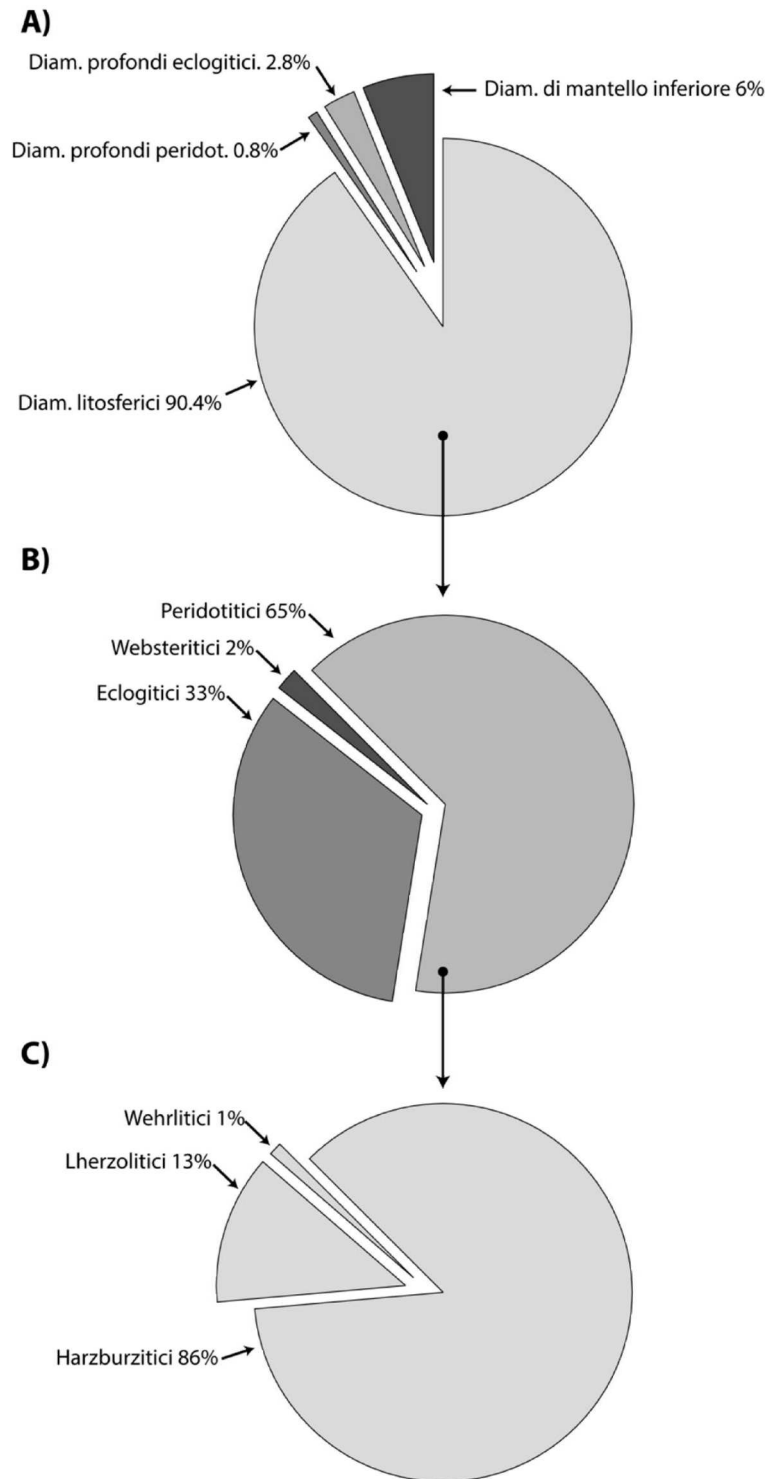
profondità l'assemblaggio metaperidotitico è soggetto alla brusca transizione di fase mostrata nella reazione (3), mentre nelle metabasiti avviene soltanto una graduale contrazione del campo di stabilità della majorite, abbinata ad una progressiva crescita dell'abbondanza della Mg-perovskite, la quale diventa dominante solo quando può accomodare l'Al rilasciato dalla majorite. Questa differenza al limite UM/LM e le conseguenti discrepanze nel cambio di densità per assemblaggi metaperidotitici e metabasitici sono stati importanti fattori nello sviluppo delle idee che vedrebbero questo limite come una barriera per gli slab subdotti, che ne genererebbe l'impilamento nelle sue vicinanze (Harte, 2010).

### ***1.2.3. Dagli esperimenti alle inclusioni nei diamanti***

I minerali ritrovati sotto forma di inclusioni nei diamanti mostrano molti dei cambiamenti mineralogici evidenziati in Fig. 2. In molti casi le inclusioni si presentano come singoli cristalli, ma molte inclusioni di cristalli diversi possono trovarsi all'interno dello stesso diamante. Solitamente, le diverse inclusioni in un unico diamante sono di fasi compatibili le une con le altre, ma svariati casi di disequilibrio tra fasi nello stesso esemplare sono stati riportati.

La principale discrepanza tra fasi sperimentalmente attese e fasi osservate nei diamanti si riscontra al limite tra zona di transizione e mantello inferiore. In prossimità di tale limite, infatti, le inclusioni di majorite sono rimpiazzate dalla fase TAPP – la quale verrà descritta successivamente. Le fasi NAL e cf, inoltre, non sono mai state identificate all'interno di diamanti di mantello inferiore, ma ciò potrebbe essere dovuto alla mancanza di campioni di diamante provenienti da una profondità sufficiente al campionamento di queste due fasi (Harte, 2010). È bene ribadire, quindi, che è meglio riferirsi ai set di inclusioni all'interno dello stesso diamante col termine di “*associazione*” piuttosto che assemblaggio (Harte et al., 1999).

Basandosi sul numero di diamanti (senza contare, ad es., le inclusioni multiple all'interno dello stesso diamante) a disposizione nel database di Stachel and Harris (2008), è possibile stimare le proporzioni relative dei minerali costituenti le rocce entro cui i diamanti sono cristallizzati.



**Figura 3:** **A:** abbondanze dei diamanti rispetto alle zone sorgente, situate alle diverse profondità nel mantello terrestre (numerosità del campione = 3145 esemplari). **B:** considerando i diamanti litosferici, abbondanza delle diverse litologie sorgente (numerosità del campione = 2844 esemplari). **C:** considerando le sole inclusioni di granato, abbondanze relative delle tre associazioni dell'assemblaggio peridotitico (numerosità del campione = 685 esemplari). Modificato da Stachel and Harris (2008 e 2009).

In Figura 3A è evidenziato come il 90.4% di 3145 diamanti con inclusioni di ossidi e silicati si è originato nel mantello litosferico subcratonico. I diamanti con inclusioni a componente majoritica costituiscono il 3.6% del totale e sono raggruppati come “profondi peridotitici” e “profondi eclogitici”. I diamanti profondi peridotitici devono la loro origine, presumibilmente, a radici litosferiche eccezionalmente profonde oppure a porzioni peridotitiche di slab subdotti. Gli esemplari provenienti dal mantello inferiore (es. i diamanti super-profondi), invece, rappresentano il 6% della popolazione studiata e il ferropericlasio costituisce la loro tipologia di inclusione più ricorrente.

### ***1.2.3.1. Inclusioni in diamanti litosferici***

In Fig. 3B si apprezza che, considerando i soli diamanti litosferici (2844 esemplari analizzati), il 65% del database ha affinità peridotitica, il 33% appartiene alle eclogiti e il 2% alle websteriti. Queste ultime presentano un assemblaggio costituito da diopside e iperstene (un pirosseno rombico appartenente alla serie enstatite-ferrosilite), il che le pone, dal punto di vista composizionale, in una posizione intermedia tra peridotite ed eclogite. La genesi di questo litotipo avviene grazie a diversi processi, come la cristallizzazione direttamente da magmi mafici o per interazione da parte di una roccia peridotitica con un fuso parziale ricco in silice e derivante da slab. È da notare che, a scala globale, la websterite non è stata finora identificata come un'importante fonte di diamanti.

Per quanto riguarda le associazioni eclogitiche, la percentuale delle varie fasi ritrovate incluse nei diamanti è la seguente: 56% granato, 39% clinopirosseno, 3% rutilo e 2% coesite. Tali percentuali rispecchiano con buona corrispondenza la composizione di bulk comunemente associata all'eclogite. Questo fatto invece non avviene se si analizza il campione dei diamanti con inclusioni ad affinità peridotitica (29% granato, 28% olivina, 27% Mg-cromite, 12% ortopirosseno, 4% clinopirosseno), dove si osserva meno olivina e molti più granato e Mg-cromite rispetto alle tipiche abbondanze riscontrate nella tipica peridotite a granato. Una così elevata abbondanza delle inclusioni di granato potrebbe essere dovuta, oltre alla sua spiccata affinità con il diamante, anche al fatto che il granato è la



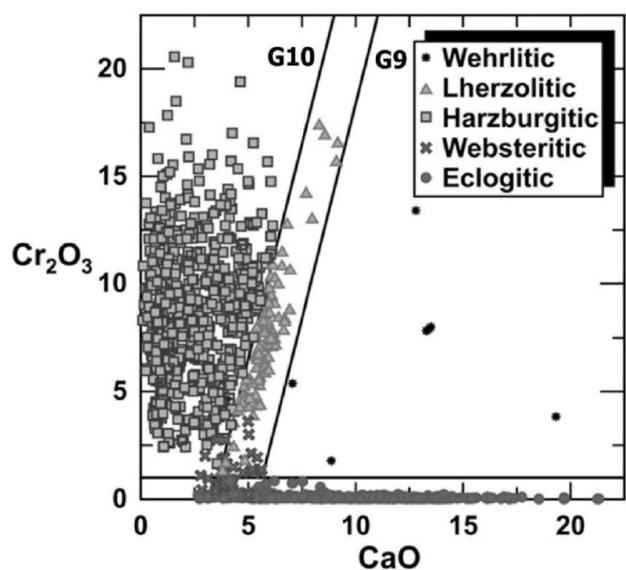
tipologia di inclusione più studiata. Questo perché la sua composizione può essere diagnostica dell'assemblaggio da cui il diamante è cristallizzato. Inoltre, si tratta di un minerale estremamente utilizzato negli studi di geotermobarometria. È perciò possibile che un maggior numero di diamanti con inclusioni di granato siano stati scelti rispetto agli altri.

Come affermato precedentemente, per diamanti contenenti inclusioni ad affinità peridotitica si ha una forte prevalenza dell'associazione harzburgitica sulle altre. Più della metà dei diamanti peridotitici appartenenti al database esaminato non contengono inclusioni di granato e/o clinopirosseno il che, per quanto si vedrà tra breve, rende difficile assegnarvi una precisa associazione. Usando le sole inclusioni di granato, laddove presenti, è possibile stimare le abbondanze relative delle tre associazioni appartenenti all'assemblaggio peridotitico (Fig. 3C), con una schiacciata maggioranza di campioni harzburgiti (87%) su quelli lherzolitici (13%) e wehrlitici (1%).

Si passa ora alla descrizione, fornita da Stachel and Harris (2008), delle caratteristiche chimiche e composizionali delle più importanti fasi ritrovate nei diamanti litosferici.

**Granato:** il colore dipende dallo spessore del campione, ma per campioni peridotitici è comunemente osservato un range di colori compreso tra rosa pallido e porpora mentre per granati eclogitici la gamma varia da arancione ad arancione tenue. Tramite le composizioni che presentano le inclusioni di granato è possibile risalire al litotipo da cui si sono originate: di fondamentale importanza in questo senso è il diagramma  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  vs.  $\text{CaO}$  (wt%) mostrato in Figura 4. Le inclusioni lherzolitiche compongono, in questo spazio, un campo composizionale – denominato “lherzolic field”, appunto – che accoglie contenuti anche cospicui sia di Ca che di Cr, fatto che riflette come questo assemblaggio sia rappresentativo di un mantello andato incontro a processi di rifertilizzazione. Grutter et al., 2004 hanno delimitato questo campo composizionale sulla base delle caratteristiche di saturazione del Ca per ciascuna composizione, definite rette denominate G9 e G10, riferite rispettivamente a granati lherzolitici e harzburgitici. Questi ultimi si

plottano a sinistra della retta G10, appunto perché appartengono ad un



**Figura 4:** Diagramma  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  vs.  $\text{CaO}$  (espressi in wt.%) per la classificazione delle inclusioni di granato in diamanti litosferici. I campi composizionali delimitati da Grutter et al. (2004) sono indicati dalle rette G9 e G10. Da Stachel and Harris (2008).

assemblaggio che ha perso gran parte del Ca a seguito dei processi di estrazione di fluidi cui le rocce a composizione dunitico-harzburgitica sono andate incontro, mentre il contenuto in Cr è rimasto inalterato. Granati che si plottano a destra del lherzolitico field hanno un contenuto in Ca non compatibile con l'ortopirosseno e possono essere quindi associati ad assemblaggi wehrlitici.

Nelle eclogiti, invece, il cromo partiziona preferenzialmente nell'omfacite, dando luogo a composizioni del granato eclogitico estremamente impoverite in cromo. Nel diagramma in Fig. 4 i granati eclogitici ricadono tutti al di sotto della linea orizzontale che indica una composizione con  $<1$  wt.% di  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , che è fissata come limite composizionale arbitrario tra granati peridotitici ed eclogitici. Da letteratura, comunque, il 79% delle inclusioni identificate come eclogitiche ha  $<0.1$  wt.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e il 98% ha meno dello 0.4 wt.% di  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Per valori superiori di  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  le inclusioni passano ad avere affinità con l'assemblaggio websteritico che, anche in questo caso, presenta una composizione intermedia tra peridotiti ed eclogiti.

**Clinopirosseno:** i tipici clinopirosseni peridotitici sono Cr-diopsidi. Caratteristiche distintive sono il colore verde smeraldo, il contenuto in Cr (l'80% delle inclusioni ha un contenuto in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  che oscilla tra lo 0.6 e 2.4 wt.%) e l'elevato Mg# (moda dei valori tra 92.5 e 93.5). I clinopirosseni eclogitici hanno un colore verde più sbiadito, generalmente sono omfacitici (più del 90% delle

inclusioni) con una componente jadeitica che varia dal 10 al 60% e di solito il loro Mg# è inferiore rispetto alle loro controparti peridotitiche, con valori che si attestano intorno alle 85 unità.

Inoltre, per la maggior parte delle inclusioni di clinopirosseno si può fare una distinzione tra eclogitiche e peridotitiche basandosi sul fatto che le prime sono meno cromifere ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 < 0.4 \text{ wt.}\%$ ) e più alluminifere (media di 8.36 wt.% di  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) delle seconde (1.42 wt.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ricavato da cpx peridotitici).

Inclusioni di clinopirosseno appartenenti a tutti gli assemblaggi possono presentare contenuti anche apprezzabili di  $\text{Na}_2\text{O}$  (fino al 6 wt.% per inclusioni websteritiche e 11 wt.% per eclogitiche). Se per le eclogiti è facile ipotizzare che il sodio sia interamente incorporato nella componente jadeitica dell'omfacite, per peridotiti e websteriti si può invece osservare presenza talora importante di cosmocloro.

**Ortopirosseno:** le inclusioni di questo minerale possono essere incolori o mostrare tonalità verdino-giallognole e sono caratterizzate da Mg# molto alti se legate a peridotiti: fino a 97 per inclusioni di harzburgitiche, con buona sovrapposizione tra opx lherzolitici e harburgitici da 95 fino a ca.90. La distinzione tra inclusioni peridotitiche e websteritiche può essere operata su tre variabili, avendo le seconde Mg#  $< 86$ ,  $\text{Na}_2\text{O} > 0.25 \text{ wt.}\%$  o  $\text{TiO}_2 > 0.12 \text{ wt.}\%$  – valori che, salvo rare eccezioni, le prime difficilmente assumono.

**Olivina:** i cristalli incolori o giallo pallido di queste inclusioni hanno elevato Mg# (raramente esso è  $< 88$ ), in accordo con la loro sorgente peridotitica, con valori medi di 93.2 per olivine harburgitiche e di 92.0 per quelle lherzolitiche, a indicare il carattere generalmente più impoverito delle prime. Le inclusioni di olivina nei diamanti mostrano un maggior contenuto in Cr rispetto alla loro controparte xenolitica, a indicare una possibile cristallizzazione in condizioni di bassa fugacità d'ossigeno.

**Mg-cromite:** questa particolare varietà di spinello, prevalentemente opaco con lucentezza submetallica, esiste come inclusione nei diamanti solo in quelle

peridotiti cratoniche ad elevato rapporto Cr/Al, in grado di stabilizzare lo spinello cromifero in profondità, all'interno del campo di stabilità del granato (all'interno della facies a spinello del mantello superiore il diamante non è stabile). Le inclusioni di spinello non sono quasi mai associate insieme al granato, perciò l'esatta associazione cui appartengono è, nella maggior parte dei casi, sconosciuta. Considerando i pochi esemplari per cui era presente un'associazione con altri minerali, l'assemblaggio harzburgitico è risultato nettamente prevalente sugli altri. Probabilmente, ciò avviene per effetto sia della maggiore abbondanza di diamanti peridotitici rispetto agli altri che per la maggior probabilità di avere un rapporto Cr/Al abbastanza alto da garantire saturazione in spinello all'interno di sorgenti harzburgitiche. In questi cristalli si osserva, oltre a un Cr# estremamente alto (media dell'86.7), un'elevata variabilità del Mg# e del contenuto in Fe, che suggeriscono temperature di cristallizzazione variabili (queste ultime, infatti, controllano il partizionamento di Fe/Mg con l'olivina) oltre che diverse composizioni della litologia sorgente.

**Solfuri:** solitamente di colore giallo calcopirite, queste inclusioni spesso mostrano essoluzione in varie fasi di più bassa temperatura. Bulanova et al. (1996) hanno mostrato come il contenuto di Ni nelle inclusioni di solfuri possa essere utilizzato per assegnare ai diversi cristalli un'associazione peridotitica (Ni da 22 a 36 wt.%) piuttosto che eclogitica (Ni da 0 a 12 wt.%), in assenza di altre fasi diagnostiche. Tale metodo, tuttavia, è utilizzabile solo se si conosce perfettamente l'originaria composizione di bulk da cui le fasi di solfuri si sono evolute. È stato perciò proposto di incrociare il contenuto di Ni con quello in Cr, evidenziando come le inclusioni eclogitiche siano estremamente impoverite in questo elemento rispetto a quelle peridotitiche. Ciò nonostante neanche questo metodo risulta facilmente applicabile, data la ridottissima quantità di misure sul contenuto in Cr nei solfuri, che rende il data set di confronto assai esiguo.

### ***1.2.3.2. Poche informazioni dalla zona di transizione***

La Zona di Transizione, come detto, si estende all'incirca da 410 a 660 km e separa il mantello superiore da quello inferiore. Le discontinuità presenti al suo interno sono evidenziate dalle onde sismiche: dal modello P.R.E.M. (Preliminary Reference Earth Model, da Dziewonski e Anderson, 1981) si osserva che l'aumento della velocità delle onde P ed S subisce proprio in questa regione un aumento più rapido che altrove. I minerali principali sono i due polimorfi dell'olivina, wadsleyite e ringwoodite, insieme con il granato majoritico.

**Wadsleyite/ringwoodite:** alla profondità di 410 km l'olivina, che da sola costituisce circa il 45% in massa del mantello superiore, subisce un cambiamento strutturale, trasformandosi nel suo polimorfo  $\beta$ -(Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, noto anche come *wadsleyite*. Il limite della transizione è netto e la profondità può variare in base al contenuto in Fe. La fase  $\beta$  mantiene simmetria rombica ma a questa transizione è associato un aumento di densità pari al 7-8% circa, con la struttura che si mantiene stabile per composizioni del termine a Mg che variano tra 100 e 75. Alcune varietà idrate possono contenere fino al 3.3 wt.% di acqua.

A circa 525 km di profondità il campo di stabilità della wadsleyite termina e avviene la trasformazione nel polimorfo  $\gamma$ -(Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, noto come ringwoodite, che si ritiene essere la fase dominante nella parte inferiore della zona di transizione, tra 525 e 660 km. Questa trasformazione comporta un aumento di simmetria con passaggio al sistema cubico: si passa dal gruppo spaziale dell'olivina *Pbnm* a *Imma* della wadsleyite a *Fd3m* della ringwoodite. La struttura cristallina è identica a quella dello spinello, perciò i minerali del gruppo della ringwoodite vengono spesso denominati spinelli silicatici. L'aumento di densità riscontrato è del 2%, il contenuto in acqua può arrivare al 2.2 wt.% e la struttura è stabile da un estremo all'altro della serie. Finora, solo Pearson et al. (2014) hanno presentato un'inclusione di ringwoodite naturale inclusa in un diamante, perciò, mentre per quest'ultima è dimostrata l'esistenza all'interno del mantello terrestre, lo stesso non si può dire della wadsleyite, la quale sinora è stata rinvenuta soltanto in meteoriti (Price et al., 1983).

**Granato majoritico:** i granati si definiscono majoritici se la loro composizione rientra nella serie in soluzione solida con termini granato ( $X_3Y_2Si_3O_{12}$ ) e pirosseno ( $XSiO_3$ ). L'eccesso di silice provoca un aumento dei cationi di Si rispetto alla stechiometria dei granati, con una conseguente occupazione del sito ottaedrico ad opera del Si e a discapito dell'Al. Per unità di formula, solitamente, si misurano fino a 3.43 cationi di silice (Hutchinson, 1997), mentre il valore di 3.05 rappresenta il limite inferiore nella definizione di granato majoritico. Di conseguenza, l'Al oscilla tra 0.96 e 1.95 cationi di p.f.u. Il sito X è occupato primariamente Ca, Mg o Fe, mentre il sito Y, oltre ai prevalenti Al e Si, contiene anch'esso Fe e Mg.

Il bilancio di carica viene raggiunto mediante due meccanismi principali: sostituzione di  $Na^+$  (la principale impurità nella majorite) al posto di un catione divalente nel sito X oppure sostituzione ad opera di un catione bivalente al posto di uno trivalente nel sito Y.

Studi sperimentali (Irifune and Ringwood, 1993) hanno dimostrato come questo minerale possa essere stabile fino ai 28 GPa, rendendo possibile la sua presenza anche nella porzione sommitale del mantello inferiore. Come già detto, però, lo studio delle inclusioni nei diamanti di mantello inferiore indica presenza di TAPP come principale fase alluminifera al posto di questo minerale. Il fatto che solo alcuni campioni di majorite presentino un'anomalia positiva in Eu potrebbe essere indicativo dell'origine eclogitica di alcuni esemplari (Kaminski, 2012).

### ***1.2.3.3. Inclusioni in diamanti di mantello inferiore***

Il passaggio al mantello inferiore corrisponde a un cambio nella tipologia dominante di associazioni nei diamanti: si passa infatti da una maggioranza ad affinità metabasitica, tipica della zona di transizione, ad una maggiore occorrenza di inclusioni relazionate all'assemblaggio metaperidotitico, in accordo con quanto detto in precedenza, ovvero che al limite tra zona di transizione e mantello inferiore potrebbe verificarsi accumulo e stagnazione di slab subdotti, i quali, per eccessivo contrasto di densità col materiale circostante, non sarebbero più in grado di sprofondare ulteriormente. Tale meccanismo spiegherebbe anche perché

il passaggio al mantello inferiore appaia molto più brusco per un materiale a composizione metaperidotitica rispetto a quanto accade per materiali a composizione metabasitica. Per quanto riguarda le inclusioni, di seguito si elencano le più importanti.

**Ferropericlasio:** per la sua descrizione si rimanda al paragrafo 1.3.

**Mg-perovskite:** la perovskite di magnesio,  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ , si associa, nei diamanti, principalmente con fPer, cpv e TAPP. Essa è probabilmente la fase solida più abbondante dell'intera Terra poiché da sola rappresenterebbe circa il 70-80 % del mantello inferiore (660-2900 km). La sua struttura è costituita da una cella cubica i cui vertici sono occupati dagli atomi di Si, mentre gli ossigeni giacciono al centro dei lati. Al centro della cella è presente l'atomo di Mg, equidistante da tutti i 12 ossigeni coi quali è coordinato. In altre parole, la perovskite di Mg consta di un network di ottaedri  $\text{SiO}_6$  coi vertici in comune, con gli atomi di magnesio in coordinazione 12 posizionati al centro degli interstizi. Essendo estremamente instabile al di sopra del mantello inferiore essa, come la wadsleyite, non è mai stata rinvenuta inclusa in un diamante in quanto, proprio a causa della sua instabilità, è soggetta a trasformazione retrograda in enstatite. L'unica perovskite di Mg finora ritrovata è quella scoperta da Ma and Tschauner (2014), i quali, dopo averla identificata nella meteorite Tenham (proveniente dal Queensland, Australia) l'hanno sottoposta alla *International Mineralogical Association Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification* (IMA-CNMNC), proponendo *Bridgmanite* come nome. La commissione ha approvato il minerale e il suo nome nel giugno 2014.

L'enstatite inclusa nei diamanti super-profondi, però, è distinguibile dalle normali enstatite di mantello superiore in quanto eredita alcune caratteristiche composizionali della perovskite iniziale, come l'elevato contenuto in Al e scarso contenuto in Ni. L'enstatite normale, infatti, non eccede lo 0.9 wt.% in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mentre campioni inclusi in diamanti hanno mostrato valori variabili tra 1 e 2.7 wt.%, con valori estremi nel range di 8.3-12.6 wt.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in un gruppo di campioni provenienti da São Luiz, Brasile (Kaminski, 2011). Tale anomalia è

probabilmente causata dalla progressiva destabilizzazione della majorite al crescere della pressione, in grado di arricchire in Al la mpv all'aumentare della profondità. In questo senso, i diamanti di São Luiz potrebbero essere quelli provenienti dalle maggiori profondità finora osservate. Il Ni invece tende a concentrarsi nel fPer, impoverendo la mpv, la cui enstatite retrograda mostra contenuti inferiori allo 0.025 wt.% in NiO, contro valori compresi tra 0.13 e 0.25 wt.% NiO per enstatiti di mantello superiore (McCammon, 2001).

I valori di Mg# osservati nella Mg-perovskite, a differenza di quelli assunti dalle inclusioni di fPer, sono piuttosto costanti, compresi tra 88 e 95 (Harte et al., 1999). L'assenza in natura di inclusioni con inferiori Mg# può essere dovuta ad una destabilizzazione della mpv in presenza di una concentrazione in Fe troppo elevata, che potrebbero portare ad una sua decomposizione in fPer ricco in Fe e SiO<sub>2</sub> (Fei, 1996).

**Ca-perovskite:** associata perlopiù con fPer e mpv, essa è stabile dalle parti più profonde del mantello inferiore fino ad una pressione di ca.14-16 GPa, al di sotto della quale subisce la trasformazione retrograda in walstromite. Durante questa transizione composizione non cambia significativamente, infatti la walstromite presenta pochissime impurità e un colore assente o bianco lattiginoso (Kaminski, 2012).

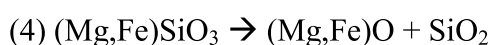
**TAPP:** forma abbreviata di "tetragonal almandine-pyrope phase", è stata coniata a seguito del ritrovamento di inclusioni dal colore verde mela di forma cubo-ottaedrica o tabulare elongata in diamanti di Sao Luiz, Brasile. Questi inclusi hanno composizione stechiometrica simile al granato piropo-almandino e, all'interno dei diamanti, apparivano associate con fPer e mpv (Harte and Harris, 1994).

Questa fase, oltre a non mostrare evidenze di soluzione solida majoritica, rispetto ai granati – sia eclogitici che peridotitici – provenienti da assemblaggi di mantello superiore, mostra un contenuto in CaO estremamente basso (tra 0.03 e 0.54 wt.% CaO), così come in ferro, con predominanza di Fe ferrico ( $Fe^{3+}/Fe^{tot} = 66-74\%$ ; McCammon et al., 1997).



La formula di questo minerale a simmetria tetragonale potrebbe essere presentata come  $(\text{Mg,Fe}^{3+})(\text{Al,Cr,Mn})_2(\text{Mg,Fe}^{2+})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , dove il primo gruppo di cationi ha coordinazione tetraedrica mentre il secondo e il terzo hanno coordinazione ottaedrica. La principale impurità nel TAPP è rappresentata da Cr e prima che tale fase venisse scoperta, si riteneva che la Mg-perovskite potesse essere l'unica fase alluminifera nel mantello inferiore. Riguardo alla genesi del TAPP, le ipotesi più accreditate sembrano deporre a favore di una crescita a spese della majorite (Harte, 2010), alla luce dell'associazione da parte del TAPP con fPer e mpv (con cristalli a contatto).

**Stishovite:** nonostante la silice libera non sia annoverata tra le fasi presenti nell'assemblaggio metaperidotitico di mantello inferiore, è stata ritrovata stishovite associata con fPer, che invece è una fase tipica del mantello inferiore. Dato che con altre fasi di questo assemblaggio la silice è in disequilibrio, la sua genesi congiunta con fPer potrebbe essere spiegata dalla destabilizzazione della mpv, secondo la reazione (4):  $mpv \rightarrow fPer + sti$ .



Sperimentalmente è dimostrato che questa reazione può avere luogo solo in sistemi in cui vi sia elevata concentrazione in Fe (Stachel et al., 2000) e potrebbe quindi spiegare il perché, in ambienti naturali, sia dell'assenza di mpv con basso Mg#, sia della presenza di fPer ricco in Fe.

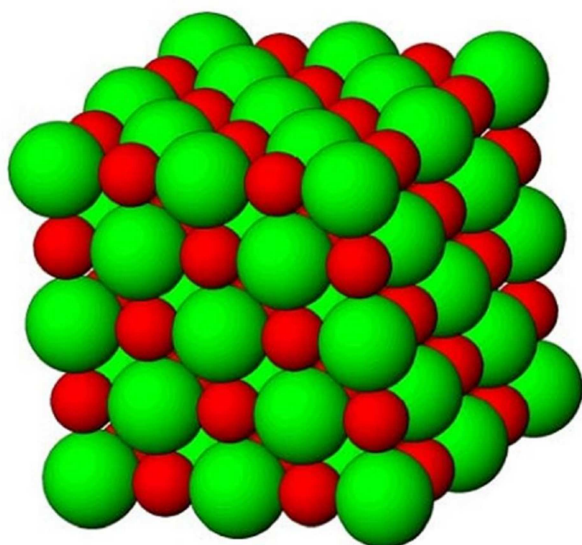
In associazione con fasi appartenenti all'assemblaggio metabasitico, la stishovite si presenta sotto forma di cristalli sferoidali o subsferoidali di dimensioni ridotte (decine di nm al massimo) a simmetria tetragonale.

Dal punto di vista del chimismo, la stishovite è costituita essenzialmente da silice pura, fatta eccezione per qualche traccia di Al, a testimoniare la sua origine in profondità. (Kaminski, 2012).

### 1.3. Il ferropericlasio

#### 1.3.1. La soluzione solida MgO-FeO

I minerali della soluzione solida MgO-FeO appartengono al gruppo dei più semplici composti conosciuti. In condizioni di pressione e temperatura ambiente, sia MgO (*periclasio*) che FeO (*wüstite*) adottano la stessa struttura del salgemma



**Figura 5:** Modello della struttura del ferropericlasio (Mg,Fe)O, analoga a quella del salgemma. Mg e Fe sono rappresentati dalle sfere rosse, mentre le sfere verdi sono gli atomi di ossigeno. Da Longo (2009).

(gruppo spaziale  $Fm\bar{3}m$ ) mostrata in Figura 5, con parametri di cella molto simili per i due termini a Mg e Fe: circa 4.217 Å per MgO (Sasaki et al., 1979) e 4.307 Å per FeO (Jacobsen et al., 2002). Il composto è completamente ionico e può formare una soluzione solida completa (Mg,Fe)O. Gli indici di rifrazione aumentano da 1.73 (MgO) a 2.32 (FeO) ed il colore varia da bianco a giallo a marrone col crescere

del contenuto in Fe. La densità passa da 3.56  $\text{gcm}^{-3}$  (Sasaki et al., 1979) per MgO a 5.72  $\text{gcm}^{-3}$  (Jacobsen et al., 2002) per FeO. Caratteri diagnostici sono la sfaldatura cubica e l'alto rilievo osservabile in sezione sottile in microscopia ottica. La durezza è compresa tra il 5½ ed il 6.

In accordo con la nomenclatura della soluzione solida (Mg<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)O, i termini *ferropericlasio* (fPer) e *magnesiowüstite* indicano, rispettivamente, un range composizionale con <50 mol% FeO e uno con >50 mol% FeO (Prewitt and Downs, 1998).

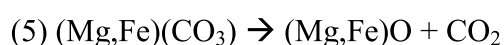
MgO non va incontro a transizioni di fase almeno fino a 227 GPa (Duffy et al., 1995) mentre per la wüstite è stato riportato un cambiamento di fase con riorganizzazione degli atomi in un reticolo romboedrico a facce centrate in

condizioni di ca.17 GPa e 300 K (Yagi et al., 1985). Studi sperimentali (Lin et al., 2003) hanno però dimostrato che, aggiungendo un certo quantitativo di MgO a FeO, il limite della transizione di fase viene spostato verso profondità molto più elevate, rendendo addirittura poco probabile per il ferropericlasio il passaggio a reticolo romboedrico. Infatti, pubblicazioni più recenti non hanno riportato transizioni di fase nel fPer almeno fino a 120 GPa e 2300 K (Andrault, 2001). È perciò lecito attendersi che il ferropericlasio incluso nei diamanti non subisca trasformazioni di fase per tutto l'intervallo di profondità in cui può essere incluso dai diamanti.

Come indicato nel paragrafo precedente, una prima reazione grazie alla quale può essere prodotto il ferropericlasio è la reazione (3), che si verifica al limite tra zona di transizione e mantello inferiore (660 km di profondità) in seguito alla destabilizzazione della ringwoodite proprio in ferropericlasio e perovskite di magnesio.

Ad oggi, la presenza di (Mg,Fe)O nei diamanti, piuttosto comune in quei diamanti definiti come super-profondi, fa ritenere che tali diamanti, proprio grazie alla reazione (3), siano di mantello inferiore (Harte and Harris, 1994).

Oltre alla decomposizione della ringwoodite, tuttavia, si possono considerare due ulteriori reazioni capaci di produrre il ferropericlasio. Tali reazioni sono in grado di originare concentrazioni variabili di ferropericlasio a qualsiasi profondità. Infatti la ferromagnesite può rimanere stabile a tutte le profondità nel mantello (Isshiki et al., 2004) quindi, qualora si dovesse trovare nelle condizioni di pressione, temperatura e fugacità dell'ossigeno idonee alla cristallizzazione di diamante, non sarebbe escluso che tale carbonato possa andare incontro a destabilizzazione. Le reazioni consistono nella destabilizzazione della ferromagnesite, (Mg,Fe)CO<sub>3</sub> (reazione 5) e dei carbonati appartenenti alla serie dolomite-ankerite [Ca(Mg,Fe)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (reazione 6):

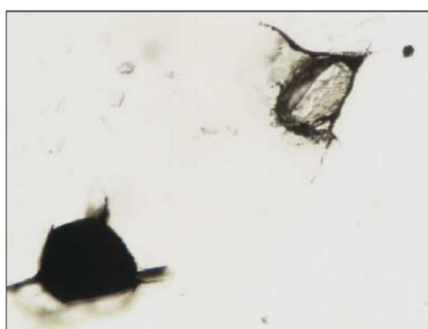


La distinzione tra ferropericlasi prodotti nelle reazioni (3), (5) o (6) sopra riportate è praticamente impossibile e non esiste nessun approccio definitivo alla risoluzione dell'origine di tale importante ossido binario.

### ***1.3.2. Il paradosso del ferropericlasio nei diamanti***

Secondo i dati di letteratura si tende a riportare il ferropericlasio come l'inclusione più ricorrente nei diamanti considerati di mantello inferiore (Kaminski, 2011). I cristalli di ferropericlasio possono mostrare abito ottaedrico, cubico o cubottaedrico e possono essere individuati come singole fasi incluse nel diamante o associate a perovskite di magnesio, perovskite di calcio, stishovite, TAPP (tetragonal almandine-pyrope phase) o ad altre fasi minori del mantello inferiore.

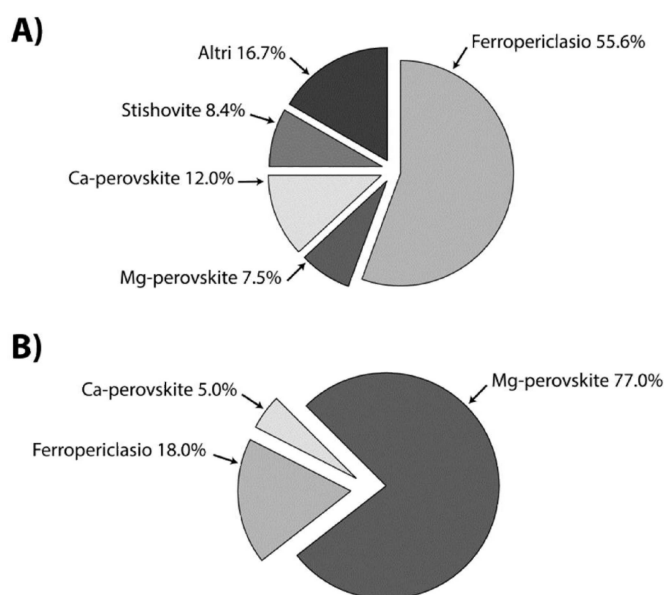
Le inclusioni di fPer nei diamanti possono raggiungere il 50-55% delle inclusioni di mantello inferiore finora ritrovate. Questa osservazione contraddice i dati ottenuti in petrologia sperimentale, secondo i quali l'abbondanza di ferropericlasio nel mantello



**Figura 6:** un esempio di un cristallo di ferropericlasio (in basso a sx) che coesiste con un cristallo enstatite (in alto a dx) all'interno dello stesso diamante. Da McCammon (2001).

inferiore non dovrebbe superare il 20-30% (Harte, 2010). Infatti, come mostrato già all'inizio degli anni 2000 McCammon (2001) aveva indicato come, nei diamanti, l'associazione diagnostica di mantello inferiore fosse composta da ferropericlasio e perovskite di magnesio (tale associazione è mostrata in Figura 6). Più in particolare, il ferropericlasio veniva individuato associato con enstatite, considerata come fase di retrocessione polimorfica della perovskite di magnesio.

Tuttavia, in Figura 7 sono mostrate, a titolo di confronto, le abbondanze relative delle fasi rinvenute sotto forma di inclusioni in diamanti di mantello inferiore



**Figura 7:** Confronto tra abbondanze relative delle fasi ritrovate incluse in diamanti di mantello inferiore (A) e abbondanza delle fasi che, sperimentalmente, ci si attende nel mantello inferiore (B). Modificato da Kaminski (2012).

(Fig. 7A) rispetto all'abbondanza delle fasi nel mantello ottenuta mediante metodi sperimentali (Fig. 7B). I dati sui diamanti di mantello inferiore sono riportati dal database di Kaminski (2012) e da queste figure si può notare come non vi sia nessuna corrispondenza tra il dato osservato nei diamanti e il dato prodotto in laboratorio.

Una seconda discrepanza tra dati di laboratorio e osservazioni delle inclusioni nei diamanti è senza dubbio fornita dalle composizioni chimiche dei ferropericlasii. Studi di laboratorio (Wood, 2000) infatti sostengono che in un mantello inferiore con Mg# pari a ca.80-95, il ferropericlasio dovrebbe assumere valori di Mg# compresi tra 73 e 88. Al contrario, in cristalli naturali estratti dai diamanti si osservano composizioni molto più variabili in ferro con range misurati compresi tra 35 e 90. Nello studio di Kaminski (2012), infatti, circa il 25% delle inclusioni studiate (per la precisione, 59 su 230) presentano valori del Mg# inferiori a 70. Portando qualche esempio, il fPer da diamanti provenienti da Canada, Australia e Sud Africa mostra valori simili a quelli attesi dagli esperimenti di laboratorio (Mg# tra 80 e 90), diamanti dalla Guinea mostrano dati che si attestano intorno a Mg# 75, mentre molto particolari sono i dati di composizione misurati sui ferropericlasii provenienti dal Brasile, in particolare da Juina. Questi mostrano contenuti in ferro molto più elevati con valori minimi fino a Mg# 35. Ulteriori elementi minori misurati negli inclusi di ferropericlasio sono Cr, Ni, Mn e Na (Kaminski, 2011).

#### ***1.4. Singenesi o protogenesi? Un dibattito ancora aperto***

L'utilizzo di dati chimici e mineralogici estratti dalle inclusioni nei diamanti dipende intimamente dalle relazioni genetiche che sussistono tra l'inclusione ed il diamante stesso.

Se un'inclusione è il prodotto della stessa reazione che ha permesso la cristallizzazione del diamante – cioè, se è definibile come inclusione singenetica rispetto ad esso – essa sarà in grado di fornire, di fatto, le condizioni di formazione alle quali il diamante è cristallizzato.

I dati geochimici ed isotopici estratti da un'inclusione singenetica possono essere utilizzati sia per caratterizzare, come detto, l'ambiente di formazione del diamante da un punto di vista chimico e fisico, sia per datare l'evento di cristallizzazione del diamante. Non a caso, come si può evincere anche da Stachel and Harris (2008), gran parte delle conoscenze sulla genesi e distribuzione del diamante si basa sull'assunzione che la maggior parte delle inclusioni sia di tipo singenetico.

Nuove evidenze, tuttavia, hanno in parte generato diversi dubbi sulla reale applicabilità di tale forte assunzione e, qualora si dimostrasse che invece una buona parte delle inclusioni potrebbe essere di tipo protogenetico – ovvero se il diamante avesse incorporato frammenti di cristalli preesistenti – molti dei risultati ottenuti da datazioni isotopiche e valutazioni termobarometriche dovrebbero essere riesaminati.

##### ***1.4.1. Principali evidenze a favore della singenesi***

Il criterio più utilizzato per stabilire una relazione di singenesi tra inclusione e diamante è stato fornito inizialmente da Harris (1968). Questo criterio si basa sull'osservazione che la maggioranza delle inclusioni nei diamanti assume una morfologia che altrimenti non mostrerebbe. In particolare, la morfologia imposta dal diamante è principalmente quella del cubo-ottaedro; tale imposizione di morfologia la si può osservare su qualsiasi tipologia di inclusione (per es. Sobolev et al., 1972; Sobolev et al., 1997). Come rimarcato anche da Pearson and Shirey (1999), la costante imposizione di morfologia da parte del diamante sulle inclusioni depone a favore della crescita sincrona ed è sempre stata riconosciuta

come una buona discriminante dalla gran parte della comunità scientifica, per quanto al momento non esistano prove scientifiche a sostegno di questo fatto.

Un'ulteriore evidenza portata in letteratura come prova di singenesi è rappresentata da una supposta crescita epitassiale tra diamante e le sue inclusioni. La prima pubblicazione pionieristica che riporta tali possibili relazioni di crescita è senza dubbio quella di Mitchell and Giardini del 1953. In questo lavoro, i due ricercatori studiarono due diamanti con inclusioni di olivina con orientazione costante, rappresentata dalla coincidenza tra il piano (111) del diamante ed il piano (010) dell'olivina. Tuttavia, è da rimarcare come, dal punto di vista statistico, il lavoro di Mitchell e Giardini sia assolutamente carente. Nonostante ciò, da quella pubblicazione fu ritenuto che olivina e diamante crescessero in epitassia. Ulteriori evidenze di crescita epitassiale sono state proposte per granato, cromite e pirosseno da Futergendler and Frank-Kamenetsky (1961), ma sarebbe tuttavia necessario confermare queste evidenze con tecniche di misura più recenti. Un'ulteriore osservazione a favore della singenesi è stata proposta da Bulanova (1995), la quale, notando come il diamante e le relative inclusioni di solfuri siano intimamente associati, ha proposto che la singenesi sia l'unica spiegazione per giustificare una così elevata presenza di solfuri nei diamanti (anche dieci inclusioni in singoli cristalli di diamante), vista la loro generale scarsità all'interno del mantello terrestre. Ciò nonostante, anche in questo caso non vi è alcuna prova definitiva per dimostrare la singenesi.

#### ***1.4.2. Evidenze a favore della protogenesi***

Taylor et al. (2003) hanno analizzato i pattern di terre rare su inclusioni di granato harzburgitico che presentavano morfologia imposta dal diamante che le ospitava. I risultati hanno evidenziato un'evoluzione geochimica multi-stage di tali granati e l'interpretazione più immediata di tale osservazione sperimentale porta a ritenere che, nonostante la morfologia imposta, i granati esistessero già prima della formazione del diamante che li ha incapsulati. Questo risultato, tuttavia, non costituisce una prova definitiva poiché la stessa tipologia di pattern di terre rare può essere generata anche nel caso in cui i granati cristallizzino per effetto di una

reazione tra una peridotite refrattaria di mantello e un fluido saturo in carbonio arricchito in LREE (terre rare leggere). Ciò permetterebbe comunque singenesi in un ambiente metasomatico (Stachel et al., 2004).

Il lavoro sistematico di Nestola et al. (2014) su 43 olivine incluse in 20 diamanti ha forse riportato la prova definitiva del fatto che la morfologia imposta sulle inclusioni, da sola, non può essere una prova convincente di singenesi. Di tutti i cristalli studiati, solo tre mostravano orientazioni che potevano indicare relazioni di epitassia; tuttavia, la combinazione di tutti i dati misurati indica che anche tali orientazioni non rappresentano alcuna epitassia e che quindi possono essere considerate più come un fatto accidentale piuttosto che un processo ordinario, almeno all'interno della casistica analizzata. L'orientazione generale di tutti gli altri cristalli studiati sembra essere casuale rispetto al diamante, salvo alcune eccezioni in cui inclusioni diverse all'interno dello stesso diamante mostravano orientazioni simili tra loro (l'angolo tra assi cristallografici di inclusioni diverse era inferiore a 8-18°), pur non essendo isorientate col diamante stesso. Inoltre, la presenza di set *multipli* di inclusioni, ognuno con diversa orientazione degli assi cristallografici, all'interno dello stesso diamante rende inverosimile la possibilità che si sia verificato allineamento tra le inclusioni successivamente alla formazione del diamante. Dato che l'epitassia non può costituire un meccanismo di controllo delle orientazioni reciproche in un caso come questo, la spiegazione più plausibile è che ogni gruppo di inclusioni isorientate rappresenti soltanto una parte di quello che in precedenza era un monocristallo, alle spese del quale il diamante si sarebbe accresciuto. Questo implica che le olivine analizzate, a prescindere dalla loro morfologia, esistevano *prima* del diamante e che quindi siano protogenetiche per definizione.

Thomassot et al. (2009), inoltre, hanno analizzato 55 inclusioni di solfuri da diamanti di Jwaneng, un giacimento situato in Botswana che, dal punto di vista della produzione di diamanti, è uno dei più prolifici al mondo. Le firme isotopiche dello zolfo in queste inclusioni hanno rilasciato, principalmente, valori relativi a sedimenti Archeani, il che vorrebbe dire che una componente di queste inclusioni ha origine superficiale (non di mantello indifferenziato).



All'interno dei diamanti che ospitano le inclusioni sopra descritte, le composizioni isotopiche di carbonio e azoto, insieme con il contenuto e speciazione dell'azoto stesso, mostrano valori omogenei per tutta la popolazione studiata. Tali composizioni sono differenti da quelle riscontrate in diamanti con inclusioni silicatiche provenienti dalla stessa località. I diamanti contenenti inclusioni di solfuri sembrano quindi definire una popolazione a sé stante, originatasi dal medesimo evento di cristallizzazione, caratterizzato da composizioni isotopiche di carbonio e azoto nel range tipico del mantello non frazionato.

Nei diamanti analizzati, quindi, vi è l'assenza di una firma isotopica che almeno in parte mostri contaminazione da parte di azoto di origine sedimentaria, riciclato nel mantello in un secondo momento. Ciò implica che la sorgente da cui i diamanti sono cristallizzati non deriva dallo stesso reservoir geochimico rappresentato dalle inclusioni contenute nei diamanti stessi. Sulla base di queste differenze il modello genetico più accreditato prevede la formazione dei diamanti per effetto dello stesso evento, ovvero la circolazione di fluido a C-O-H derivante dal mantello, all'interno di un aggregato cristallino particolarmente arricchito in solfuri di origine sedimentaria i quali, quindi, si pongono in una chiara relazione di protogenesi rispetto ai diamanti che li contengono.

Infine, una natura protogenetica delle inclusioni sarebbe in accordo con i modelli di formazione del diamante a partire da flussi di fluidi a C-O-H che percolano, ad alta pressione e temperatura, attraverso rocce di mantello peridotitico preesistenti (Nestola et al., 2014).

#### ***1.4.3. E l'epitassia?***

Quando cristalli della stessa specie o di specie diverse crescono secondo una certa relazione cristallografica (orientazione) su una faccia di un cristallo che agisca da substrato, il fenomeno è denominato *epitassia*.

Il termine "epitassia" è stato utilizzato per la prima volta da Royer (1928) per descrivere il fenomeno della crescita di un cristallo "ospite" secondo una certa orientazione cristallografica, lungo una faccia a bassi indici di Miller di un altro

crystallo, agente come substrato nel processo. Questo fenomeno è stato ampiamente osservato nei minerali.

Il termine *eteroepitassia*, inoltre, è utilizzato specificatamente per esprimere la relazione di epitassia tra cristalli di specie diverse. Al contrario, con il termine *omo-epitassia* ci si riferisce alla medesima relazione nel caso in cui avvenga tra cristalli della stessa specie.

È lecito supporre che la crescita tra ospite e substrato lungo una certa orientazione cristallografica sia favorita se l'energia di interfaccia è piccola, mentre una relazione completa di epitassia non sarà realizzabile se questa energia è grande. Perciò Royer ha introdotto il concetto di *misfit ratio*, che in qualche modo indica il grado di (in)compatibilità tra i reticoli cristallini dei due cristalli, in modo da mettere in relazione l'estensione delle due diverse facce che andrebbero ad associarsi. Si associa quindi un valore di 100 alla superficie del crystallo che agisce da substrato e, tramite il misfit ratio, si determina la discrepanza tra questa superficie e la faccia del crystallo ospite che eventualmente vi crescerà sopra. Una crescita epitassiale può svilupparsi per valori del misfit ratio non superiori, salvo rarissimi casi, al 10%. Già in prossimità di questo valore, tuttavia, le probabilità che substrato e ospite crescano in relazioni epitassiali diminuisce rapidamente (Sunagawa, 2005).

All'aumentare della temperatura, aumenta la libertà dei legami interrotti sulla superficie dei cristalli. Come risultato, esiste una temperatura critica al di sotto della quale non è possibile realizzare una relazione epitassiale. Questa temperatura è denominata *temperatura epitassiale* e dipende dall'orientazione dell'interfaccia. Se il misfit ratio è piccolo, la temperatura epitassiale è bassa, mentre se il misfit ratio è grande la temperatura epitassiale è alta e quindi una relazione di epitassia potrà svilupparsi solo a temperature superiori.

Un ulteriore fattore che controlla lo sviluppo delle relazioni epitassiali è lo stato dei legami interrotti sulla superficie del crystallo ospite. Nel caso in cui tali legami non siano più attivi in seguito all'adsorbimento di molecole esterne da parte del crystallo, la relazione di epitassia non può essere realizzata. Ciò spiega perché

superfici dello stesso substrato hanno diverse temperature epitassiali nel caso in cui vengano poste in aria o sotto vuoto.

Per spiegare la crescita di un cristallo ospite, a partire dalla faccia a bassi indici di Miller di un cristallo substrato secondo una relazione epitassiale, sono stati suggeriti i seguenti tre meccanismi (Sunagawa, 2005):

- I. Nucleazione tridimensionale del cristallo ospite sul cristallo substrato. Questo meccanismo è chiamato “Volmer-Weber”.
- II. Formazione di un film sottile in relazione epitassiale col substrato attraverso lo sviluppo superficiale di un *monolayer* di cristallo ospite, parallelamente all’interfaccia. Questo meccanismo è denominato “Frank-Van Der Merve”.
- III. Meccanismo “Stranski-Krastanov”, intermedio tra I. e II.: all’inizio si sviluppa un *monolayer* epitassiale, cui segue la nucleazione tridimensionale.

Relativamente alla crescita epitassiale tra il diamante e le sue inclusioni in condizioni di mantello, purtroppo, in letteratura non è stato prodotto molto materiale e quello che è presente è principalmente incentrato sulla crescita di diamante da vapore, quindi in un ambiente ben lontano da quello in cui il diamante si forma realisticamente nel mantello superiore o inferiore.

Inoltre, come si può evincere dalla definizione di Sunagawa (probabilmente il maggior esperto mondiale di crescita epitassiale) di epitassia, potrebbe sembrare che tale fenomeno si possa verificare esclusivamente nel caso in cui un substrato sia già presente e questo implicitamente farebbe pensare che sia sempre necessaria una relazione protogenetica per avere epitassia. Questo potrebbe significare che sia il diamante sia l’inclusione potrebbero rappresentare il substrato sul quale una delle due fasi si sviluppa. Tale fenomeno, tuttavia, non fornisce nessuna indicazione temporale. Non è quindi possibile comprendere se il substrato, indipendentemente dalla natura del minerale in questione, sia cristallizzato un miliardo di anni prima della crescita epitassiale su di esso da parte della seconda fase o sia cristallizzato anche solo 10 secondi prima del fenomeno epitassiale.

Questo concetto è fondamentale sia dal punto di vista della datazione dei diamanti sia dal punto di vista delle condizioni di formazione al momento della cristallizzazione:

1. Se infatti il substrato fosse costituito dall'inclusione e questa fosse cresciuta milioni fino a miliardi di anni prima del diamante, è evidente che l'inclusione stessa non potrà essere utilizzata per datare l'evento di crescita del diamante e non potrà fornire le condizioni di formazione dell'evento stesso. Se al contrario il substrato, ancora formato dall'inclusione, si fosse formato solo pochi istanti prima del diamante allora, pur essendo protogenetica, l'inclusione fornirebbe le informazioni sopra descritte.
2. Si può applicare lo stesso ragionamento utilizzando questa volta il diamante come substrato già esistente e, ancora una volta, qualora si volesse utilizzare l'inclusione come mezzo per datare l'evento e ricostruire le condizioni che hanno dato origine al diamante, sarebbe fondamentale che l'inclusione si formasse pochi attimi dopo la crescita del diamante. Infatti, nel caso in cui l'inclusione fosse molto più giovane del substrato di diamante sul quale cresce, questa potrebbe essere ancora inglobata da una seconda crescita del diamante (il fenomeno di ricrescita del diamante è ben noto in letteratura), potendo quindi fornire solo indicazioni su tale seconda crescita e nessuna informazione sul primo episodio di crescita del diamante.

Nel presente lavoro di tesi si tenterà di comprendere se diamante e ferropericlasio crescano in epitassia e da qui tentare di ricostruire i fenomeni di crescita tra le due fasi attraverso la diffrazione a raggi X a cristallo singolo.

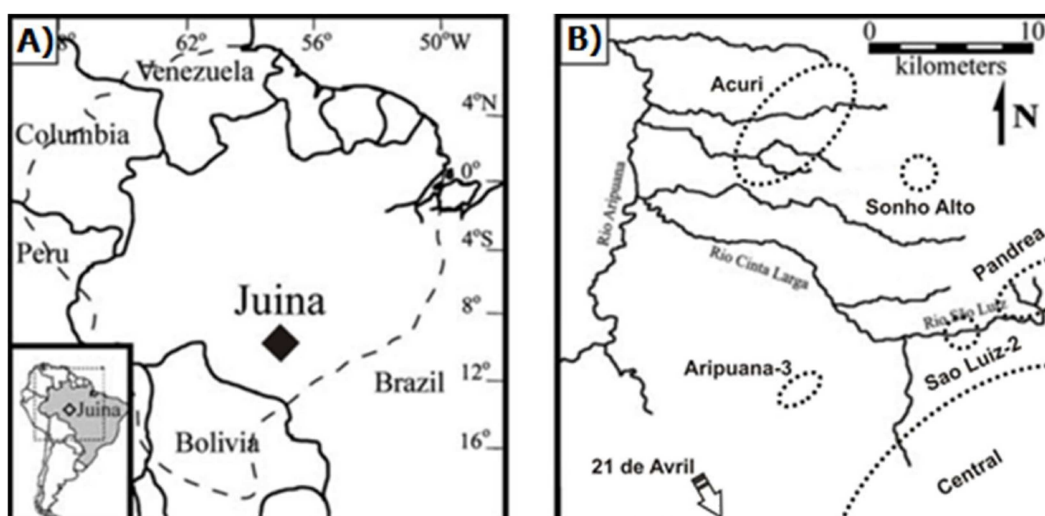
## 2. I campioni analizzati e le tecniche utilizzate

### 2.1. Materiali in studio: provenienza e caratterizzazione

I campioni analizzati nel presente lavoro di tesi sono quattro diamanti provenienti da Juina (Brasile); la loro denominazione è: BZ270, JUC4, JUC5 e JUC35. Dopo una breve contestualizzazione geografica del sito di estrazione si procederà alla loro descrizione, avvalendosi della raccolta fotografica effettuata al microscopio ottico in dotazione al Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova.

#### 2.1.1. Il deposito alluvionale di São Luiz, Juina, Brasile

I campioni provengono dalla Provincia di Juina, situata nella porzione occidentale dello Stato del Mato Grosso, Brasile. Circa 40 km ad ovest del capoluogo Juina è situato il deposito alluvionale di São Luiz, nel quale i diamanti vengono estratti principalmente da canali, paleo-canali e terrazzi alluvionali del Rio Cinta Larga, tributario del Rio Aripuanã (Figura 8A e 8B).



**Figura 8:** (A): localizzazione dell'area Juina in Brasile. La linea tratteggiata indica, approssimativamente, il confine dell'Amazonian Craton. (B): dettaglio della mappa dell'area Juina con il Rio São Luiz e gli altri tributari del Rio Aripuanã. Le aree punteggiate individuano le kimberbiti di Acuri, Sonho Alto, Sao Luis-2, Pandrea, Aripuana-3, Central e 21 de Avril (Hayman et al., 2005; Andreatza et al., 2008).

Il giacimento diamantifero di Juina ha prodotto, tra il 1970 e il 1980, circa 5 milioni di carati all'anno dai depositi alluvionali, ma solo l'attività della De Beers (da metà degli anni settanta alla fine degli ottanta) e della compagnia Rio Tinto

(tra il 1992 e il 1997) ha permesso di risalire alla specifica sorgente magmatica di questi depositi alluvionali, portando alla scoperta di 26 camini kimberlitici. Di questi, solo il Collier-4 è stato ritenuto economicamente sfruttabile. Nel 2006-2007, la Diagem Inc. ha scoperto un nuovo gruppo di kimberliti diamantifere (Pandrea-1 a -7) (Heaman et al., 1998; Andreatza et al., 2008).

Ad oggi, nell'area di Juina, sono note in totale 51 strutture kimberlitiche, distinte in 47 camini kimberlitici e 4 dicchi. Esse sono raggruppate in sei gruppi: Acuri, Sonho Alto, Sao Luis-2, Pandrea, Aripuana-3, Central e 21 de Avril (Fig. 8B).

Caratteristica distintiva delle kimberliti di Juina è la loro posizione marginale rispetto al cratone che le ospita, l'Amazonian Craton. Pur essendo all'interno del confine nominale del Cratone, infatti, le kimberliti non possono essere definite "cratoniche" in senso stretto, poiché si trovano all'interno di una cintura mobile, la Rio Negro - Juruena Mobile Belt. Quest'ultima è aderente al nucleo stabile del cratone e si presenta come una zona di debolezza all'interno dell'area cratonica. È perciò possibile che eventi kimberlitici relativamente recenti, come quelli riscontrati a Juina, abbiano trovato una via di risalita preferenziale proprio lungo la cintura mobile. Andreatza et al. (2008) datano gli zirconi presenti nella breccia kimberlitica di Pandora-1, -6 e -7, ricavando un'età di  $93.6 \pm 0.4$  Ma. Questi camini risultano quindi i più antichi dell'area di Juina, essendo infatti le età degli altri camini comprese tra 80.1 Ma e 79.2 Ma. La differenza di 14 Ma rappresenterebbe un tempo sufficiente per la riattivazione magmatica legata alla formazione di parte dell'Oceano Atlantico meridionale (Andreatza et al., 2008).

### ***2.1.2. I diamanti di Juina al microscopio***

I quattro diamanti in oggetto di studio (BZ270, JUC4, JUC5 e JUC35) sono stati osservati con il microscopio Nikon Eclipse ME600 a luce trasmessa, con obiettivo Nikon LU Plan 10X/30°. Esso è stato inoltre accessorizzato con fotocamera digitale a scatto temporizzato per l'acquisizione progressiva di immagini, effettuata con uno scarto verticale della messa a fuoco di 2  $\mu$ m tra uno scatto e l'altro. In alcune delle raccolte fotografiche effettuate, al fine di evidenziare la superficie delle inclusioni, si è inoltre equipaggiato il microscopio

con fibre ottiche esterne. Le sequenze fotografiche così ottenute sono state elaborate col programma Helicon Focus 6 al fine creare delle “Focus Stacking Images”. Questa tipologia di immagine raccoglie in un unico render tutti i punti messi a fuoco nei singoli scatti della sequenza, al fine di ottimizzare la visualizzazione di tutte le caratteristiche del campione che si vogliono evidenziare. Per la realizzazione di tali immagini si ringrazia il tecnico di laboratorio Stefano Castelli, Università di Padova.

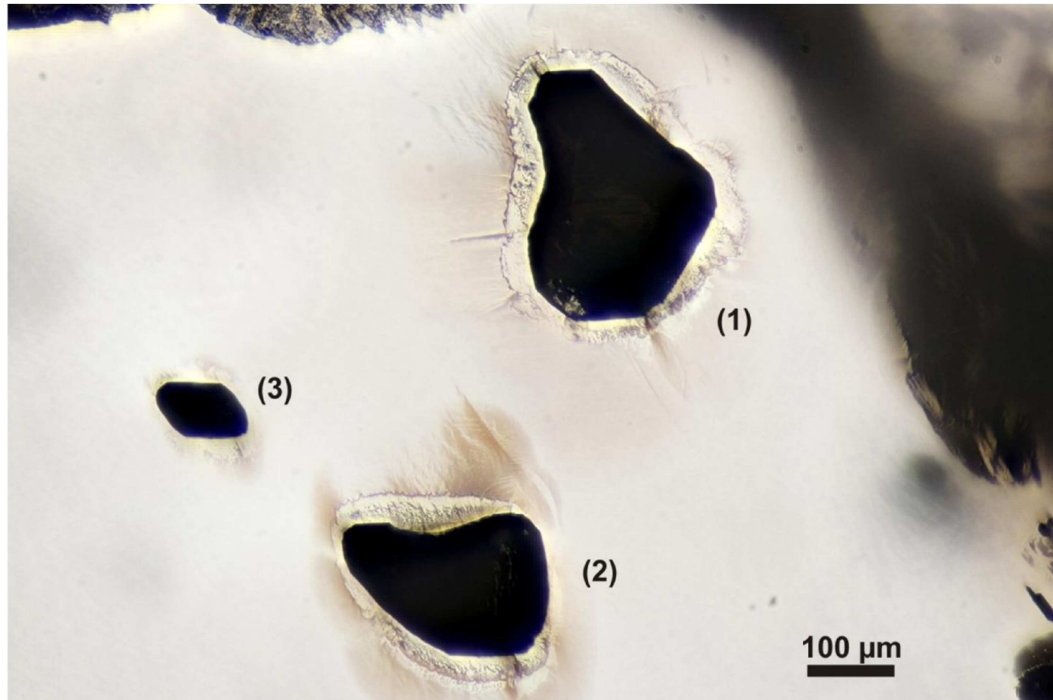
L’osservazione dell’interno dei campioni, sia in microscopia ottica che in diffrattometria ai raggi X, è stata possibile solo grazie alla presenza di facce levigate artificialmente dal proprietario di tali diamanti. I diamanti BZ270, JUC4 e JUC35 presentano due facce levigate, all’incirca parallele tra loro, mentre il campione JUC 5 ne presenta soltanto una.

Tramite osservazione al microscopio è stato definito l’ordine di profondità delle inclusioni all’interno dei diversi campioni, partendo da una superficie levigata di riferimento e facendo migrare la messa a fuoco verso il basso, cioè verso la superficie opposta. Sulla distanza progressiva da tale superficie (scelta arbitrariamente) è stata basata la numerazione delle inclusioni all’interno dei diamanti BZ270 e JUC4. I numeri associati alle singole inclusioni secondo tale criterio sono indicati tra parentesi tonda all’interno delle figure a seguire. Su di esse sono stati condotti gli esperimenti di diffrattometria a raggi X a cristallo singolo (vedi paragrafo successivo).

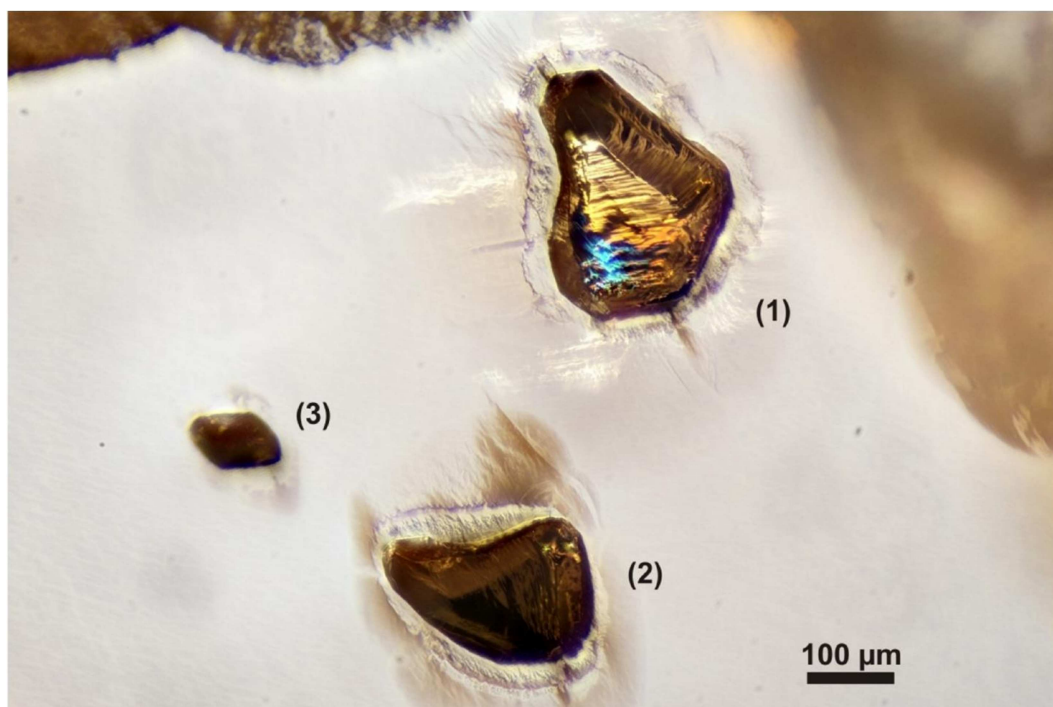
Di seguito si riporta una breve descrizione dei campioni unitamente alle immagini ricavate.

**BZ270:** le due facce levigate distano circa 2400  $\mu\text{m}$  (misura effettuata con calibro elettronico). L’inclusione (1) si colloca a 600  $\mu\text{m}$  dalla superficie, ed ha gli assi maggiori di 325\*250  $\mu\text{m}$ ; l’inclusione (2) ha gli assi di 260\*190  $\mu\text{m}$ , mentre la (3) di solo 115\*80  $\mu\text{m}$  (Figure 9° e 9B). Dato che le profondità dalla superficie di osservazione sono incerte, mano a mano che ci si allontana dalla superficie stessa, non verranno riportati i valori delle distanze delle inclusioni (2) e (3) dalla faccia levigata di riferimento. Le evidenti fratture a raggiera della (1) e gli aloni nocciola

che circondano la (2) sono dovute probabilmente ad un rilascio di pressione avvenuto durante l'ascesa del diamante verso la superficie terrestre.



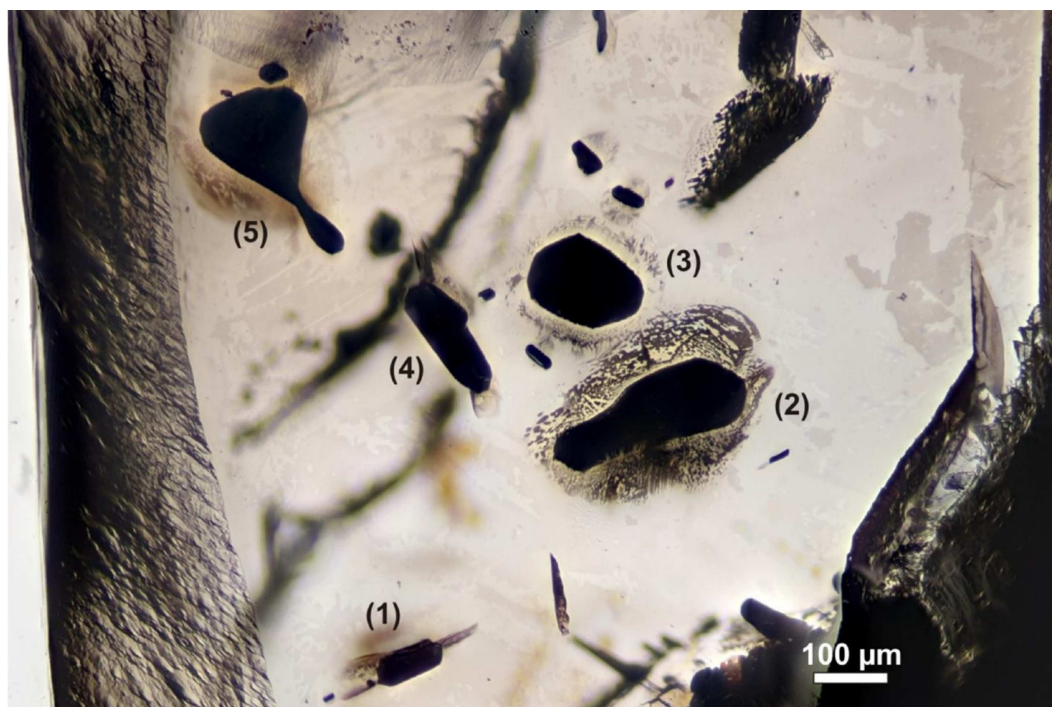
**Figura 9A:** Campione BZ270 con tre inclusioni di fPer; dalla numero (1) alla numero (3) per indicare la progressione di profondità dalla superficie di osservazione, presa a riferimento.



**Figura 9B:** campione BZ270 fotografato a luce trasmessa e con l'ausilio della fibra ottica esterna per evidenziare la morfologia della superficie degli inclusi.



**JUC4:** il diamante, irregolare nella forma, ha spessore di circa 1000  $\mu\text{m}$ , ed ha molte più inclusioni di quelle che verranno successivamente investigate ai raggi X. In ordine di fuori fuoco sono state numerate le maggiori, dalla (1) alla (5), mentre le minori non sono state denominate in quanto presentavano dimensioni troppo ridotte per essere indagate ai raggi X (Figura 10). Nel presente elaborato sono stati determinati i parametri di cella per le inclusioni (2), (3), (4) e (5).



**Figura 10:** Campione JUC4 fotografato con la sola luce trasmessa.

**JUC5:** questo diamante, a differenza degli altri campioni, presenta una sola faccia lucidata e quindi non si presta all'analisi con il diffrattometro a raggi X a cristallo singolo. Questo perché è praticamente impossibile avere una visuale accettabile delle inclusioni al suo interno da due distinti punti di vista, requisito fondamentale per la riuscita del processo di centratura dell'inclusione all'interno del fascio emesso dallo strumento. Sono comunque evidenti dei cristalli laminari che si concentrano lungo una frattura, suggerendone una natura epigenetica, insieme ad altre inclusioni che le tecnica Raman non ha identificato (Fig. 11).

Per evidenziare le inclusioni di questo campione è stata raccolta una sequenza di foto utilizzando la sola fibra ottica, come mostrato in Figura 11 (pag. successiva).



**Figura 11:** Campione JUC5 fotografato col solo ausilio della fibra ottica esterna.

**JUC35:** il diamante è il più piccolo dei 4 campioni in oggetto di studio ed è stato osservato come buona parte dei cristalli inclusi si concentrano su un piano di frattura. I due cristalli dall'evidente colore ambrato (Figura 12) non presentano segnale Raman ed è quindi presumibile che entrambi siano costituiti da composti totalmente ionici.



**Figura 12:** Campione JUC35 fotografato a luce trasmessa e con l'ausilio della fibra ottica esterna.

## ***2.2. Diffrazione a raggi X a cristallo singolo: la tecnica***

La diffrazione a raggi X a cristallo singolo è la principale tecnica diffrattometrica per la determinazione della struttura cristallina di un composto.

Convenzionalmente vengono studiati cristalli di dimensioni comprese tra 50 e 200  $\mu\text{m}$ , mentre, nel caso siano a disposizione esclusivamente cristalli di dimensioni inferiori a 50  $\mu\text{m}$ , le strumentazioni convenzionali non sono più idonee e si rende necessario l'utilizzo di radiazione X da sincrotrone o di nuove strumentazioni da laboratorio, le quali sono state utilizzate nel presente lavoro di tesi e verranno descritte nel paragrafo successivo.

Come è ben noto, la diffrazione a raggi X si basa sulla legge di Bragg ( $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$ ) ma al fine di ottenere informazioni strutturali (es.: coordinate atomiche) la sola determinazione degli angoli di Bragg per ogni singolo riflesso di diffrazione risulta insufficiente ed un'analisi molto profonda delle intensità di diffrazione si rende necessaria.

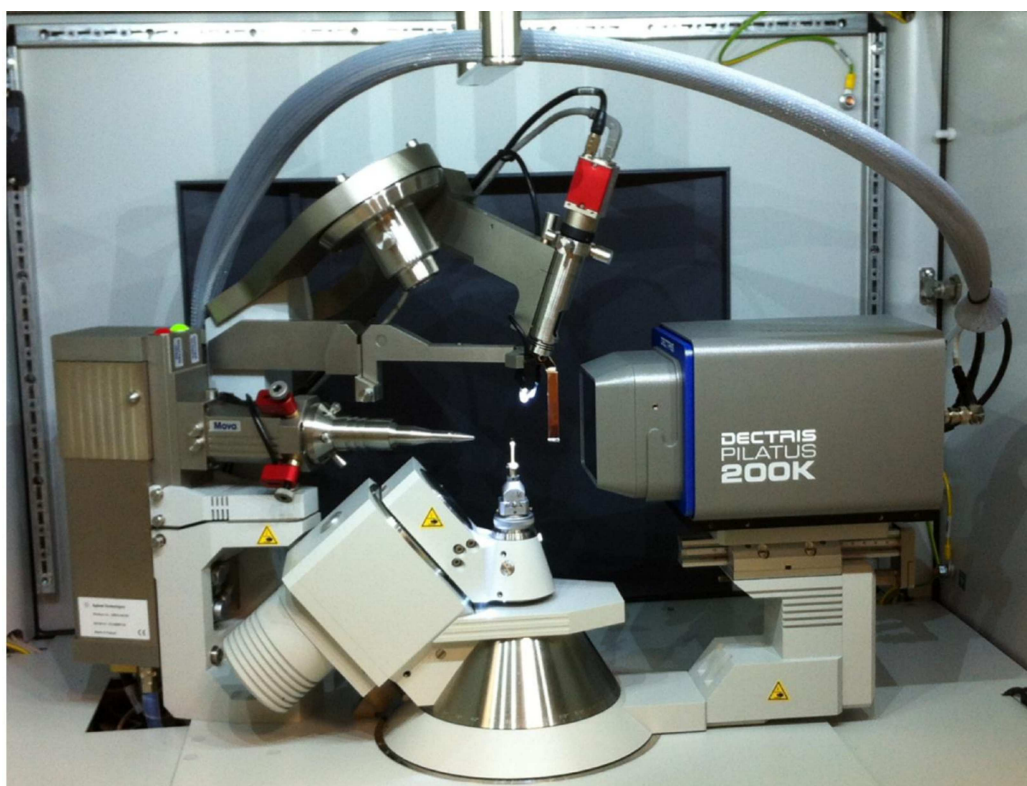
Nel caso si stia investigando un cristallo "in aria" la determinazione strutturale risulta rutinaria e la complessità di tale determinazione è funzione della complessità strutturale del materiale in esame. Tuttavia, qualora il cristallo in studio venga posizionato all'interno di dispositivi per la generazione di pressione e temperatura in situ, la determinazione strutturale sarà molto più complessa e diverse procedure tecniche dovranno essere affrontate (vedi Nestola et al., 2013).

Esistono, tuttavia, esempi di indagine su inclusioni di minerali ancora intrappolate all'interno di diamanti ed in questo caso la determinazione strutturale diventa ancora più complessa in quanto normalmente il diamante non può essere tagliato o modificato in alcun modo, rendendo molto limitato l'accesso ottico alle inclusioni intrappolate e complessa la centratura dell'inclusione stessa nel luogo geometrico del diffrattometro, all'interno del quale potrà avvenire il fenomeno della diffrazione (es.: centratura del cristallo sotto il fascio a raggi X).

All'interno di questo paragrafo verranno descritte, nel dettaglio, le strumentazioni e le tecniche utilizzate nel presente studio.

### 2.2.1. Le strumentazioni utilizzate

La prima strumentazione che si va a descrivere, mostrata in Figura 13, è quella che ha permesso la determinazione della struttura cristallina (determinazione delle posizioni atomiche e cella elementare). Si tratta di una nuova strumentazione attualmente unica al mondo ed è costituita da un corpo principale rappresentato da un diffrattometro a raggi X a cristallo singolo SUPERNOVA (Agilent Technologies), il quale è equipaggiato con un area detector PILATUS 200K (Dectris).



**Figura 13:** Diffrattometro a raggi X a cristallo singolo SUPERNOVA. Al centro è presente la testina goniometrica su cui il campione viene montato, sulla destra è visibile il detector areale Dectris Pilatus 200K mentre sulla sinistra si nota la microsorgente a raggi X Mova.

Il diffrattometro SUPERNOVA è inoltre munito di una microsorgente a raggi X denominata Mova (visibile nella parte sinistra di Fig.13) con lunghezza d'onda  $\text{MoK}\alpha$  e dimensione del fascio a raggi X di circa  $120\ \mu\text{m}$  e caratterizzata da una brillantezza almeno dieci volte superiore a quella da tubi a raggi X convenzionali con anodo al molibdeno.



Per ciò che riguarda il detector, è ben noto che il Pilatus venga normalmente utilizzato presso i sincrotroni sia per il suo costo che per l'estrema sensibilità.



**Figura 14:** Diamante BZ270 montato sulla testina goniometrica dello strumento SUPERNOVA. La sua immagine è riflessa dalla superficie del detector areale.

Sono detectors allo stato solido che rilevano i fotoni X direttamente da un chip CMOS (Complementary Metal-Oxide Semiconductors) che converte i raggi X in un segnale elettronico. Sono pertanto intrinsecamente più efficienti delle altre tipologie di detector che confidano su due conversioni di energia, dai raggi X alla luce agli elettroni. La natura intrinseca dei

detector Pilatus implica anche l'assenza di rumore elettronico e la capacità di misurare riflessi di diffrazione di intensità estremamente bassa rispetto a qualsiasi altro detector oggi presente sul mercato. In Figura 14 si può osservare il diamante BZ270 montato su di una testina goniometrica, a sua volta installata sul diffrattometro SUPERNOVA. L'immagine del diamante è riflessa sulla superficie del detector PILATUS.

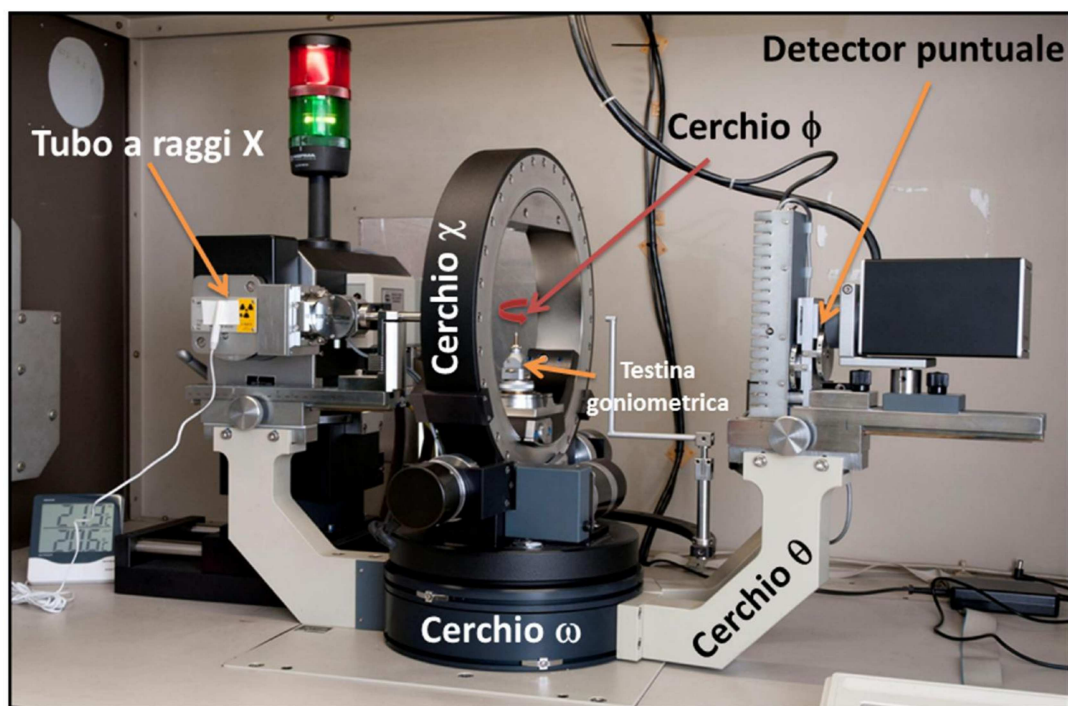
Oltre alla determinazione della struttura cristallina ottenuta grazie alla prima strumentazione sopra descritta, è stato necessario determinare in modo accurato e preciso i parametri di cella di alcune inclusioni e a tale scopo è stato utilizzato un secondo diffrattometro, esclusivamente dedicato a tale obiettivo. Le misurazioni sono state effettuate mediante l'utilizzo di uno strumento STOE STADI4 munito di rilevatore puntuale, operante con il software SINGLE (Angel and Finger, 2011) che si basa sul metodo di centratura dei riflessi detto delle "8-posizioni" (King and Finger, 1979). Il software SINGLE è stato sviluppato da Angel e Finger (2011) per guidare nel movimento i diffrattometri muniti di detector puntuale come quello utilizzato nel presente lavoro di tesi e consente misurazioni in modalità "fixed- $\phi$ " (tale asse  $\phi$  corrisponde all'asse di rotazione del cristallo su se

stesso e nel “fixed mode” potrà essere fissato a zero e 180 gradi, vedi più avanti).

Angles				
1	$2\theta$	$\omega$	$\chi$	$\phi$
2	$-2\theta$	$\omega$	$\chi$	$\phi$
3	$-2\theta$	$-\omega$	$\pi+\chi$	$\phi$
4	$2\theta$	$-\omega$	$\pi+\chi$	$\phi$
5	$2\theta$	$-\omega$	$\pi-\chi$	$\pi+\phi$
6	$-2\theta$	$-\omega$	$\pi-\chi$	$\pi+\phi$
7	$-2\theta$	$\omega$	$-\chi$	$\pi+\phi$
8	$2\theta$	$\omega$	$-\chi$	$\pi+\phi$

**Tabella 2:** Posizioni alle quali lo strumento viene portato in modo automatico al fine di centrare i riflessi di diffrazione attraverso il metodo di centratura delle 8 posizioni (metodo di Hamilton). Da Angel (2000).

Nel programma SINGLE è implementato un algoritmo di centratura dei picchi (Angel et al. 2000), che consiste in una serie di step di scansioni iterative che consentono di massimizzare l'intensità del riflesso al detector. Al fine di ottenere un'elevata precisione ed accuratezza nella centratura dei riflessi di diffrazione, il diffrattometro esegue per ogni singolo riflesso 8 diverse centrature seguendo lo schema indicato in Tabella 1. Nella Tabella, i quattro simboli  $2\theta$ ,  $\omega$ ,  $\chi$  e  $\phi$  corrispondono ai valori degli angoli assunti dai quattro cerchi del diffrattometro (descritto in Figura 15) che portano il cristallo nella posizione di diffrazione.



**Figura 15:** Diffrattometro STOE STADI4 munito di detector puntuale e tubo a raggi X convenzionale. La geometria del diffrattometro è del tipo “a 4 cerchi”, i quali sono indicati in figura, insieme alla posizione del campione una volta montato sul diffrattometro.

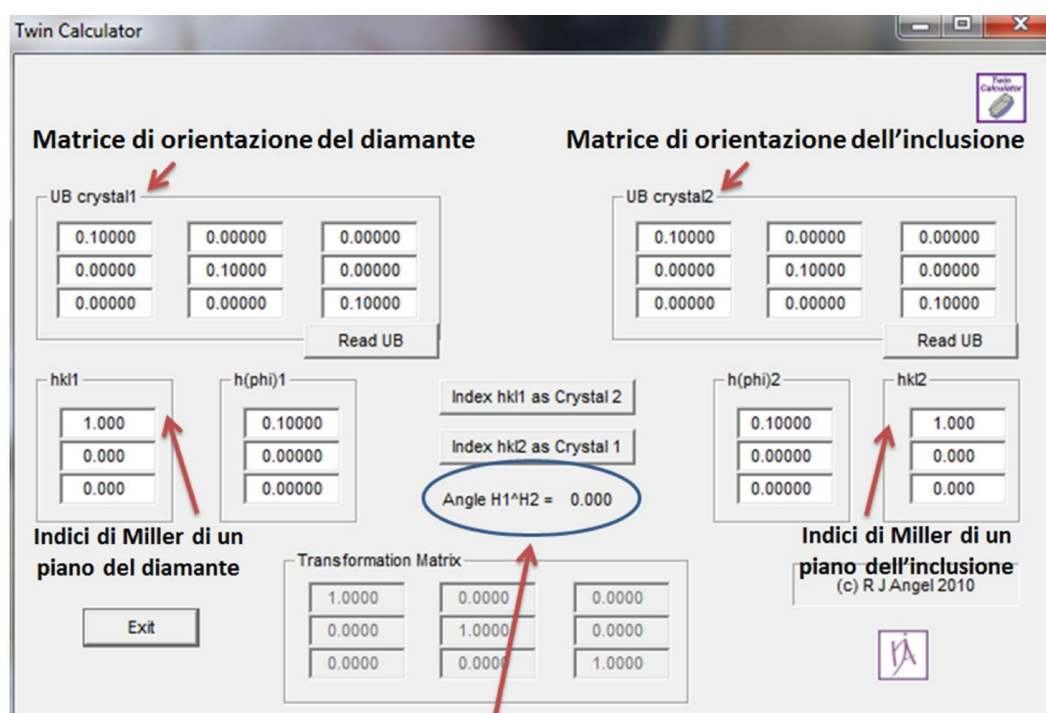
La procedura mostrata in Tabella 1 richiede un dispendio di tempo notevole con il vantaggio di misure molto precise e accurate. Come esempio si può far notare che un diffrattometro con detector puntuale motorizzato da un software convenzionale misura un singolo riflesso di diffrazione in circa 1-2 minuti. Con il software SINGLE un singolo riflesso viene misurato in circa 30 minuti. Le precisioni che si ottengono sono dell'ordine, minimo, di 1 su 30000 per un lato di cella.

Nel presente lavoro di tesi le strumentazioni sopra descritte sono state utilizzate in modo differenziale a seconda del campione in studio. Nel dettaglio, il campione BZ270 è stato studiato con entrambe le strumentazioni descritte in quanto l'inclusione numero (3) non mostrava evidenti fratturazioni e questo avrebbe consentito, oltre alla determinazione della sua orientazione cristallografica rispetto al diamante, di determinarne la pressione residua, utile per poi definire la pressione di formazione come nei lavori di Angel et al. (2014a,b,c) e Nestola et al. (2011). Relativamente al campione JUC4 è stato sufficiente l'utilizzo della prima strumentazione in quanto per le 4 inclusioni studiate sono state determinate le sole matrici di orientazione (vedi paragrafo successivo) senza alcuna necessità di determinare le celle in modo preciso ed accurato.

### ***2.2.2. La matrice di orientazione***

La matrice di orientazione è una matrice quadrata 3\*3 costituita dall'inverso dei parametri di cella moltiplicati per i coseni direttori del sistema cartesiano di riferimento del diffrattometro utilizzato. Più nel dettaglio, la matrice di orientazione fornisce, in pratica, la dimensione della cella elementare e la sua orientazione rispetto al sistema di riferimento dello strumento. Nel caso in cui si stia studiando un sistema inclusione-diamante è evidente come le due matrici di orientazione dell'incluso e del diamante siano intimamente correlate, dato che il sistema di riferimento dello strumento è lo stesso per entrambe le fasi. È quindi possibile, grazie ad alcuni semplici calcoli, ottenere le orientazioni reciproche tra incluso e diamante.

Grazie alla matrice di orientazione è stato quindi possibile, nel presente lavoro di tesi, ottenere i valori di orientazione cristallografica tra inclusi e diamante sia per le tre inclusioni nel diamante BZ270 che per quattro delle inclusioni presenti all'interno del diamante JUC4, dalla (2) alla (5). Il software che ha permesso tale calcolo è il Twincalculator.exe (sviluppato da Angel per l'Università di Padova) il cui funzionamento è brevemente illustrato in Figura 16. A titolo di esempio è mostrato il suo funzionamento per un calcolo che sfrutta esclusivamente due matrici identità.



**Angolo tra un piano reticolare del diamante ed un piano reticolare dell'inclusione**

**Figura 16:** Esempio di calcolo mediante il programma Twin Calculator utilizzando due semplici matrici identità UB Crystal 1 e UB crystal 2. Nelle finestre indicate con hkl1 e hkl2 vengono inseriti gli indici di Miller dei piani di cui si vuole conoscere l'angolo reciproco. Nell'ellisse blu si andrà ad ottenere tale angolo.

### 2.2.3. Il raffinamento strutturale

Come menzionato nei paragrafi precedenti, sulle tre inclusioni del diamante BZ270 è stata effettuata una raccolta completa delle intensità di diffrazione al fine di ottenere informazioni strutturali. Le raccolte sono state eseguite utilizzando lo



strumento SUPERNOVA con detector areale Pilatus 200K. Misure di questo tipo non sono state ancora riportate in letteratura e le ragioni sono principalmente da ricercare nella complessità sperimentale di effettuare le misure vere e proprie. Nel dettaglio, è da rimarcare che si tratta di ottenere dati d'intensità su minerali che sono intrappolati all'interno di una matrice di diamante spessa circa 0.5 mm. Lo scopo di tale procedura è quello di utilizzare i dati strutturali sulle inclusioni ancora intrappolate nel diamante al fine di ottenere indicazioni composizionali affidabili sulle inclusioni stesse. Infatti, il raffinamento strutturale, se di qualità, permette di determinare il numero atomico medio di un sito cristallografico, il quale può essere a sua volta convertito in numero medio di elettroni all'interno del sito stesso. Ad esempio, se in un sito cristallografico si ottengono 19 elettroni attraverso il raffinamento strutturale, ed è noto che in quel sito possano entrare esclusivamente Fe e Mg, è immediato determinare una distribuzione cationica per quel sito pari a  $Mg_{0.50}Fe_{0.50}$  [considerando che il Fe possiede 26 elettroni ed il Mg ne possiede 12;  $19 \text{ elettroni} = 0.50 \cdot 26(Fe) + 0.50 \cdot 12(Mg)$ ]. Nel caso del ferropericlasio tale approccio sperimentale è assolutamente applicabile in quanto, come riportato in precedenza, l'unico sito cristallografico cationico di tale minerale, quando trovato come inclusione nei diamanti, è occupato per il 99% da soli Fe e Mg (Hutchinson, 1997) e quindi al numero di elettroni determinato attraverso i raffinamenti strutturali contribuiscono esclusivamente questi due elementi.

I raffinamenti strutturali sulle tre inclusioni del diamante BZ270 sono stati effettuati nel gruppo spaziale  $Fm\bar{3}m$  in quanto nessuna violazione di simmetria da tale gruppo spaziale è stata evidenziata dai dati di intensità. I parametri di cella utilizzati nel raffinamento sono stati determinati in modo accurato e preciso per le due inclusioni di dimensioni maggiori (1) e (2) utilizzando il diffrattometro munito di detector puntuale. Per l'inclusione di dimensioni minori, la (3), non è stato possibile ottenere un dato di cella elementare affidabile utilizzando il detector puntuale e per questa inclusione è stata utilizzata la cella elementare ottenuta dal diffrattometro SUPERNOVA.

Sulle inclusioni (1) e (2) sono state misurate intensità di diffrazione fino ad un  $2\theta$  di  $80^\circ$  e sono stati raccolti 25 riflessi unici di diffrazione, i quali hanno permesso di effettuare un affinamento anisotropo, mentre sull'inclusione (3) è stato possibile misurare soltanto 12 riflessi unici. Il modello di partenza per tutti e tre i affinamenti è stato estratto da Sasaki et al. (1979) ed i tre affinamenti strutturali sono stati eseguiti utilizzando il pacchetto WINGX (Farrugia, 1999) che include il software SHELXL (Sheldrick, 1997). I risultati ottenuti sulle inclusioni del diamante BZ270 verranno discussi nel terzo capitolo.

### ***2.3. La pressione di formazione***

Sia che un'inclusione sia singenetica o protogenetica, se è cristallizzata assieme a un diamante, le condizioni di incapsulamento possono essere determinate dalla misura della pressione residua dell'inclusione all'interno del diamante, studiandolo in condizioni ambiente. Questo perché il diamante e l'inclusione si comportano in maniera diversa in termini di espansione termica e compressibilità. È facile pensare che la cavità contenente l'inclusione e l'inclusione stessa, al momento dell'incapsulamento, siano soggette alle medesime condizioni di P, T e abbiano egual volume (Howell et al., 2010; 2012). Tuttavia, durante la decompressione che si verifica nell'ascesa del diamante verso la superficie, l'inclusione sarà soggetta a maggior espansione rispetto alla corrispondente cavità nel diamante. Come conseguenza, l'inclusione accumula una certa pressione residua, maggiore della pressione ambiente, esercitata dal diamante circostante.

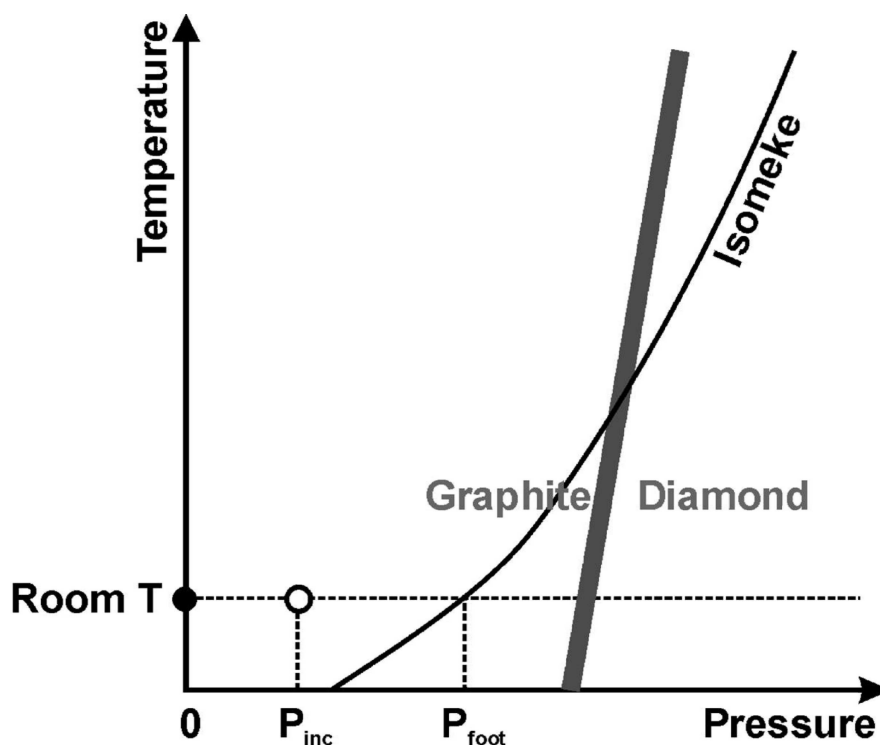
Quando poi la coppia inclusione-diamante viene studiata, ambedue le fasi sono a temperatura ambiente, ma mentre il diamante è pure a pressione ambiente, l'inclusione è soggetta a una piccola pressione uniforme residua, che è tipicamente pari a ca. 0.2-0.4 GPa per le olivine (Angel et al., 2014°).

Per determinare la pressione residua serve conoscere il volume di cella in condizioni ambiente. Esso può essere ricavato conoscendo la composizione delle inclusioni (ottenuta mediante raffinamento strutturale), grazie ai dati di letteratura raccolti sullo stesso tipo di minerale in funzione della composizione. Nel nostro caso è stata ottenuta una relazione composizione vs. lato di cella grazie ai dati pubblicati da Hutchinson (1997). Da questa si cercherà di ricavare il volume in condizioni ambiente anche delle inclusioni nel presente studio, nota la loro composizione.

Una volta noto il volume di cella che l'inclusione avrebbe se estratta dal diamante, si potrà determinare la pressione residua che il diamante esercita sull'inclusione stessa attraverso la conoscenza, da letteratura, delle proprietà termoelastiche dei due minerali considerati.

Attraverso la nuova metodologia sperimentale definita come "geobarometria elastica" (Angel et al., 2014a,b,c), noti i parametri termoelastici di inclusione e

diamante e nota la pressione residua esercitata dal diamante sull'inclusione, è possibile determinare la pressione di formazione della coppia inclusione-diamante. Tuttavia, tale concetto è applicabile solo se le inclusioni non presentano evidenti fratturazioni all'interfaccia diamante-inclusione; se invece le fratturazioni sono consistenti la pressione residua può essere fortemente diminuita se non completamente azzerata.



**Figura 17:** Il concetto di *isomeke*. In condizioni ambiente l'inclusione è soggetta alla pressione residua  $P_{inc}$ , mentre invece il diamante è a pressione ambiente. La compressione a temperatura costante (in questo caso  $T_{end}$ ) del diamante (e quindi della cavità entro cui giace l'inclusione) e dell'incluso li porta ad avere egual volume in corrispondenza del valore  $P_{foot}$ , che insieme a  $T_{end}$  rappresenta un punto della isomeke. L'andamento dell'isomeke è calcolato a partire dai parametri termoelastici delle due fasi. Ad elevate temperature l'isomeke passa all'interno del campo di stabilità del diamante, rappresentando quindi la linea che identifica le possibili condizioni di incapsulamento dell'inclusione considerata da parte del diamante. Da Angel et al., 2014a).

Questa metodologia si basa sul concetto di *isomeke* (Figura 17), definita come una linea, nello spazio P-T, che rappresenta le condizioni sotto le quali l'inclusione e la cavità nel diamante hanno il medesimo volume. In altre parole, rappresenta la possibile pressione di incapsulamento a tutte le temperature. A temperatura ambiente ( $T_{end}$ ), il corrispondente valore di pressione identificato dalla linea

isomeke è denominato  $P_{\text{foot}}$ . Il valore di tale pressione si può ricavare conoscendo solamente la pressione residua ( $P_{\text{inc}}$ ) e l'equazione di stato (EoS) isoterma del diamante e dell'inclusione.

Tuttavia, le condizioni  $P_{\text{foot}}$  e  $T_{\text{end}}$  non sono assolutamente realistiche, poiché il diamante in natura non si origina a 297 K e  $P_{\text{foot}}$ , nella maggior parte dei casi, ha un valore al di fuori del campo di stabilità dei diamanti. Per queste ragioni è necessario calcolare l'andamento della linea isomeke in diverse condizioni di pressione e temperatura. Essendo definita come la linea lungo cui il volume della cavità è pari a quello dell'inclusione, il gradiente della linea isomeke sarà dato da  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\text{isomeke}} = \Delta\alpha/\Delta\beta$ , dove  $\Delta\alpha$  è la differenza tra i coefficienti di espansione termica a volume costante di diamante e inclusione, mentre  $\Delta\beta$  è la differenza delle loro compressibilità di volume. L'andamento della linea isomeke nello spazio P-T può quindi essere calcolato in punti diversi da  $(P_{\text{foot}}, T_{\text{end}})$  utilizzando i parametri delle EoS delle due fasi.

Adottando parametri elastici accurati e precisi (da letteratura, in base alle composizioni delle inclusioni studiate) la linea isomeke ottenuta potrà quindi passare all'interno del campo di stabilità del diamante, dove saranno delineate le possibili condizioni P-T di crescita del diamante.

Nei campioni in studio, essendo presenti degli aloni di deformazione plastica all'interfaccia inclusione-diamante, l'eventuale valore di pressione di formazione potrebbe risultare sottostimato.

### 3. Risultati e discussioni

#### 3.1. *Composizione chimica delle inclusioni analizzate*

Grazie ai raffinamenti strutturali descritti nel paragrafo 2.2.3. è stato possibile ottenere informazioni di tipo chimico sulle tre inclusioni del diamante BZ270. Nel dettaglio, ciò è stato possibile assumendo una ripartizione cationica del ferropericlasio fornita esclusivamente da Fe e Mg. Tale assunzione è definitivamente ragionevole: i dati di letteratura relativi a ferropericlasio estratti da diamante mostrano che la somma di Fe e Mg raggiunge, in media, oltre il 99% dei cationi presenti, mentre le impurezze di Na, Al, Ca, Cr, Mn e Ni, se sommate, raggiungono appena lo 0.9% (Hutchinson, 1997).

I raffinamenti strutturali hanno permesso di raffinare le occupanze di sito, da cui è stato quindi calcolato il numero di elettroni presenti nell'unico sito cristallografico del ferropericlasio. Relativamente all'inclusione (1) del campione BZ270, utilizzando la curva di scattering neutra del magnesio, si ottiene un valore di occupanza di sito di 1.364. Il fatto che il valore di occupanza sia superiore ad 1 indica che il sito non è occupato solo da Mg, ma che una frazione importante debba essere occupata anche da Fe. Utilizzando semplicemente il numero atomico di Fe e Mg si può ricavare indicativamente la composizione di tale inclusione attraverso la relazione già mostrata nel paragrafo 2.2.3. Per tale inclusione si può calcolare che 1.364 di occupanza corrisponde a un numero di elettroni pari a  $1.364 \times 12 = 16.368$  elettroni (12 è ovviamente il numero atomico e quindi gli elettroni del Mg). Per ottenere tale numero di elettroni si può pensare ad una composizione di circa  $(\text{Mg}_{0.69(1)}\text{Fe}_{0.31(1)})\text{O}$ . Si può infatti stimare ragionevolmente che le incertezze su tale composizione possano aggirarsi intorno a 0.01.

L'inclusione (2) del diamante BZ270 mostra invece un'occupanza di sito pari a 1.361 che corrisponde ad un numero di elettroni calcolato di 16.332. Come si può osservare l'inclusione (2) mostra la stessa identica composizione dell'inclusione (1) all'interno di una sigma.

E' da notare che i raffinamenti delle inclusioni (1) e (2) del diamante BZ270 sono di elevata qualità con fattori d'accordo R1 del valore di 2.8 (inclusione 1) e 3.2%

(inclusione 2), con valori di  $wR2$  di 0.068 e 0.077%. I valori di Goodness of Fit sono 1.2 e 1.1. I parametri di displacement atomico  $U$  sono tutti positivi, ad indicare che i raffinamenti anisotropi sono molto stabili. Il numero di riflessi unici con fattori di struttura osservati  $F_o > 4\sigma$  sono 25 per entrambe le inclusioni (1) e (2). Questi sono risultati mai ottenuti sino ad ora su ferropericlasi ancora incapsulati all'interno di un diamante, e sono ancora più rimarcabili in quanto tale inclusioni sono posizionate ad una distanza dalla superficie superiore del diamante pari a circa 300-400  $\mu\text{m}$ . Non solo, tali dati sono totalmente confrontabili con raffinamenti strutturali ottenuti su cristalli di ferropericlasio studiati in condizioni normali (cristalli in aria). La distanza di legame (Mg,Fe)-O è pari a 2.1263(2) Å per l'inclusione (1) e 2.1266(2) Å per l'inclusione (2). Dati di letteratura su ferropericlasi a pressione e temperatura ambiente mostrano una distanza di legame 2.130 Å per un  $(\text{Mg}_{0.60}\text{Fe}_{0.40})$  (Fei et al., 1992) e 2.125 Å per un ferropericlasio di composizione  $(\text{Mg}_{0.80}\text{Fe}_{0.20})$  (Waychunas, 1991). Il nostro dato cade esattamente a metà tra questi due valori confermando che le nostre composizioni sono molto vicine a  $(\text{Mg}_{0.70}\text{Fe}_{0.30})$ .

In definitiva, i dati di raffinamento strutturale sulle inclusioni di dimensioni maggiori (1) e (2) mostrano un'identica composizione, lo stesso numero di riflessi misurati, la stessa distanza di legame e la stessa qualità di raffinamento strutturale. L'inclusione di dimensioni minori del campione BZ270, denominata numero (3), richiede una maggiore attenzione in quanto su tale inclusione non è stato possibile ottenere dati della stessa qualità di quelli ottenuti per le prime due inclusioni. Ad esempio, il numero di riflessi unici misurati è stato soltanto 12, proprio a causa delle dimensioni estremamente ridotte e delle enormi difficoltà incontrate durante la fase di centratura del cristallo rispetto al fascio a raggi X. Il fattore d'accordo  $R1$  per questa terza inclusione è risultato essere del 4.1% con un  $wR2$  pari a 10.6% ed un Goodness of Fit di 1.3. I parametri di displacement atomico  $U$  sono anche in questo caso tutti positivi ma risultano essere doppi rispetto a quelli ottenuti per le prime due inclusioni. La distanza di legame (Mg,Fe)-O è pari a 2.1200(5) Å, leggermente inferiore ai valori di 2.126 e 2.127 Å calcolati sulle prime due inclusioni. Tale differenza potrebbe essere legata ad una modesta

variazione di composizione in quanto il fattore di occupanza per l'inclusione 3 è stato pari a 1.329, corrispondente a 15.948 elettroni contro valori di 16.332 e 16.338 elettroni misurati sulle due inclusioni maggiori. Tale numero di elettroni può essere associato ad una composizione di circa  $(\text{Mg}_{0.71}\text{Fe}_{0.29})\text{O}$ , che parrebbe sembrare più ricca in magnesio (anche in accordo con una distanza di legame leggermente inferiore). Tuttavia, considerando che i parametri di vibrazione termica per l'inclusione più piccola sono il doppio circa di quelle più grandi e considerando, allo stesso tempo, che è ben noto come tali parametri siano sempre fortemente correlati al fattore di occupanza, non è da escludere a priori che anche questa terza inclusione mostri una composizione simile a quella individuata per le prime due.



### ***3.2. Lato di cella e pressione di formazione del fPer nel diamante BZ270***

Uno degli scopi del presente lavoro di tesi è stato quello di ottenere, attraverso i metodi di elasticità, la pressione di formazione dei ferropericlasi intrappolati nel diamante BZ270. Tuttavia, l'assunzione regina del metodo non prevede alcuna fratturazione all'interfaccia inclusione-diamante. In figura 9A e 9B (BZ270) si può, tuttavia, chiaramente apprezzare come le due inclusioni maggiori mostrino un grado di fratturazione molto intenso, al contrario di quello che si osserva sull'inclusione (3). Quindi, a parità di composizione, potrebbe essere realistico ipotizzare, in base al suo impercettibile grado di fratturazione, che l'inclusione (3) possa aver conservato una pressione residua leggermente più alta. Con lo scopo di calcolare proprio le pressioni residue, le tre inclusioni sono state studiate sul diffrattometro munito di detector puntuale, poiché questo strumento ci permette di ottenere lati di cella in modo preciso e accurato (paragrafo 2.2.1.).

Grazie a tale metodo sulle due inclusioni maggiori sono stati misurati i seguenti lati di cella:

Inclusione (1):  $a = 4.2526(4) \text{ \AA}$

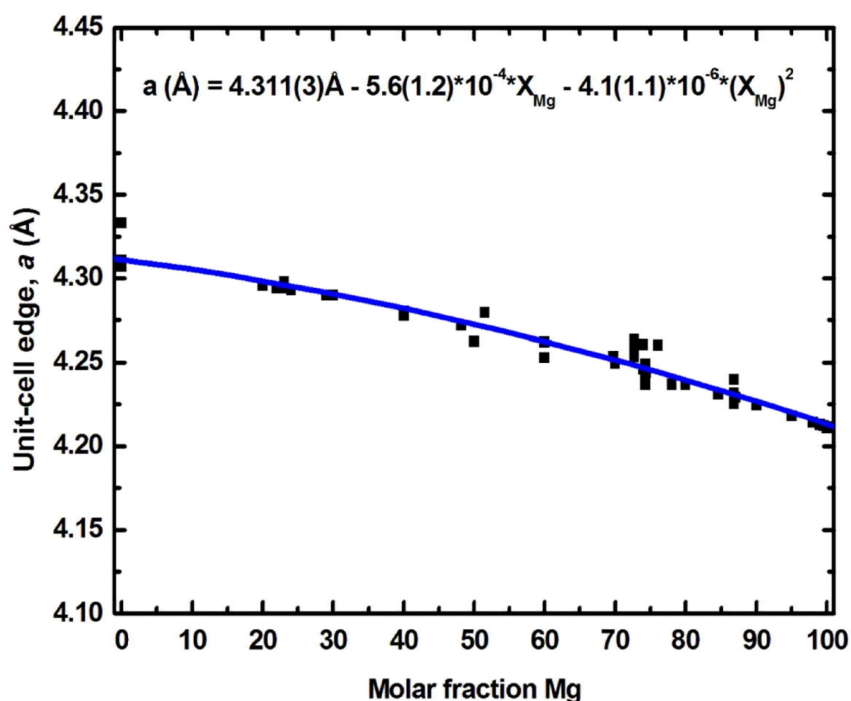
Inclusione (2):  $a = 4.2531(5) \text{ \AA}$

Anche in questo caso la differenza nel lato di cella tra queste due inclusioni (differenza minore di una standard deviation) dimostra che, oltre ad essere caratterizzate da un'identica composizione, esse sono intrappolate anche alla stessa pressione. Tuttavia, per calcolare a che pressione le inclusioni sono realmente intrappolate è necessario conoscere il volume di cella che tali inclusioni [con una composizione  $(\text{Mg}_{0.69}\text{Fe}_{0.31})\text{O}$ ] avrebbero qualora fossero estratte dal diamante. Poiché l'estrazione non ci è consentita a causa dell'enorme rarità dei campioni in studio, è fondamentale ottenere il dato richiesto attraverso lavori di letteratura, in cui il lato di cella di svariati campioni di ferropericlasio è stato misurato in funzione della composizione in condizioni P e T ambiente. A tal riguardo sono stati raccolti da letteratura 48 dati (Hutchison, 1997) di composizione di ferropericlasi e relativa variazione del lato di cella,  $a$ , in funzione della composizione stessa, a temperatura e pressione ambiente. In Figura 18 si può

osservare come il trend composizione vs. lato di cella non sia perfettamente lineare. I dati, quindi, sono stati meglio interpolati da una curva polinomiale di secondo ordine, rappresentata dalla seguente equazione (7):

$$(7) a (\text{\AA}) = 4.311(3)\text{\AA} - 5.6(1.2) * 10^{-4} * X_{\text{Mg}} - 4.1(1.1) * 10^{-6} * X_{\text{Mg}}^2$$

dove  $a$  è il lato di cella del ferropericlasio e  $X_{\text{Mg}}$  è la percentuale di Mg rispetto a Fe. Utilizzando tale relazione e la composizione ottenuta tramite il nostro raffinamento strutturale sulle inclusioni (1) e (2), aventi  $X_{\text{Mg}} = 69$ , si ottiene un lato di cella  $a = 4.2528 \text{\AA}$ . Si può osservare come tale dato sia all'interno di un sigma rispetto ai lati di cella misurati per le due inclusioni maggiori utilizzando il diffrattometro munito di detector puntuale nel presente lavoro.



**Figura 18:** Nel diagramma è visibile la variazione del lato di cella  $a$  (in Å) in funzione della composizione (in particolare, della frazione molare in magnesio  $X_{\text{Mg}}*100$ ) di 48 campioni di ferropericlasio estratto da diamanti. I dati sono stati interpolati mediante un'equazione polinomiale del secondo ordine, l'equazione (7), evidenziata nella parte alta della figura. Dati da Hutchinson (1997).

Il risultato ottenuto indica in modo molto chiaro come le inclusioni (1) e (2) del diamante BZ270 non abbiano pressione residua, probabilmente a causa

dell'evidente fratturazione all'interfaccia diamante-inclusione, visibile in Figura 9A e 9B e all'ampio alone, non ancora ben definito, che circonda entrambe le inclusioni. Questo ovviamente comporta che entrambe le inclusioni non potranno essere utilizzate per determinare la pressione di formazione in quanto proprio la pressione residua è uno dei parametri necessari per tale calcolo.

La terza inclusione del diamante BZ270 richiede un discorso a sé stante in quanto tale inclusione, come visibile in Figura 9A, sembrerebbe apparire senza evidenti fratture e senza particolari aloni all'interfaccia inclusione-diamante. Dal punto di vista metodologico, tale inclusione sarebbe una candidata perfetta per il calcolo della pressione di formazione. Tuttavia, nonostante su questa inclusione sia stato possibile ottenere la composizione chimica tramite lo strumento SUPERNOVA, non si è potuto misurare il suo lato di cella tramite il detector puntuale, in quanto l'inclusione (3) risulta essere troppo vicina rispetto alle altre due inclusioni maggiori.

Come si può notare in Figura 19, l'inclusione (3) è circondata da una prima circonferenza di colore blu, che rappresenta il beam size del fascio a raggi X del diffrattometro SUPERNOVA (sul quale si misura, normalmente, soltanto la struttura ed il lato di cella, misurato in modo convenzionale, non è molto preciso o accurato). Tale fascio ha diametro di 0.120 mm. La circonferenza di colore rosso è molto più grande e rappresenta il diametro del fascio a raggi X che si può ottenere al diffrattometro munito di detector puntuale (utilizzato per misurare i lati di cella con alta accuratezza e precisione). Quest'ultima circonferenza ha un diametro di 0.500 mm e, come si può osservare in Figura 19, è impossibile posizionare l'inclusione (3) sotto i raggi X senza includere anche parte dell'inclusione (2).

Come vedremo nel prossimo paragrafo, le due inclusioni presentano la stessa orientazione cristallografica e questo fa sì che i raggi diffratti dall'inclusione (3) abbiano esattamente gli stessi angoli di diffrazione di quella più grande che si vede in figura (la numero 2), rendendo indistinguibili i raggi diffratti dall'inclusione (3) rispetto a quelli dell'inclusione (2).



**Figura 19:** Immagine ottenuta utilizzando il programma Crysalis che gestisce il diffrattometro SUPERNOVA. L'immagine è ripresa dalla telecamera incorporata nel corpo macchina del diffrattometro, per avere un ausilio visivo durante l'operazione di centratura. La barra in basso a destra ha lunghezza pari a 0.100 mm. La circonferenza blu, di diametro 0.120 mm, evidenzia lo spot size del beam della microsorgente Mova di cui è equipaggiato il diffrattometro SUPERNOVA, mentre la circonferenza rossa, di diametro 0.500 mm, rappresenta lo spot size del fascio emesso dal tubo a raggi X convenzionale montato sul diffrattometro STOE STADI4, equipaggiato con detector puntuale.

Al fine di risolvere tale inconveniente, l'inclusione piccola è stata rimisurata sul diffrattometro SUPERNOVA, ma questa volta sono stati cambiati i parametri strumentali di misura. In particolare, mentre per tutte le altre inclusioni le misure sono state eseguite effettuando una scansione sul motore  $\phi$  con passo di avanzamento di 1 grado, sull'inclusione più piccola l'intervallo di scansione è stato ridotto a 0.1 gradi. Questo dovrebbe migliorare sensibilmente l'accuratezza e la precisione del lato di cella dell'inclusione. Il risultato finale di tale misura ha portato ad un valore di  $a$  pari a 4.253(5) Å. Questo valore, per quanto non sarà mai completamente confrontabile con i dati di cella ottenuti attraverso il detector puntuale, risulta essere molto vicino a quello ottenuto per le inclusioni (1) e (2),

ma l'assenza di fratture avrebbe fatto pensare ad una pressione residua più alta della pressione ambiente. E' da rimarcare comunque che un confronto vero e proprio con le due inclusioni maggiori non può essere completamente affidabile, essendo stato misurato il lato di cella dell'inclusione (3) tramite il diffrattometro SUPERNOVA e non tramite il diffrattometro munito di detector puntuale.

Per quanto nel presente lavoro di tesi non sia stato possibile ottenere la pressione di formazione della coppia diamante-ferropericlasio, è tuttavia importante riportare il lavoro eseguito a fine anni 90 da Mark Hutchison proprio su tale coppia di fasi. In particolare, Hutchison è il ricercatore che ci ha fornito i diamanti in studio che sono gli stessi, in termini di provenienza, che ha investigato nel suo lavoro di tesi di dottorato (1997). Nel dettaglio, Hutchison ha avuto la possibilità di misurare il lato di cella di alcune inclusioni di ferropericlasio ancora intrappolate nel diamante e, successivamente, di distruggere il diamante, potendo così estrarre l'inclusione e rimisurare il lato di cella in condizioni ambiente. Attraverso questa procedura (distruttiva) è stato in grado di verificare che la differenza di volume di cella prima e dopo l'estrazione del diamante portava ad una pressione di formazione finale di circa 700 km di profondità, confermando che tali ferropericlasidi effettivamente sarebbero di mantello inferiore.

### 3.3. Lato di cella del fPer nel diamante JUC4

Il secondo campione analizzato è il diamante JUC4 (Figura 10). È stato deciso di misurarne solo le quattro inclusioni di dimensioni maggiori, denominate (2), (3), (4) e (5). L'estrema vicinanza tra le varie inclusioni in questo diamante e la significativa fratturazione attorno alle inclusioni in studio hanno reso superfluo ogni tentativo di definire la pressione di formazione. A questo punto anche il raffinamento strutturale non è stato necessario. Infatti, dopo aver verificato che nel diamante BZ270 le inclusioni maggiori, con evidenti fratturazioni, non mostravano pressione residua non vi era nessuna ragione per eseguire il medesimo calcolo anche sulle inclusioni del diamante JUC4.

I lati di cella di questi inclusi, perciò, sono stati misurati utilizzando esclusivamente il diffrattometro SUPERNOVA e i valori ottenuti sono i seguenti:

Inclusione (2):  $a = 4.280(5) \text{ \AA}$ ; Inclusione (3):  $a = 4.264(5) \text{ \AA}$

Inclusione (4):  $a = 4.263(7) \text{ \AA}$ ; Inclusione (5):  $a = 4.288(3) \text{ \AA}$

Come si può osservare dai valori di lato di cella, sembrerebbero essere presenti inclusioni simili a due a due: le inclusioni (2) e (5) mostrano lato di cella simile con un valore medio intorno a  $4.284 \text{ \AA}$ , così come le inclusioni (3) e (4), con un valore medio pari a ca.  $4.263 \text{ \AA}$ . Se si assume che le quattro inclusioni investigate non abbiano nessuna pressione residua, la loro composizione può essere stimata attraverso l'equazione (7). Tale assunzione appare alquanto verosimile, dato che tutte e quattro le inclusioni analizzate presentano fratture da decompressione, talvolta più evidenti di quelle osservate nelle inclusioni (1) e (2) del diamante BZ270.

Applicando i valori dei lati di cella mediati per le due coppie di inclusioni del diamante JUC4 all'equazione (7), risultano formule di circa  $(\text{Mg}_{0.40}\text{Fe}_{0.60})\text{O}$  per le inclusioni (2) e (5) (con lato  $4.28 \text{ \AA}$ ) e di circa  $(\text{Mg}_{0.60}\text{Fe}_{0.40})\text{O}$  per le inclusioni (3) e (4), aventi lato di cella di circa  $4.26 \text{ \AA}$ . Se tali composizioni, per quanto solo indicative, fossero realistiche, questo risultato andrebbe a confermare la forte variabilità chimica del ferropericlasio intrappolato nei diamanti, arrivando addirittura a sfiorare i valori minimi di  $X_{\text{Mg}}$  sinora misurati e mostrando forti variabilità composizionali anche all'interno di un singolo diamante.

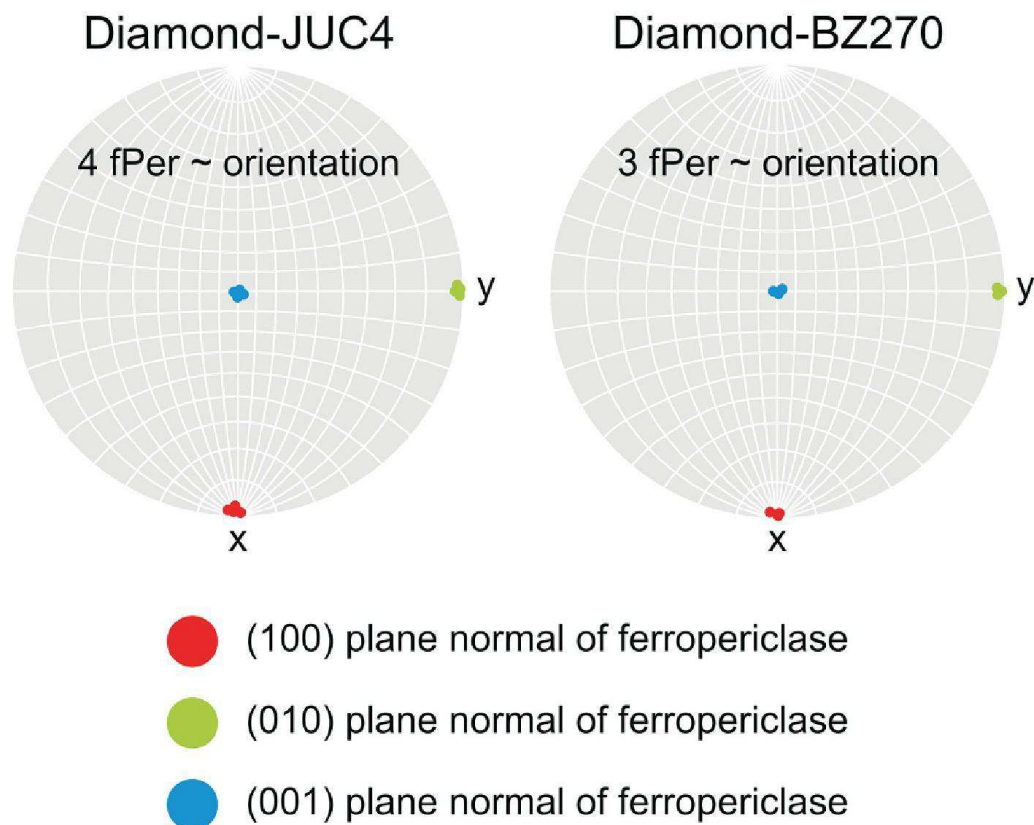
### ***3.4. Orientazione cristallografica tra ferropericlasio e diamante***

Come descritto nell'introduzione, uno degli argomenti riportati in letteratura a favore della singenesi tra inclusione e diamante è senza dubbio la presenza di relazioni epitassiali tra le due fasi. Tuttavia, non solo molto spesso le relazioni epitassiali riportate in letteratura non si sono rivelate reali (vedi olivina nel diamante, Mitchell and Giardini, 1953 e Nestola et al., 2014) ma non è stato neanche dimostrato in modo definitivo che la presenza di una crescita epitassiale implichi davvero il processo singenetico. Infatti, per definizione, si può avere epitassia solo nel caso in cui un cristallo agisca da substrato rispetto alla fase in crescita epitassiale, quindi, a priori, l'epitassia escluderebbe la singenesi se singenesi significasse davvero "co-precipitazione di diamante e incluso".

Nel presente lavoro di tesi, grazie alla determinazione dei lati di cella di tutte le sette inclusioni studiate nei due diamanti brasiliani, è stato possibile, allo stesso tempo, analizzare le singole matrici di orientazione e calcolare le relazioni di orientazione cristallografica relativamente alla coppia inclusione - diamante. I nostri dati mostrano senza ombra di dubbio che diamante e ferropericlasio condividono il piano (111) e tutte le inclusioni studiate mostrano tale caratteristica (Figura 20). E' da rimarcare che tale misura non è mai stata riportata in letteratura e di conseguenza non è possibile confrontare i nostri dati con dati di letteratura, almeno sul ferropericlasio.

I risultati ottenuti nel presente lavoro di tesi potrebbero indicare una chiara relazione epitassiale (e quindi un controllo sulla crescita di una fase sull'altra) tra ferropericlasio e diamante. Da un punto di vista di crescita cristallina tali risultati non rappresentano una vera prova di cristallizzazione simultanea perché potrebbe essere allo stesso tempo probabile che, ad esempio, se il diamante fosse stato già presente e avesse sviluppato la faccia (111), un ferropericlasio cresciuto successivamente sarebbe cresciuto su tale faccia del diamante con la faccia che meglio si adegua dal punto di vista del match reticolare, cioè con la sua faccia (111). Allo stesso tempo, si può ipotizzare un fenomeno inverso che preveda la preesistenza di un ferropericlasio che funge da substrato per la crescita del diamante. Tuttavia, entrambi i processi potrebbero prevedere che la fase

preesistente sia cristallizzata anche solo 10 secondi prima della fase cresciuta in epitassia, quindi dal punto di vista più espressamente geologico una così ravvicinata crescita cristallina tra le due fasi avrebbe lo stesso significato della crescita singenetica.



**Figura 20:** Risultati ottenuti dall'elaborazione delle matrici di orientazione di inclusioni e diamanti studiati mediante l'algoritmo TwinCalculator.exe. Nei due diagrammi, ciascuno relativo ad uno dei diamanti analizzati, si può notare come ci sia coincidenza tra assi cristallografici delle inclusioni rispetto agli assi dei diamanti che le ospitano: in altre parole, tutte le inclusioni analizzate condividono il piano (111) col rispettivo diamante.

Un tale modello di crescita reciproca, indipendentemente da quale sia la prima fase cristallizzata, prevedrebbe che una delle fasi sviluppi una faccia, come la (111), sulla quale la seconda fase possa facilmente crescere. Tuttavia, mentre si sa molto bene che il diamante sviluppa sempre la faccia (111), non è altrettanto scontato affermare che il ferropericlasio cristallizzato nel mantello a qualsiasi profondità sviluppi una morfologia euedrale, con facce ben sviluppate, sulle quali far crescere il diamante. Una terza possibilità, oltre a quelle descritte sopra,



potrebbe vedere un ferropericlasio già esistente molto prima della formazione del diamante, con quest'ultimo che lo potrebbe aver inglobato passivamente durante la sua crescita.

Nella recente pubblicazione di Nestola et al. (2014) è stato proposto un modello di crescita dell'olivina che prevedrebbe che le diverse inclusioni di olivina, all'interno dello stesso diamante e distanti pochi micron tra loro, potrebbero essere frammenti dello stesso monocristallo, preesistente rispetto al diamante. Questo sarebbe provato dal fatto che diverse inclusioni di olivina nello stesso diamante possiedono identiche orientazioni cristallografiche tra loro e diverse orientazioni, completamente random, rispetto alle altre inclusioni nei vari diamanti analizzati. Non mostrando alcuna relazione epitassiale con il diamante e nessuna orientazione ricorrente rispetto ad altre olivine studiate in altri diamanti, l'unica possibile interpretazione al fine di spiegare le orientazioni identiche in un unico diamante è che tali inclusioni siano il risultato di processi di dissoluzione da un unico granulo di olivina preesistente rispetto al diamante.

Relativamente al diamante BZ270, effettivamente, si può ipotizzare che anche tali ferropericlasii possano appartenere ad un unico granulo e ciò è suggerito non solo dall'identica orientazione cristallografica, ma anche dalla quasi identica composizione chimica che le tre inclusioni condividono. Un discorso diverso può essere applicato al diamante JUC4 che vede la presenza di almeno 4 inclusioni a due a due diverse tra loro in termini di composizione chimica ma identiche dal punto di vista dell'orientazione cristallografica che, anche in questo caso, fa coincidere il loro piano (111) con il piano (111) del diamante. Nel dettaglio, non è da escludere che in un solo diamante si possano avere frammenti di diversi granuli preesistenti, aventi diverse composizioni. Tuttavia, l'orientazione cristallografica simile tra tutte le inclusioni rispetto al diamante ma la diversa composizione chimica calcolata tra le inclusioni dei due diamanti e tra le inclusioni dello stesso diamante JUC4 fanno tendere le ipotesi verso una chiara singenesi. Infatti, se le inclusioni fossero protogenetiche questo spiegherebbe probabilmente le diverse composizioni (es.: inclusioni formatesi nel loro reciproco ambiente di formazione) ma non spiegherebbe le identiche orientazioni.

### ***3.5. Qual è l'origine del ferropericlasio nei diamanti?***

Il presente lavoro di tesi ha affrontato molti aspetti relativi al diamante e alle sue inclusioni e dai numerosi lavori di letteratura appare evidente come molti autori assumano che la presenza di ferropericlasio nei diamanti sia principalmente una prova della loro origine estremamente profonda all'interno del mantello inferiore. Ma da dove deriva tale assunzione? Da ormai molti anni gli esperimenti di laboratorio hanno dimostrato che quando la ringwoodite  $[(Mg,Fe)_2SiO_4]$  viene portata ad una profondità superiore ai 660 km si destabilizza, a formare perovskite di magnesio e ferropericlasio. E proprio questa decomposizione può portare a pensare che il ritrovamento di ferropericlasio all'interno dei diamanti sia da attribuire ad un'origine di mantello inferiore. Tuttavia, è ben noto come il ferropericlasio, oltre alla possibilità di formarsi dalla decomposizione della ringwoodite, possa formarsi dalla destabilizzazione di alcuni carbonati tra cui dolomite/ankerite e ferromagnesite o possa precipitare da fluidi carbonatici a C-O-H.

Alcuni lavori scientifici mostrano che la ferromagnesite può essere stabile nel mantello in quanto la sua destabilizzazione si verifica intorno ai 100 GPa e ad altissime temperature (Isshiki et al., 2004). La dolomite/ankerite al contrario sembrerebbe avere un campo di stabilità molto più limitato, riferito più che altro al mantello superiore.

I fluidi C-O-H possono interagire con rocce a qualunque profondità nel mantello ed essere responsabili della cristallizzazione di carbonati profondi o meno profondi.

Riassumendo, il ferropericlasio nel diamante potrebbe avere le seguenti origini:

- 1) Mantello inferiore: decomposizione della ringwoodite in ferropericlasio + perovskite di magnesio.
- 2) Mantello inferiore: destabilizzazione della ferromagnesite.
- 3) Mantello inferiore / mantello superiore: interazione rocce di mantello con fluidi C-O-H.
- 4) Mantello superiore: destabilizzazione della dolomite/ankerite o della ferromagnesite.

Tali quattro punti possono essere trattati qui di seguito più estesamente:

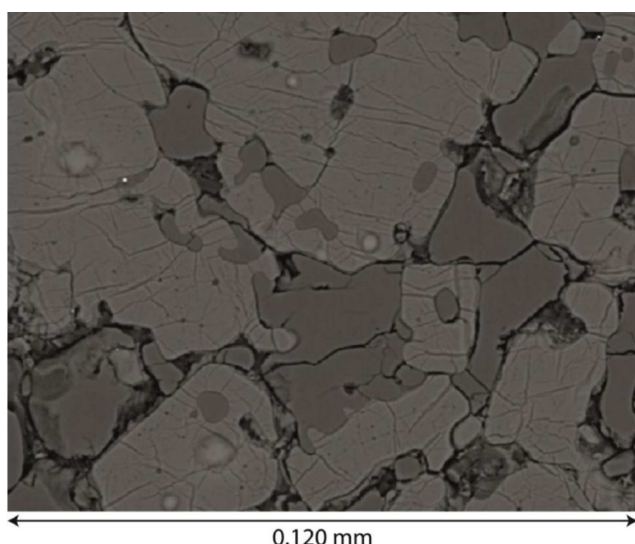
- 1) Nell'introduzione è stato spiegato che uno dei paradossi del ferropericlasio rinvenuto come inclusione nel diamante è proprio la sua composizione chimica. Infatti, se la sua origine fosse da attribuire alla decomposizione della ringwoodite, allora il suo Mg# dovrebbe essere sempre superiore a ca.70 ed inoltre sarebbe necessario osservare il ferropericlasio incluso nei diamanti associato ad enstatite (prodotto di retrocessione da perovskite di magnesio). Ma è noto che il ferropericlasio nei diamanti può raggiungere Mg# molto più bassi e, allo stesso tempo, molto spesso si ritrova incluso in assenza totale di enstatite.
- 2) Se il ferropericlasio derivasse dalla destabilizzazione di dolomite o ankerite, allora il suo luogo di origine sarebbe il mantello superiore e non il mantello inferiore. Infatti, come dimostrato da Martin and Hammouda (2011) tali carbonati non sono stabili oltre i 5.5 GPa a 1425°C. Tale origine si andrebbe a scontrare con i risultati geobarometrici di Hutchison (1997) che prevede un'origine molto più profonda.
- 3) Se il ferropericlasio si fosse formato da un'interazione tra rocce di mantello e fluidi C-O-H questo potrebbe mettere in accordo una relazione di singenesi e di epitassia tra ferropericlasio e diamante. Allo stesso tempo giustificerebbe l'assenza di enstatite e la forte variazione composizionale in quanto le reazioni continue tra rocce e fluidi C-O-H porterebbero ad un arricchimento continuo in Fe. Unica incognita sarebbe costituita dalla profondità a cui queste reazioni possono avvenire.
- 4) Se invece il ferropericlasio si formasse nel mantello inferiore come prodotto di destabilizzazione della ferromagnesite, questo potrebbe spiegare non solo la composizione chimica variabile fino a valori fortemente arricchiti in ferro, ma spiegherebbe allo stesso tempo la frequente assenza di enstatite in diamanti di mantello inferiore in quanto, come detto, la ferromagnesite può raggiungere il mantello inferiore e rimanere stabile al suo interno (Isshiki et al., 2004). Questa ipotesi,

tuttavia, richiederebbe la presenza di ferromagnesite cristallizzata che tuttavia ad oggi non è mai stata osservata nei diamanti.

Considerando l'analisi dei quattro punti appena descritti e la pressione di formazione dei ferropiclasio nei diamanti brasiliani determinata attraverso i metodi elastici da Hutchison (1997), si potrebbe definitivamente dimostrare la natura singenetica delle inclusioni di ferropiclasio studiate nel presente lavoro di tesi.

I nostri dati, soprattutto relativamente alle tre inclusioni nel diamante BZ270, potrebbero far pensare, date le composizioni molto simili e la loro identica orientazione cristallografica, che si tratti di tre frammenti di quello che in origine era un unico monocristallo come suggerito nel modello di Nestola et al. (2014).

Tuttavia, come osservato nelle inclusioni del diamante JUC4, è praticamente impossibile sostenere che inclusioni di composizione molto diversa tra loro ma aventi stessa orientazione con il diamante (e tra loro) possano essere protogenetiche. Questo sarebbe inoltre in accordo con una preliminare analisi in EBSD sull'aggregato ferropiclasio + perovskite di magnesio mostrato in Figura 21, il quale ha evidenziato come non sussistano particolari relazioni di orientazione tra diversi granuli di ferropiclasio, anche qualora siano a contatto.



**Figura 21:** Sintesi di ferropericlasio e perovskite di magnesio a 22.5 GPa e 1850°C. I cristalli più chiari sono costituiti da perovskite di magnesio mentre quelli più scuri sono i cristalli di ferropericlasio. Una preliminare analisi in EBSD ha dimostrato che i granuli di ferropericlasio sono orientati casualmente (foto gentilmente concessa dal Prof. Richard Spiess; sintesi eseguita da Riccardo Pozzobon al Bayerisches Geoinstitut).

## 4. Conclusioni

Nonostante il ferropericlasio sia considerato, insieme ad olivina e perovskite di magnesio, come una delle fasi più abbondanti sul nostro pianeta, molte discrepanze sono ancora presenti in letteratura relativamente alla sua origine e alla profondità di formazione. Tali discrepanze derivano principalmente dal confronto tra esperimenti di laboratorio, in cui il ferropericlasio viene sintetizzato, e la presenza del ferropericlasio stesso individuato nei diamanti naturali cosiddetti “super-profondi”. Molti autori tendono a considerare il ferropericlasio incluso nei diamanti come prodotto della reazione di destabilizzazione, al limite tra zona di transizione e mantello inferiore, della ringwoodite in Mg-perovskite e ferropericlasio, appunto.

L’associazione di inclusioni di fPer ed enstatite (quest’ultima considerata come il prodotto di retrocessione della perovskite di magnesio) all’interno di singoli diamanti è sempre stata ritenuta essere l’unica affidabile prova dell’origine di tali diamanti nel mantello inferiore.

Sono state riscontrate, tuttavia, delle evidenze in disaccordo con tale meccanismo genetico che vengono riassunte, in breve, qui di seguito:

1. l’abbondanza relativa delle inclusioni di ferropericlasio nei diamanti rispetto alle altre tipologie di inclusi non rispecchia i rapporti tra le diverse fasi di mantello inferiore ottenuti negli esperimenti. In particolare, il 55% delle inclusioni di diamanti di mantello inferiore è costituito da ferropericlasio, mentre tale minerale nel mantello inferiore (> 660 km di profondità) non dovrebbe superare un’abbondanza del 20-30% (Kaminski, 2012). Oltre alla forte abbondanza di ferropericlasio, è da notare che molto raramente nei diamanti tale fase è associata ad enstatite.
2. Non sussiste corrispondenza tra la composizione totale stimata del mantello inferiore ed il contenuto in ferro del ferropericlasio rinvenuto incluso nei diamanti. Nel dettaglio, il 25% delle inclusioni di ferropericlasio nei diamanti presenta un Mg# <70, con valori estremi anche di molto inferiori, valori non ottenibili per semplice

destabilizzazione della ringwoodite in quanto quest'ultimo minerale, da evidenze sperimentali, non dovrebbe produrre cristalli di ferropericlasio con  $Mg\# < 73$  (Wood, 2000).

3. Il ferropericlasio potrebbe cristallizzare attraverso reazioni tra fluidi C-O-H e rocce di mantello a qualsiasi profondità.
4. Il ferropericlasio è stabile a tutte le profondità nel mantello, non solo nel mantello inferiore e può originarsi anche da destabilizzazione di carbonati, in particolare quelli appartenenti alla serie dolomite/ankerite (origine nel mantello superiore) e da ferromagnesite (reazione che può avvenire sia nel mantello superiore che nel mantello inferiore).

Al fine di fornire un nuovo contributo al dibattito sulla genesi del ferropericlasio nei diamanti, nel presente elaborato di tesi sono stati caratterizzati quattro diamanti brasiliani, due dei quali (BZ270 e JUC4) sono stati scelti per l'analisi in diffrazione ai raggi X a cristallo singolo delle inclusioni di ferropericlasio contenute al loro interno.

Sulle tre inclusioni del diamante BZ270 si è cercato di determinare la pressione residua, rendendo necessario il raffinamento della struttura cristallina di tali inclusioni, al fine di risalire alla loro composizione e quindi, mediante confronto con dati da bibliografia, al loro lato di cella elementare in condizioni ambiente. Dalle analisi è emerso come le inclusioni (1) e (2) del diamante BZ270 abbiano una composizione identica ( $Mg_{0.69}Fe_{0.31}O$ ), al di fuori del range previsto da Wood (2000). Il valore dei relativi lati di cella è praticamente identico a quello ottenuto per cristalli di egual composizione in condizioni ambiente (all'interno di un sigma); in altre parole, le inclusioni (1) e (2) potrebbero avere rilasciato interamente la loro pressione, fatto evidenziato anche all'analisi in microscopia ottica, mediante la quale è stata rilevata la presenza di grandi fratture radiali all'interfaccia con il diamante. L'inclusione (3), invece, ad una prima analisi ottica non presentava evidente fratturazione ed è stata ritenuta essere il candidato ideale per il calcolo della pressione interna. Non è stato possibile, tuttavia, eseguire un raffinamento strutturale della medesima qualità di quello ottenuto per le altre due inclusioni a causa delle dimensioni molto più limitate. Il dato estratto per

l'inclusione (3) mostra un valore del lato di cella paragonabile alle altre due, mentre la sua composizione si discosta leggermente da queste, avendo formula  $(\text{Mg}_{0.71}\text{Fe}_{0.29})\text{O}$ . A causa della minor affidabilità del dato ottenuto sulla terza inclusione non è da escludere che la sua composizione sia identica a quella delle due prime inclusioni.

Riguardo al diamante JUC4 sono state studiate quattro inclusioni, che hanno dato due valori diversi del lato di cella. Anche in questo caso, tutte le quattro inclusioni presentano evidenti fratturazioni radiali, che probabilmente hanno causato un completo rilascio della pressione residua. Se questo venisse confermato, allora il lato di cella di ogni singola inclusione potrebbe essere utilizzato per definire la composizione delle inclusioni e questo indicherebbe che nel diamante JUC4 sono presenti due diverse composizioni di ferropericlasio, una meno ricca in ferro con lato di cella intorno a 4.26 Å (ma in ogni caso più ricche in ferro di quelle del diamante BZ270) ed una molto più ricca in ferro con lato di cella vicino a 4.28 Å. In particolare, questo secondo gruppo di due inclusioni con lato di cella più alto potrebbe addirittura possedere una composizione prossima a  $(\text{Mg}_{0.40}\text{Fe}_{0.60})\text{O}$  confermando la grande variabilità composizionale del ferropericlasio nei diamanti.

Tutte le inclusioni analizzate nel presente elaborato di tesi hanno mostrato avere il piano (111) in comune col piano (111) dei diamanti. Il dato, ottenuto per la prima volta su inclusioni di ferropericlasio, suggerisce una relazione di epitassia tra diamanti e ferropericlasio. Nonostante sia evidente che tra diamante e ferropericlasio ci debba essere un controllo sulla crescita di uno sull'altro, non avendo nessun confronto in letteratura non siamo in grado di risolvere un problema cruciale rappresentato dalla singenesi-protogenesi solamente sulla base dei rapporti di orientazione cristallografica. Basandosi su questa singola evidenza, si può solo affermare che sia il ferropericlasio che il diamante potrebbero aver agito da substrato durante il processo di crescita epitassiale.

I risultati del presente lavoro di tesi mostrano come verosimilmente le inclusioni nel diamante BZ270 abbiano la stessa composizione e la stessa orientazione;

quest'ultima osservazione si ripete nel diamante JUC4 con la differenza che in tale diamante abbiamo due tipologie di ferropericlasio, a due a due con stessa composizione e stessa orientazione, ma con contenuti in ferro molto più alti, in uno dei due casi addirittura prossime al limite massimo di contenuto ferro riportato in letteratura per il ferropericlasio estratto dai diamanti.

I nostri risultati potrebbero suggerire come le inclusioni nel diamante BZ270 appartengano tutte ad un unico monocristallo preesistente (stessa composizione, stessa orientazione), dissolto successivamente a causa dei forti processi metasomatici alla base della formazione del diamante. Tuttavia, nel diamante JUC4 la presenza di due gruppi di inclusioni posizionate come in Figura 10 esclude totalmente che esse possano essere originate da singoli cristalli preesistenti come invece riportato su olivine in diamanti da Nestola et al. (2014).

In conclusione, combinando (a) i nostri risultati di composizione e orientazione, (b) la pressione di formazione determinata da Hutchison, (c) l'assenza di enstatite e (d) la forte abbondanza di ferropericlasio nei diamanti studiati si può affermare con una certa sicurezza che i ferropericlasio nei diamanti brasiliani super-profondi si possano essere formati per una reazione continua tra fluidi C-O-H e le rocce di mantello inferiore circostante. Tale meccanismo genetico prevede quindi la coprecipitazione tra diamante e ferropericlasio all'interno dello stesso evento metasomatico e, quindi, da un punto vista strettamente geologico, verifica una possibile relazione di singenesi tra le due fasi considerate.





## 5. Bibliografia

- Andrault, D., (2001). Evaluation of (Mg,Fe) partitioning between silicate perovskite and magnesiowüstite up to 120 GPa and 2300 K. *J. Geophys. Res.*, 106 (B2), 2079-2087.
- Andreazza, P., Kaminsky, F.V, Sablukov, S.M., Belousova, E.A., Tremblay, M., Griffin, W.L., (2008). Kimberlitic sources of super-deep diamonds in the Juina area, Mato Grosso State, Brazil. 9th International Kimberlite Conference. Extended Abstract No. 9IKC-A-00004.
- Angel, R.J., Downs, R.T., Finger, L.W., (2000). High-pressure, high-temperature diffraction. In RM Hazen and RT Downs (eds.), *High-pressure and high-temperature crystal chemistry, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 41, 559-596.
- Angel, R.J., Finger, L.W., (2011). SINGLE: a program to control single-crystal diffractometers. *Journal of Applied Crystallography*, 44, 247-251.
- Angel, R.J., Alvaro, M., Nestola, F., Mazzucchelli, M.L., (2014a). Diamond thermoelastic properties and implications for determining the pressure of formation of diamond-inclusion systems. *Russian Geology and Geophysics*, in press.
- Angel, R.J., Gonzalez-Platas, J., Alvaro, M., (2014b). EosFit7c and a Fortran module (library) for equation of state calculations. *Zeitschrift für Kristallographie*, 229(5), 405-419.
- Angel, R.J., Mazzucchelli, M.L., Alvaro, M., Nimis, P., Nestola, F., (2014c). Geobarometry from host-inclusion systems: the role of elastic relaxation. *American Mineralogist*, in press.
- Bulanova, G. P., (1995). The formation of diamond: *Jour. Geochem. Explor.*, v. 53, p. 1–23.
- Bulanova, G., Walter, M., Smith, C., Kohn, S., Armstrong, L., Blundy, J., Gobbo, L., (2010). Mineral inclusions in sublithospheric diamonds from Collier 4 kimberlite pipe, Juina, Brazil: subducted protoliths, carbonated melts and primary kimberlite magmatism. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 160, 489-510.
- Bureau, H., Langenhorst, F., Auzende, A-L., Frost, D.J., Esteve, I., Siebert, J., (2012). The growth of fibrous, cloudy and polycrystalline diamonds. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 77, 202-214.

- Cartigny, P., (2005). Stable isotopes and the origin of diamond. *Elements*, 1(2), 79-84.
- Duffy, T. S., Hemley, R. J. & Mao, H. K., (1995). Equation of state and shear strength at multimegabar pressures: Magnesium oxide to 227 GPa. *Phys. Rev. Lett.* 74, 1371-1374.
- Dziewonski, A.M., Anderson, D.L., (1981). Preliminary Reference Earth Model (PREM). *Phys. Earth Planet. Inter.*, 25, 297-356.
- Farrugia, L. J., (1999). **WinGX** suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 32, 837.
- Fei, Y., Mao, H.K., Shu, J.F., Hu J., (1992). P-V-T equation of state of magnesiowustite ( $Mg_{0.6}Fe_{0.4}O$ ). *Phys. Chem. Minerals*, 18, 416-422.
- Fei, Y., Wang, Y., Finger, L.W., (1996). Maximum solubility of FeO in (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> perovskite as a function of temperature at 26 GPa: Implication for FeO content in the lower mantle. *Journal of Geophysical Research* 101 (B5), 11525-11530.
- Frost, D.J., (2008). The upper mantle and transition zone. *Elements*, 4, 171-176.
- Futergendler, S.I., Frank-Kamenetsky, V.A., (1961). Orientated in-growths of olivine, garnet and chrome-spinel in diamond. *Zapiski Vsesoyuznogo Mineralogicheskovo Obshchestva*, 90, 230-236.
- Grütter, H.S., Gurney, J.J., Menzies, A.H., Winter, F., (2004). An updated classification scheme for mantle-derived garnet, for use by diamond explorers. *Lithos*, 77, 841-857.
- Gurney, J.J., Helmstaedt, H.H., Richardson, S.H., Shirey, S.B., (2010). Diamonds through time. *Econ. Geol.*, 105, 689-712.
- Harris, J.W., (1968). The recognition of diamond inclusions, Pt. 1: Syngenetic inclusions. *Industrial Diamond Review* 28, 402-410.
- Harte, B., Harris, J.W., (1994). Lower mantle mineral association preserved in diamonds. *Mineralogical Magazine* 58A, 384-385.
- Harte, B., Harris, J.W., Hutchison, M.T., Watt, G.R., Wilding, M.C., (1999). Lower mantle mineral associations in diamonds from Sao Luiz, Brazil. In: Fei, Y., Bertka, C.M., Mysen, B.O. (Eds.), *Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation: A Tribute to Francis R. (Joe) Boyd*: Geochemical Society Special Publication No. 6, pp. 125-153.

- Harte, B., (2010). Diamond formation in the deep mantle: the record of mineral inclusions and their distribution in relation to mantle dehydration zones. *Mineralogical Magazine*, 74(2), 189-215.
- Hayman, P.C., Kopylova, M.G., Kaminsky, F.V., (2005). Lower mantle diamonds from Rio Soriso (Juina area, Mato Grosso, Brazil). *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 149, 430-445.
- Heaman, L.M., Teixeira, N.A., Gobbo, L., and Gaspar, J.C., (1998). U-Pb mantle zircon ages for kimberlites from the Juina and Paranatinga provinces, Brazil. 7th International Kimberlite Conference, Cape Town, South Africa, Extended Abstracts, p. 322–324.
- Howell, D., Wood, I.G., Dobson, D., Jones, A., Nasdala, L., Harris, J., (2010). Quantifying strain birefringence halos around inclusions in diamond. *Contributions to mineralogy and petrology*, 5, 705-717.
- Howell, D., Wood, I.G., Nestola, F., Nimis, P., Nasdala, L., (2012). Inclusions under remnant pressure in diamonds: a multi-technique approach. *European Journal of Mineralogy*, 4, 563-573.
- Hutchinson, M.T., (1997). Constitution of deep transition zone and lower mantle shown by diamonds and their inclusions. Ph.D. Thesis.
- Irifune, T., Ringwood, A.E., (1993). Phase transformations in subducted ocean crust and buoyancy relationships at depths of 600-800 km in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 117, 101-110.
- Isshiki, M., Irifune, T., Hirose, K., Ono, S., Ohishi, Y., Watanuki, T., Nishibori, E., Takata, M., Sakata, M., (2004). Stability of magnesite and its high-pressure form in the lowermost mantle. *Nature* 427, 60–63.
- Jacobsen, S.D., Reichmann, H.J., Spetzler, H., Mackwell, S.J., Smyth, J.R., Angel, R.J., McCammon, C.A., (2002). Structure and elasticity of single-crystal (Mg,Fe)O and a new method of generating shear waves for gigahertz ultrasonic interferometry. *J. Geophys. Res.* 107, 2037.
- Kaminsky, F., (2012). Mineralogy of the lower mantle: A review of ‘super-deep’ mineral inclusions in diamond. *Earth-Science Reviews*, 110, 127-147.
- King, H.E., Finger, L.W., (1979). Diffracted beam crystal centering and its application to high-pressure crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 12, 374-378.

- Lin, J.F., Heinz, D.L., Mao, H.-K., Hemley, R.J., Devine, J.L., Li, J., Shen, G., (2003). Stability of magnesiowüstite in Earth's lower mantle. *Proceedings of National Academy of Sciences of the United States of America*, 100, 4405-4408.
- Longo, M., (2008). Iron oxidation state in (Mg,Fe)O: calibration of the flank method on synthetic samples and applications on natural inclusions from lower mantle diamonds. Ph.D thesis.
- Martin, A.M., Hammouda, T., (2011). Role of iron and reducing conditions on the stability of dolomite plus coesite between 4.25 and 6 GPa - a potential mechanism for diamond formation during subduction. *European Journal of Mineralogy*, 23 5-16.
- McCammon, C., Hutchison, M.T., Harris, J.W., (1997). Ferric iron content of mineral inclusions in diamonds from São Luiz: a view into the lower mantle. *Science* 278 (5337), 434-436.
- McCammon, C., (2001). Deep Diamond Mysteries. *Science*, 293, 813-814.
- Meyer, H.O.A., (1987). Inclusions in diamonds. In Nixon, P. H. (Ed.), *Mantle Xenoliths*, Wiley, Chichester, p. 501-523.
- Mitchell, R.S., Giardini, A.A., (1953). Oriented olivine inclusions in diamond. *American Mineralogist*, 38, 136-138.
- Nestola, F., Nimis, P., Ziberna, L., Longo, M., Marzoli, A., Harris, J.W., Manghnani, M.H., Fedortchouk, Y., (2011). First crystal-structure determination of olivine in diamond: Composition and implications for provenance in the Earth's mantle. *Earth Plan. Sc. Lett.*, 305, 249-255.
- Nestola, F., Mills, S.J., Periotto, B., Scandolo, L., (2013). The alunite supergroup under high pressure: the case of natrojarosite,  $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ . *Mineralogical Magazine*, 77, 3007-3017.
- Nestola, F., Nimis, P., Angel, R.J., Milani, S., Bruno, M., Prencipe, M., Harris, J.W., (2014). Olivine with diamond-imposed morphology included in diamond. Syngensis or protogenesis? *International Geology Review*. DOI: 10.1080/00206814.2014.956153.
- Pearson, D.G., Shirey, S.B., (1999). Isotopic dating of diamonds. In: Lambert, D.D., and Ruiz, J., eds., *Application of radiogenic isotopes to ore deposit research and exploration: Boulder, Colorado, Society of Economic Geologists*, 143-171.

- Pearson, D.G., Canil, D., Shirey, S.B., (2003). Mantle samples included in volcanic rocks: xenoliths and diamonds. *Treatise on Geochemistry*, 2, 171-275.
- Pearson, D.G., Brenker, F.E., Nestola, F., McNeill, J., Nasdala, L., Hutchison, M.T., Matveev, S., Mather, K., Silversmit, G., Schmitz, S., Vekemans, B., Vincze, L., (2014). Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond. *Nature*, 507, 221-224.
- Perillat, J-P., Ricolleau, A., Daniel, I., Fiquet, G., Mezouar, M., Guignot, N., Cardon, H., (2006). Phase transformations of subducted basaltic crust in the upmost lower mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 157, 139-149.
- Prewitt, C.T., and Downs, R.T., (1998). High pressure crystal chemistry, in *Ultra-high-Pressure Mineralogy: Physics and Chemistry of the Earth's Deep Interior* (1998) edited by R.J. Hemley, *Rev. Mineral.*, 37, 283-317, Mineral Society of America, Washington D.C.
- Price, G.D., Putnis, A., Agrell, S.O., Smith, D.G.W., (1983). Wadsleyite, natural  $\beta$ - $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  from the Peace River meteorite. *Canadian Mineralogist*, 21, 29-35.
- Royer, L., (1928). Recherches experimentales sur l'epitaxie ou orientation mutuelle de cristaux d'especes differents. *Bull. Soc. Franc. Min. Cristalle*, 51, 7-159.
- Sasaki, S., Fujino, K., Takeuchi, Y., (1979). *Proc. Jpn. Acad.*, 55, 43.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELX 97. Programs for Crystal Structure Analysis*, 97, 2.
- Shirey, S.B. Richardson, S.H., (2011). Start of the Wilson Cycle at 3 Ga shown by diamonds from subcontinental mantle. *Science*, 333(6041), 434-436.
- Shirey, S.B., Cartigny, P., Frost, D.J., Keshav, S., Nestola, F., Nimis, P., Pearson, D.G., Sobolev, N.V., Walter, M.J., (2013). Diamonds and the Geology of Mantle Carbon. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 75(1), 355-421.
- Shirey, S.B., Shigley, J.E., (2013). Recent advances in understanding the geology of diamonds. *Gems & Gemology*, 49(4).

- Sobolev, N.V., Botkunov, A.I., Bakumenko, I.T., Sobolev, V.S., (1972). Octahedral crystalline inclusions in diamonds. *Akademii Nauk SSSR Doklady*, 204, 192-195.
- Sobolev, N.V., (1974). Deep-seated inclusion in kimberlites and the problem of the composition of the upper mantle. Novosibirsk, Nauka, 264.
- Sobolev, N.V., Yefimova, E.S., Reimars, L.F., Zakharchenko, O.D., Makhin, A.I., Usova, L.V., (1997). Mineral inclusions in diamonds of the Arkhangel'sk kimberlite province. *Russian Geology and Geophysics*, 38, 379-393.
- Stachel, T., Harris, J.W., Brey, G.P., Joswig, W., (2000). Kankan diamonds (Guinea) II: lower mantle inclusion parageneses. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 140 (1), 16–27.
- Stachel, T., Aulbach, S., Brey, G.P., Harris, J.W., Leost, I., Tappert, R., and Viljoen, K.S., (2004). The trace element composition of silicate inclusions in diamonds: a review. *Lithos*, 77, 1-19.
- Stachel, T., Brey, G.P., Harris, J.W., (2005). Inclusions in sublithospheric diamonds: glimpses of deep earth. *Elements*, 1(2), 73-78.
- Stachel, T., Harris, J.W., (2008). The origin of cratonic diamonds - Constraints from mineral inclusions. *Ore Geology Reviews*, 34, 5-32.
- Stachel, T., Harris, J.W., (2009). Formation of diamond in the Earth's mantle. *Journal Of Physics: Condensed Matter*, 21, 364206.
- Stixrude, L., Lithgow-Bertelloni, C., (2007). Influence of phase transformations on lateral heterogeneity and dynamics in Earth's mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 263, 45-55.
- Sunagawa, I., (1984). Morphology of natural and synthetic diamond crystals. *Materials of the Earth's interior: Tokyo*. Terra Scientific Publishing Company, 303-330.
- Sunagawa, L., (2005). *Crystals: Growth, morphology and perfection*. Cambridge, NY; Cambridge University Press, 140-149.
- Thomassot, E., Cartigny, P., Harris, J.W., Lorand, J.P., Rollion-Bard, C., and Chaussidon, M., (2009). Metasomatic diamond growth: A multi-isotope study ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$ ) of sulphide inclusions and their host diamonds from Jwaneng (Botswana). *Earth and Planetary Science Letters*, 282, 79–90.

- Walter, M.J., Kohn, S.C., Araujo, D., Bulanova, G.P., Smith, C.B., Gaillou, E., Wang, J., Steele, A., Shirey, S.B., (2011). Deep mantle cycling of oceanic crust: Evidence from diamonds and their mineral inclusions. *Science*, 334(6052), 54-57.
- Waychunas, G.A., (1991). Crystal-chemistry of oxides and oxyhydroxides. *Reviews in Mineralogy*, 25, 22-24.
- Wendel, J.A., (2014). Mineral Named After Nobel Physicist. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 95(23), 195.
- Wood, B.J., (2000). Phase transformations and partitioning relations in peridotite under lower mantle conditions. *Earth and Planetary Science Letters* 174 (3–4), 341–354.
- Yagi, T., Suzuki, K., Akimoto, S., (1985). Static compression of wüstite (Fe<sub>0.98</sub>O) to 120 GPa. *J. Geophys Res* 90: 8784-8788.





## 6. Ringraziamenti

Ringrazio infinitamente Fabrizio, per avermi dato una tesi [e che tesi! (contento fil?)] così bella e stimolante. Come gli eroi che guardavo da piccolo nei cartoni animati, il Pof. (vedi sopra) mi ha fatto capire che affrontare qualcosa, qualsiasi cosa, con passione ed entusiasmo equivalga sempre ad avere una possibilità in più di farcela. Ovviamente ha anche messo a dura prova la mia salute mentale ma, in fin dei conti, non posso negare che ne sia, davvero, valsa la pena. Una volta mi hai detto che noi abbiamo un dato, ma ancora non sappiamo che risonanza possa avere: ebbene, adesso neanche io so che eco questa esperienza possa avere nei prossimi tempi, ma di sicuro mi ha permesso di regalarmi un futuro che da solo non sarei mai riuscito ad ottenere e di questo, sul serio, non potrò mai smettere di ringraziarti.

Un grandissimo grazie va anche a Mariangela, che nonostante le stampelle ha svolto un determinante ruolo di sostegno durante questi mesi, rendendo meno amari i momenti in cui sembrava tutto buio.

Grazie a CS, che ha sopportato l'insopportabile senza battere ciglio, dimostrando una volta di più quale sia la sua forza. Grazie per essere sempre stata in grado di mettere insieme i vari pezzi, poi prontamente assemblati dall'ineffabile B.

Grazie a Napoleone, che spero mi possa condurre alla conquista della Francia.

Grazie ai Daedra, che anche dalla piccionaia hanno vegliato sul mio operato.

Grazie ai geologi, che mi hanno permesso di affogare qualunque preoccupazione e mi hanno regalato 5..anzi no, 6..(7 e non se ne parla più??) anni indimenticabili; l'UniPD dall'alto tutto controlla ma con noi si dev'essere per forza verificato un bug nel sistema, ben più grave di quelli che normalmente affliggono uniweb. Menzione d'onore per quelli che furono di Pavia, innesti decisivi. Period.

Grazie agli amici di sempre, che hanno dovuto portare una sproorzionata dose di pazienza per aver voluto avere a che fare con me per tutto questo tempo. In particolare dedico queste righe a Madi e al Killer, perché solo loro possono leggerle col vero stile del NDeMC, potendo quindi incendiarsi ancor di più.

Al Gae, al papà e alla mamma dedico tutto il buono che può uscirne.



*Time*

*is never time at all.*

*You can never ever leave*

*without*

*leaving a piece of youth.*

The Smashing Pumpkins,

Tonight, tonight.

Mellon Collie & the infinite sadness,

1995.