



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

**INCLUSIONI IN  
DIAMANTI SUPERPROFONDI**

**Super-deep Diamonds Inclusions**

Relatore: Prof. Fabrizio Nestola

Correlatrice: Dott.ssa Chiara Anzolini

Laureando: Andrea Gianese

ANNO ACCADEMICO 2016/2017











# Indice dei contenuti

<b>CAPITOLO 1 IL DIAMANTE.....</b>	<b>1</b>
1.1 COS'È E PERCHÉ STUDIARLO .....	1
1.2 GENESI.....	3
1.3 PROFONDITÀ DI FORMAZIONE .....	5
1.4 LE ROCCE OSPITI.....	7
1.5 LE ROCCE SORGENTI E LA COMPOSIZIONE DEL MANTELLO .....	8
<b>CAPITOLO 2 INCLUSIONI NEI DIAMANTI.....</b>	<b>12</b>
2.1 SINGENESI O PROTOGENESI .....	12
2.2 INCLUSIONI NEI DIAMANTI SUPER-PROFONDI .....	13
2.3 I DIAMANTI DI JUINA.....	18
<b>CAPITOLO 3 METODI .....</b>	<b>20</b>
3.1 MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE (SEM).....	20
3.2 DIFFRAZIONE A RAGGI X A CRISTALLO SINGOLO .....	22
3.3 SPETTROSCOPIA VIBRAZIONALE RAMAN.....	25
3.4 GEOBAROMETRIA ELASTICA .....	29
3.5 BAROMETRIA MICRO-RAMAN IN $\text{CaSiO}_3$ -WALSTROMITE .....	34
<b>CAPITOLO 4 RISULTATI E DISCUSSIONI.....</b>	<b>37</b>
4.1 DIFFRAZIONE A RAGGI X A CRISTALLO SINGOLO .....	37
4.2 LUCIDATURA .....	40
4.3 MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE (SEM).....	42
4.4 FOTOGRAFIE DEI CAMPIONI SL_FFM .....	45

---

4.5 SPETTROSCOPIA VIBRAZIONALE RAMAN .....	46
4.6 APPLICAZIONE DELLA GEOBAROMETRIA ELASTICA .....	51
4.7 APPLICAZIONE DELLA GEOBAROMETRIA RAMAN .....	53
<b>CAPITOLO 5 CONCLUSIONI .....</b>	<b>55</b>
<b>RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....</b>	<b>60</b>
<b>APPENDICE A REPORT ANALISI SPETTROSCOPIA RAMAN .....</b>	<b>74</b>



## Abstract

*Although they are rare (only 1% of the total samples, Stachel and Harris, 2008), inclusion-bearing diamonds are the fundamental source for direct investigation of the Earth's interior, because they provide direct samples of the mantle source rocks and minerals, from at least 120 km depth. The investigation of some of these samples with single crystal X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and micro-Raman analysis provided the chemical composition of the inclusions and, by using elastic geobarometry on ferropericlase and Raman barometry on CaSiO<sub>3</sub>-walsstromite, we had the possibility to assign the entrapment pressure for each inclusion studied with these methods. SEM analysis was used to investigate the probable exsolution structure of magnesioferrite inside two inclusions of ferropericlase and suggested new hypothesis about the entrapment pressure of ferropericlase crystals with similar composition. Micro-Raman analysis showed the presence, in the same diamonds set, of different inclusions of upper mantle phases and deeper minerals. The data leave room to numerous hypothesis; we described pros and cons of some of these.*



## Riassunto

I diamanti rappresentano l'unica fonte geologica diretta della composizione interna della Terra; la più profonda trivellazione operata da parte dell'uomo, infatti, non arriva nemmeno a 12 km, mentre le profondità di formazione del diamante possono raggiungere gli 800 km, forse oltre. Questo cristallo rappresenta, dunque, un'importante risorsa per comprendere le dinamiche chimiche e fisiche interne al nostro pianeta. Lo studio di inclusioni in diamanti provenienti dall'area di Juina (Brasile), mediante la diffrazione a cristallo singolo, la microscopia elettronica a scansione SEM ed il micro-Raman ha permesso di identificare le fasi in esse contenute. L'applicazione dei metodi elastici geobarometrici all'inclusione di ferropericlasio AZ1\_2 e della barometria micro-Raman ad un'inclusione di CaSiO<sub>3</sub>-walsstromite ha permesso di confermare l'origine sublitosferica dei diamanti che le contengono. Le analisi svolte al SEM sulle inclusioni in ferropericlasio AZ1\_1 ed AZ1\_2 hanno, inoltre, evidenziato la presenza di probabili essoluzioni micrometriche di magnesioferrite dentro al ferropericlasio. Un cristallo di ferropericlasio incluso in un diamante assieme ad altre fasi diagnostiche di condizioni *P-T* sublitosferiche ed avente questo genere di struttura potrebbe indicare profondità di intrappolamento minori rispetto a quelle di mantello inferiore, finora attribuitegli. L'interpretazione degli spettri Raman ha evidenziato la presenza, nel gruppo di diamanti SL\_FFM (tutti provenienti dall'area di Juina, Brasile), di fasi associate al mantello superiore con minerali solitamente attribuiti a maggiori profondità. Questi dati possono essere interpretati in vari modi; sono stati, quindi, scelti quelli secondo noi più probabili e comparati tra loro.

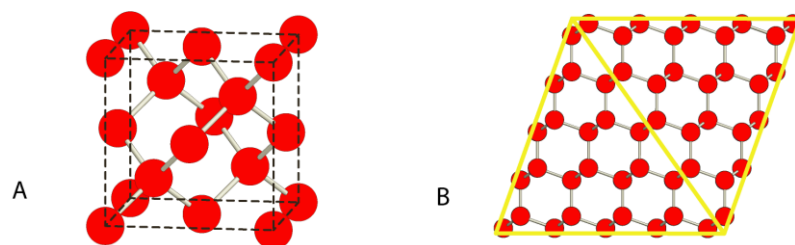


# CAPITOLO 1

## IL DIAMANTE

### 1.1 Cos'è e perché studiarlo

Il diamante è un minerale di carbonio (che, però, può contenere anche impurità, quali azoto), i cui atomi sono uniti tra loro mediante legami covalenti pressoché puri, la cui forza dona alla struttura eccezionali caratteristiche di stabilità (*Figura 1*). Il carbonio che lo costituisce, come il resto del carbonio presente nella Terra, deriva dai planetesimi appartenenti alla nebulosa solare primordiale ed il diamante ne rappresenta una manifestazione sotto forma di minerale nativo; gli altri minerali nativi del carbonio sono la grafite e la lonsdaelite (solitamente associata a diamanti da impatto).



*Figura 1. Modello ad aste e sfere della struttura del diamante che ne mostra (A) la cella unitaria e (B) una proiezione con i margini di un ottaedro, tipica forma assunta dal diamante. Modificato da Harlow and Davies (2005).*

Si tratta di un minerale raro, che cristallizza all'interno del mantello al di sotto dei 120 km di profondità circa e, ad eccezione della sua presenza in rocce crostali metamorfosate, si manifesta solitamente come xenocristallo all'interno di serie di rocce vulcaniche (kimberliti, lamproiti, lamprofiri ultramafici) in quantitativi che tendenzialmente non superano le parti per miliardo (Shirey et al., 2013). La sua presenza sulla superficie terrestre è una diretta conseguenza della stabilità della sua struttura, che rallenta le reazioni polimorfiche di trasformazione ricostruttiva tra quest'ultimo e la grafite, nonché delle particolari condizioni di campionamento e trasporto da parte delle rocce vulcaniche ospiti.

Lo studio dei diamanti e, in particolare, delle inclusioni in essi contenute, rappresenta uno dei pochi metodi che permettono d'indagare l'interno della Terra; questa forma del carbonio nativo, infatti, è considerata l'unico materiale in grado di campionare il mantello molto profondo, oltre gli 800 km (Harte et al., 1999; McCammon, 2001; Stachel and Harris, 2009; Harte, 2010), nonostante la maggior parte dei cristalli (circa il 95%) derivi da profondità inferiori, tra 120 e 250 km (Smith et al., 2016); inoltre, i fluidi e i fusi ricchi in C-O-H che generano il diamante rendono questo minerale capace di tracciare la mobilità del carbonio nel mantello profondo, di registrarne la mineralogia e lo stato di ossidazione (Shirey et al., 2013). L'analisi di questi dati ha permesso agli scienziati di ottenere importanti risultati, quali, ad esempio, un'esatta definizione dell'inizio della subduzione (Shirey and Richardson, 2011) ed una più precisa determinazione del contenuto d'acqua della Terra (Pearson et al., 2014), con la conseguente apertura di nuovi scenari riguardanti la composizione del pianeta ed il ciclo degli elementi al suo interno.

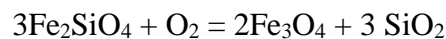
## 1.2 Genesi

La cristallizzazione del diamante nel mantello è un processo metasomatico (Haggerty, 1999; Stachel, 2005) che avviene per riduzione del carbonio tramite reazioni redox (es.  $\text{CO}_2 = \text{C} + \text{O}_2$ ;  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$ ) dovute all'interazione tra fusi o fluidi supercritici ricchi in C-O-H e rocce di mantello entro le quali questi ultimi s'infiltrano.

Le reazioni di speciazione del carbonio e la formazione del diamante sono, dunque, associate allo stato di ossidazione delle rocce del mantello, il quale, a sua volta, è controllato dalle componenti  $\text{Fe}^0$ - $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  all'interno delle fasi che le costituiscono (Rohrbach et al., 2008; 2011; Frost and McCammon 2008; Rohrbach and Schmidt, 2011).

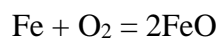
In quest'ottica risulta, quindi, utile esaminare la distribuzione delle componenti ferrose all'interno del mantello e le variazioni di fugacità dell'ossigeno ( $f\text{O}_2$ ).

La fugacità dell'ossigeno viene solitamente espressa rispetto alla reazione fayalite-magnesite-quarzo (FMQ):



che permette di rimuovere la dipendenza nei confronti della temperatura nella rappresentazione dei valori di  $f\text{O}_2$  (Frost et al., 1988).

La fugacità dell'ossigeno entro al mantello è limitata inferiormente dalla reazione tampone ferro-wüstite (IW):



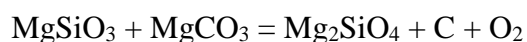
quest'ultima rappresenta una curva che marca i valori di fugacità dell'ossigeno in corrispondenza dei quali inizia a precipitare una lega in Fe-Ni a partire dai silicati di mantello, come conseguenza della riduzione del Fe (O'Neill and Wall, 1987); sono necessari enormi quantitativi di ferro ridotto prima che la

$fO_2$  diminuisca rispetto al limite imposto della IW (Shirey et al., 2013), dunque è difficile avere condizioni più riducenti rispetto a quelle imposte da questa curva.

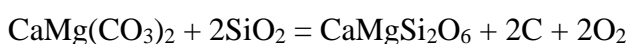
I massimi valori di fugacità dell'ossigeno ai quali i diamanti sublitosferici possono formarsi sono determinati dalla reazione tampone tra diamante e magnesite (Rohrbach and Schmidt, 2011), ad esempio:



è analoga alla reazione enstatite-magnesite-olivina-diamante, abbreviata EMOD (Eggler and Baker, 1982; Luth, 1993):



che si sviluppa nel mantello litosferico. Queste relazioni forniscono i massimi valori di  $fO_2$  entro i quali il diamante può cristallizzare in rocce ultrabasiche di mantello; oltre tali valori, la fase risulta instabile, a meno che non cristallizzi entro rocce eclogitiche litosferiche, dove il limite di  $fO_2$  è dettato dalla reazione dolomite-coesite-diopside-diamante, DCDD (Luth, 1999):



ed è maggiore rispetto alla EMOD.

Poiché coinvolti da moti convettivi, che ne rendono costante il rapporto Fe/O, ed aventi limiti di  $fO_2$  dati dalle suddette reazioni tampone, si può affermare che il mantello superiore astenosferico, la zona di transizione ed il mantello inferiore rientrano potenzialmente nel campo di stabilità del diamante (Shirey et al., 2013). Ciò lascerebbe spazio a speculazioni riguardante la reale quantità di diamanti che cristallizzano nelle profondità della Terra, di gran lunga superiore rispetto a quanto campionato in superficie.

La speciazione dei sistemi contenenti C-O-H nel mantello superiore profondo,



favorirebbe, secondo Frost and McCammon (2008), la stabilità di fluidi contenenti CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O; nella zona di transizione, invece, la componente acquosa diventerebbe dominante.

### 1.3 Profondità di formazione

I giacimenti diamantiferi primari si trovano solamente entro le più antiche regioni dei continenti, i cratoni; si tratta di aree nelle quali il più recente evento tettonotermico di grande intensità risale a circa 2.5 Ga (Stachel et al., 2005) e l'occorrenza del diamante al loro interno è spiegata dalla "Regola empirica di Clifford" (Kennedy, 1964; Clifford, 1966).

In corrispondenza dei cratoni, infatti, la litosfera è più spessa rispetto alle altre aree del pianeta, raggiungendo profondità di circa 250 km; inoltre queste antiche porzioni continentali sono più fredde rispetto alle zone circostanti; ciò è dovuto sia al meccanismo di trasporto del calore (conduzione) attraverso la litosfera, sia agli elevati gradi di fusione che si sono sviluppati durante la formazione del mantello litosferico archeano, che hanno generato la formazione di un residuo impoverito in elementi radiogenici. La combinazione di questi fattori favorisce l'ampiamiento del campo di stabilità del diamante e la formazione della cosiddetta "finestra del diamante" (*Figura 2*). Un fuso kimberlitico in ascesa, che attraversa queste antiche e spesse porzioni continentali avrà più possibilità di campionare diamanti rispetto ad altre aree del pianeta; per questo motivo il maggior numero di diamanti rinvenuti in superficie è di origine litosferica. I diamanti rinvenuti in superficie, però, non si sono formati unicamente entro le "finestre del diamante" litosferiche; vi sono anche diamanti crostali, generati per metamorfismo in alta pressione (Ultra High-Pressure

Metamorphic (UHPM) Diamonds; Shirey et al., 2013), e vi è inoltre una piccola parte di essi, denominati diamanti super-profondi (super-deep diamonds), originatisi a profondità sublitosferiche, addirittura entro la zona di transizione e nel mantello inferiore (Stachel and Harris, 2009). Tutti i diamanti di mantello si formano, comunque, a pressioni maggiori rispetto ai diamanti UHPM.

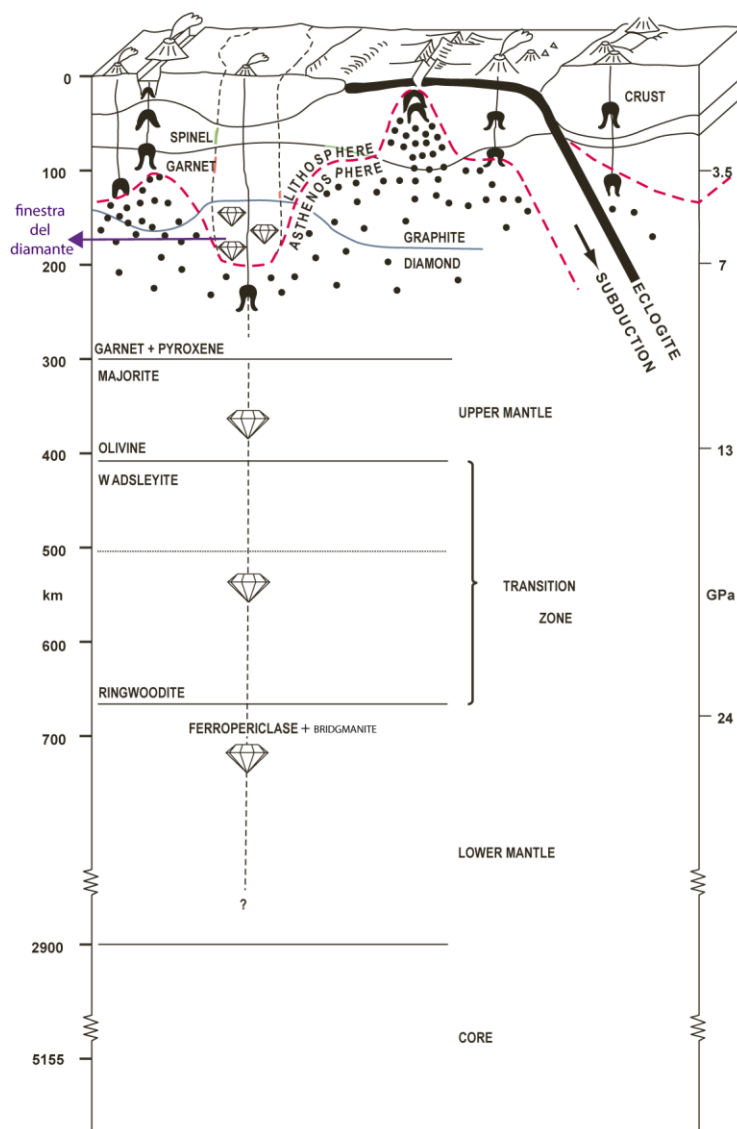


Figura 2. Sezione verticale della Terra. Il mantello litosferico è diviso in due parti in base alla mineralogia dominante: la facies a spinello e la facies a granato; la linea rossa tratteggiata marca il limite tra litosfera (porzione non convettiva del pianeta, formata da crosta e mantello superiore) ed astenosfera (entro la quale si verificano moti convettivi), la linea azzurra marca il limite grafite-diamante e la combinazione di queste linee delimita la finestra del diamante (diamond window). Modificato da Stachel et al. (2005).

## 1.4 Le rocce ospiti

I diamanti sono tipicamente contenuti in rocce magmatiche effusive denominate kimberliti, lamproiti e lamprofiri; delle tre, le kimberliti rappresentano la litologia ospite principale. Si tratta di rocce ibride, dunque difficili da classificare, poiché per loro natura sono costituite non solo da minerali di origine magmatica, ma anche da un miscuglio di materiale che viene strappato dalla litosfera durante la risalita del magma. Per definizione, sono rocce vulcaniche ultrabasiche, potassiche, ricche in volatili ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ),  $MgO$  e macrocristalli, quali piropo e diopside cromifero, la cui identificazione è alla base delle prospezioni mineralogiche rivolte alla ricerca di giacimenti diamantiferi di origine primaria (es. Fipke et al., 1995). La genesi delle kimberliti è legata a processi di fusione del mantello in condizioni di alta pressione ed in presenza di elementi volatili; questi fattori determinano la veloce risalita dei fusi kimberlitici, fino a 70 km/h (Meyer, 1985), dalla base della litosfera o, addirittura, della zona di transizione, facilitati dalla presenza di enormi fratture; è durante questo tragitto che campionano porzioni potenzialmente diamantifere di peridotiti (prevalentemente harzburgiti) ed eclogiti del mantello litosferico e le trasportano sotto forma di xenoliti. Giunti in prossimità della superficie, questi fusi carichi di gas eruttano in maniera esplosiva, generando diatremi dalla forma conica, denominati camini kimberlitici, che vengono riempiti da frammenti fluidizzati di magma, xenoliti (e xenocristalli derivati dalla loro distruzione) e frammenti di rocce incassanti. Il tenore dei diamanti all'interno delle rocce kimberlitiche e lamproitiche è generalmente molto basso, mai superiore ai 25 ct/t (corrispondenti a circa 5 ppm).

Nella maggior parte dei casi, i diamanti ospitati dalle kimberliti hanno un'età maggiore (Archeani o Proterozoici) rispetto al fuso che li ha campionati (Fanerozoici, i più giovani sono Cretaceo/Terziari); ciò significa che le appropriate condizioni di pressione, temperatura e contenuto in C-O-H tali da formare il diamante non si sono verificate durante il trasporto da parte del

magma kimberlitico, bensì nella peridotite, prima del suo campionamento. Ne consegue che il diamante, grazie alla sua composizione, è in grado di fornire dati riguardanti il ciclo del carbonio più vecchio della più antica litosfera oceanica (cioè maggiore di 200 Ma), in particolare del periodo Archeano e Proterozoico, quando vi furono i maggiori cambiamenti nella geodinamica e nella chimica dei reservoir della Terra (Shirey et al., 2013). L'elevata velocità alla quale il diamante risale attraverso la litosfera sotto forma di xenocrystallo all'interno del fuso kimberlitico rappresenta, comunque, un fattore chiave, che ne permette la preservazione e l'integrità fino in superficie. Ad oggi, tuttavia, non si conosce con precisione la rapidità di questo processo.

## **1.5 Le rocce sorgenti e la composizione del mantello**

Nonostante siano contenute solo nel 1% dei diamanti rinvenuti in superficie, lo studio delle inclusioni (vedi il database di Stachel and Harris (2008) con quasi 5000 analisi) ha permesso di identificare tre principali suite di rocce sorgenti nel mantello superiore: peridotitica (a sua volta suddivisa in lherzolitica, harzburgitica e wehrilitica), eclogitica e websteritica (Meyer 1987; Gurney, 1989; Stachel and Harris, 2008; Stachel and Harris, 2009).

La distinzione tra suite peridotitica ed eclogitica si basa principalmente sull'analisi delle inclusioni di granato e pirosseno nel diamante, infatti il granato peridotitico possiede più del 1 wt% in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Schulze, 2003) ed il pirosseno presenta una massa molare percentuale in Cr ( $100 \cdot \text{Cr}/[\text{Cr}+\text{Al}]$ ) quasi sempre superiore a 7-10. La suite websteritica manifesta composizioni intermedia tra quella peridotitica e quella eclogitica (Stachel, 2008). La suddivisione interna alla suite peridotitica viene principalmente fatta sulla base del contenuto in CaO wt% degli stessi granati: il campo harzburgitico è definito dal granato povero in Ca, mentre quello wehrilitico comprende granati

ricchi in Ca (Figura 3).

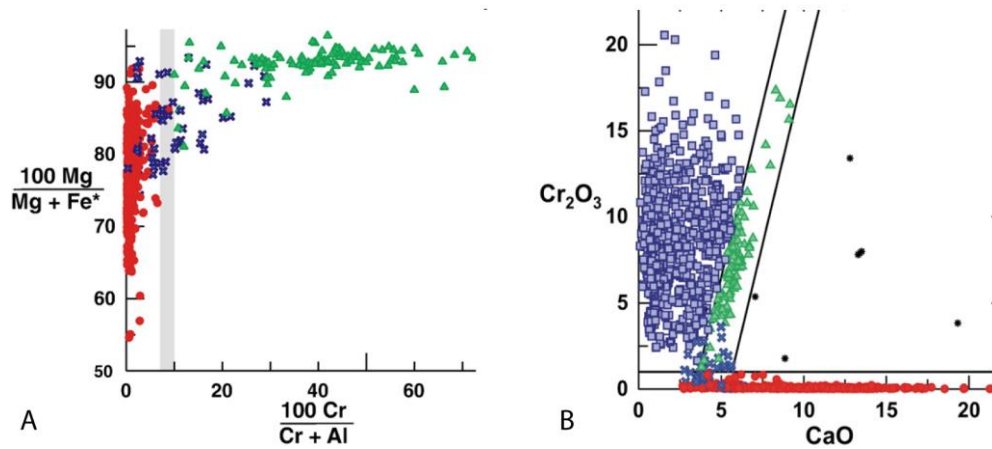


Figura 3. (A) Distinzione tra suite peridotitica ed eclogitica sulla base del contenuto in Mg# molare vs Cr# molare nelle inclusioni di clinopirosseno; la suite lherzolitica è segnata con triangoli verdi, quella websteritica con croci blu, quella eclogitica con pallini rossi. (B) divisione delle varie paragenesi mediante confronto dei contenuti in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (wt%) vs CaO (wt%) dei granati inclusi nei diamanti; i pallini blu sono i granati wherlitici, i triangoli verdi rappresentano i granati lherzolitici, i quadrati azzurri quelli harzburgitici, le croci blu sono i granati websteritici, infine i pallini rossi rappresentano i granati eclogitici. Modificato da Stachel and Harris (2008).

Le rocce di mantello superiore appartenenti a queste suite vengono campionate dai fusi kimberlitici a profondità che raggiungono i 250 km circa (Ringwood, 1975) per poi essere condotte in superficie.

Sulla base di dati sperimentali le fasi nella zona di transizione sono le seguenti: il granato majoritico, che forma una soluzione solida con il pirosseno a circa 18 GPa (Ohta et al., 1991) divenendo granato majoritico; la wadsleyite, che deriva dalla transizione dell'olivina a circa 410 km di profondità, e che finora non è mai stata riportata come inclusione nei diamanti, attualmente gli unici cristalli naturali sono stati rinvenuti solo in meteoriti (Price et al., 1983); infine vi è la ringwoodite, il polimorfo  $\gamma\text{-(Mg,Fe)}_2\text{SiO}_4$  della wadsleyite, che deriva dalla transizione di quest'ultima a circa 525 km di profondità. Questa reazione comporta un aumento di densità del 2% ed il contenuto in acqua del minerale può arrivare al 2,2%. Pearson et al. 2014 hanno descritto un'inclusione di ringwoodite naturale in diamante dimostrandone l'occorrenza in natura. È inoltre probabile che la discontinuità sismica corrispondente alla zona di transizione sia dovuta all'importante contenuto in  $\text{H}_2\text{O}$  delle fasi wadsleyite e

ringwoodite idrate.

La composizione del mantello inferiore è stata ricavata mediante esperimenti con campioni sintetici (Litasov et al., 2004; Litasov and Ohtani, 2005; Irifune et al., 2010) e naturali (Wood, 2000; Lee et al., 2004; Ricolleau et al., 2010) dai quali sono risultate, a seconda del materiale di partenza, due differenti associazioni minerali (Figura 4). In accordo con i dati sperimentali, a partire dal pirolite (corrispondente alla composizione del mantello primitivo, vedi Ringwood (1991)) si forma l'associazione ultramafica di mantello inferiore, costituita da bridgmanite ( $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ ), CaSi-perovskite e ferropericlasio,  $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ .

La ringwoodite  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  si trasforma in ferropericlasio e bridgmanite, mentre la majorite,  $\text{Mg}_3(\text{Mg,Si})\text{Si}_4\text{O}_{12}$  muta in bridgmanite e CaSi-perovskite. Entrambe le fasi contenenti Fe, bridgmanite e ferropericlasio, dovrebbero avere composizione ricca in Mg (Irifune et al., 2010; Wood, 2000).

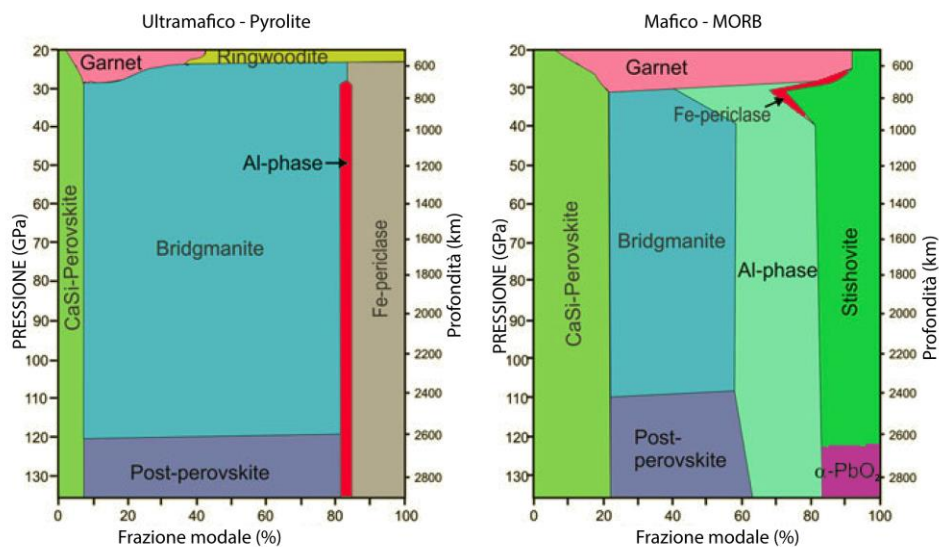


Figura 4 Transizioni di fase e percentuale media al variare della profondità dei minerali costituenti il mantello inferiore. A sinistra, i dati riguardanti l'evoluzione di un protolite a composizione ultrabasica-pirolitica; a destra, le fasi dominanti alle varie profondità a partire da una roccia mafica (tipo MORB). Modificato da Kaminsky (2017).

La sorgente basaltica, invece, che corrisponde alla composizione di una placca in subduzione (approssimata a quella dei basalti MORB), mostra alti contenuti

in Si e Al e forma l'associazione mafica di mantello inferiore, nella quale  $\text{SiO}_2$  ed una fase ad Al si affiancano alla bridgmanite e la CaSi-perovskite.  $\text{SiO}_2$  è presente nella parte alta del mantello inferiore sotto forma di stishovite, che, all'aumentare della profondità, si trasforma in una fase tipo- $\alpha\text{-PbO}_2$  e successivamente in seifertite (Kaminsky, 2017).

Calcoli teorici eseguiti in modo indipendente dagli esperimenti si sono rivelati pressoché coerenti con questi ultimi (Dorfman, 2016), differendo solo nelle proporzioni ricavate per le fasi di mantello inferiore (Kaminsky, 2017).

Anche secondo questi calcoli, inoltre, le fasi bridgmanite e ferropericlasio dovrebbero avere contenuto in Mg simile a quello ottenuto dagli esperimenti (Lee et al., 2004).





# **CAPITOLO 2**

## **INCLUSIONI NEI DIAMANTI**

### **2.1 Singenesi o protogenesi**

Le inclusioni possono essere classificate come protogenetiche, singenetiche o epigenetiche a seconda che siano cristallizzate (prima, contemporaneamente o dopo) rispetto al loro diamante ospite, o, in generale, rispetto al materiale che le contiene (Meyer, 1985). Nel caso in cui l'inclusione sia singenetica, essa registra le stesse condizioni di pressione e temperatura di formazione e di ambiente geochimico, nonché la medesima età del diamante che la contiene; un'inclusione protogenetica, invece, può potenzialmente registrare condizioni che esistevano prima del suo inglobamento.

La presenza di zone di crescita del diamante attorno alle inclusioni, osservabili mediante studi in catodoluminescenza, contribuirebbe, secondo Bulanova (1995), ad attestare la singenesi di un'inclusione, nonostante non possa rappresentare una prova definitiva. La relazione epitassiale, ossia la crescita di cristalli appartenenti ad una medesima specie o a specie diverse secondo una determinata relazione cristallografica (orientazione) su una faccia di un cristallo che agisce da substrato, rappresenterebbe, secondo alcuni autori (es. De Vries et al., 2011) una prova più consistente a favore della

singenesi delle inclusioni che evidenziano questa caratteristica. Parrebbe, però, che tale fenomeno possa verificarsi solo nel caso in cui un substrato sia già presente: ciò implicherebbe necessariamente una relazione protogenetica tra substrato e cristallo che vi cresce in modo epitassiale; in altre parole, sia il diamante sia l'inclusione potrebbero rappresentare il substrato sul quale una delle due fasi si sviluppa (Reali, 2014).

Lo studio dell'orientazione cristallografica di 43 inclusioni di olivina eseguito da Nestola et al. (2014) ha dimostrato che almeno una parte dei cristalli analizzati, nonostante presentasse una morfologia imposta dal diamante, possedeva orientazioni simili ad altri cristalli inclusi nello stesso diamante, interpretati come derivanti dallo stesso monocristallo iniziale.

Nestola et al. (2017), inoltre, definiscono la possibilità che le inclusioni e i diamanti che le contengono possano essere sincroni, ma non singenetici, e supportano tale ipotesi tramite studi comparativi effettuati in diffrazione a cristallo singolo su inclusi di clinopirosseno che hanno mostrato la medesima orientazione cristallografica delle xenoliti di mantello ad essi associati; questa correlazione strutturale non sarebbe possibile se le inclusioni fossero singenetiche.

## **2.2 Inclusioni nei diamanti super-profondi**

Qui di seguito sono elencate alcune delle principali inclusioni che, se trovate in associazione, indicano che il diamante può essere di origine super-profonda. Attualmente, l'unica fase che rappresenta un'eccezione è la ringwoodite, che, se trovata inclusa in un diamante, rappresenta un indicatore pressoché certo della provenienza di quest'ultimo dalla zona di transizione (Pearson et al., 2014).

CaSiO<sub>3</sub>-walstromite: si pensa derivi dalla trasformazione retrograda della CaSi-perovskite (Gasparik et al. 1994; Joswig et al. 1999); tuttavia i calcoli termodinamici eseguiti da Anzolini et al. (2016a) rendono incerta

tale affermazione, poiché ciò comporterebbe un aumento del volume del diamante attorno all'inclusione di circa il 30%. Alcuni campioni, dove  $\text{CaSiO}_3$  è associata non alla bridgmanite e al ferropericlasio, ma a larnite ( $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ) e  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$ -titanite sono stati identificati in diversi diamanti provenienti dalla Guinea e dal Brasile (Stachel et al. 2000; Hayman et al. 2005; Anzolini et al. 2016a; Burnham et al. 2016; Zedgenizov et al. 2016). Questa associazione di walstromite- $\text{CaSiO}_3$  + larnite  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  + titanite- $\text{CaSi}_2\text{O}_5$ , sulla base della spettroscopia micro-Raman, combinata con calcoli termodinamici, si pensa si formi a circa 9.5-11.5 GPa e 1500 K (Anzolini et al., 2016a).

Enstatite: nella crosta terrestre e nel mantello superiore gli ossidi MgO, FeO e  $\text{SiO}_2$  reagiscono tra loro nel formare un composto silicatico intermedio, l'enstatite. Invece, nel mantello inferiore la silice è presente in associazione con la bridgmanite e il ferropericlasio. Ringwood (1962) fu il primo a suggerire che  $\text{MgSiO}_3$  potrebbe avere una struttura perovskitica nel mantello profondo e Liu (1975) ha evidenziato nei suoi esperimenti la transizione ad una fase con struttura perovskitica sia da parte dell'enstatite che dell'olivina; questa struttura silicatica, prima conosciuta come MgSi-perovskite, è stata rinvenuta in un meteorite e nominata da Tschauner et al. (2014) bridgmanite. La prima presenza riportata di ferropericlasio + enstatite (ritenuta retrograda della bridgmanite) è stata identificata in un diamante proveniente dal camino kimberlitico di Koffifontein, in Sud Africa (Scott Smith et al., 1984), cui seguirono altri ritrovamenti in diamanti provenienti dallo stesso camino kimberlitico (Moore et al. 1986). Scott Smith et al. (1984) descrivono, inoltre, due granuli di ferropericlasio in associazione con "enstatite" in un diamante del dicco di Orroroo, Sud Australia.

Olivina: è in relazione polimorfica reversibile con wadsleyite e ringwoodite, aventi entrambe composizione  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ . Nei diamanti provenienti da Brasile, Canada, Guinea e Australia è stata trovata una fase minerale avente

composizione identica a quella dell'olivina, spesso in associazione con ferropericlasio, CaSi-perovskite, jeffbenite (Wilding et al., 1991; Stachel et al., 2000; Kaminsky et al., 2001; Bulanova et al., 2010). Si ipotizza che anche questa fase possa derivare da una reazione retrograda, o del ferropericlasio + bridgmanite = olivina (Kaminsky, 2017), o, come sopra accennato, della ringwoodite.

Magnesite: Kaminsky (2017) la considera, assieme a calcite e dolomite, una fase primaria nelle associazioni di mantello profondo; tuttavia, il fatto che il diamante entro la zona di transizione e nel mantello profondo venga generato per riduzione di questa fase (Stagno et al., 2011) rende dubbio il processo di origine di quest'inclusione. Le analisi svolte da Brenker et al. (2007) nei diamanti super-profondi provenienti dalla regione di Juina (Brasile) ha rivelato l'esistenza di magnesite associata a dolomite, forse di origine sublitosferica; dati simili sono stati riportati per alcune inclusioni in diamanti provenienti dal Sud Africa (Wang et al., 1996) e dalla Guinea (Brenker et al., 2005).

Granato majoritico: i granati si definiscono majoritici se hanno composizione  $Mg_3(Mg,Fe,Al,Si)_2Si_3O_{12}$  (Kaminsky, 2017), ossia se la loro composizione rientra nella serie in soluzione solida con termini granato ( $X_3Y_2Si_3O_{12}$ ) e pirosseno ( $XSiO_3$ ). Questo minerale è considerato una delle fasi dominanti nella zona di transizione (Harte, 2010). Studi sperimentali (Irifune and Ringwood, 1993) hanno dimostrato come questo minerale possa essere stabile fino ai 28 GPa, così che la sua presenza risulta possibile anche nella porzione sommitale del mantello inferiore. Si suppone che alle condizioni  $P-T$  del mantello inferiore, il Ca del granato majoritico vada a formare la CaSi-perovskite e Mg,Fe diventino parte della bridgmanite (Harte, 2010). Si suppone che i granati majoritici della zona di transizione siano disequilibrati e vengano parzialmente trasformati in un assemblato di granato e pirosseno sotto le condizioni del mantello superiore. Alcune di queste essoluzioni del pirosseno dal granato majoritico sono state evidenziate in inclusioni in

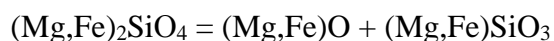
diamante ed in xenoliti contenenti granato majoritico (Bobrov and Litvin 2011; Harte and Cayzer, 2007).

Jeffbenite: tra circa 6-13 GPa il granato può essere sostituito dalla jeffbenite, una fase retrograda bassa in Ca e avente formula ideale  $Mg_3Al_2Si_3O_8$ , che si forma in condizione di elevato rapporto  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  (Nestola et al., 2016a; Anzolini et al., 2016b). È stata trovata sotto forma di inclusione verde mela di forma cubo-ottaedrica o tabulare elongata in diamanti di Sao Luiz, Brasile ed è stata chiamata TAPP, acronimo di “tetragonal almandine-pyrope phase” (Harris, 1997); successivamente è stata identificata e nominata da Nestola et al. (2016a) come jeffbenite. Le ipotesi più accreditate riguardo la sua origine sembrano deporre a favore di una crescita a spese della majorite (Harte, 2010).

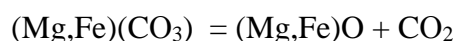
Ferropericlasio: in accordo con i dati sperimentali e teorici basati sulla composizione pirolitica, il ferropericlasio è stato definito come una delle fasi dominanti del mantello inferiore, con abbondanze approssimative tra il 16-20% (Irfune et al. 2010). Tuttavia, i grani di ferropericlasio inclusi nei diamanti di mantello profondo sono circa il 50-56% di tutte le inclusioni attualmente identificate (Kaminsky, 2017).

La soluzione solida  $(Mg_x,Fe_{1-x})O$ , è costituita dai termini ferropericlasio e magnesiowüstite, che indicano rispettivamente un intervallo composizionale con <50 mol% FeO e uno con >50 mol% FeO (Prewitt and Downs, 1998).

La genesi del ferropericlasio potrebbe derivare dalla trasformazione della ringwoodite (Harte, 2010):



o dalla destabilizzazione della ferromagnesite, un carbonato che può rimanere stabile a tutte le profondità del mantello (Isshiki et al., 2004):



L'indice in magnesio ( $Mg/Mg+Fe$ ) della soluzione solida ferropericlasio-magnesio-wüstite in campioni provenienti da diverse regioni del mantello profondo varia tra 0.36-0.90, dunque arriva vicino alla stechiometria del termine ferroso wüstite ( $FeO$ ). Alcuni cristalli trovati come inclusi in Canada, Sud Australia, Guina e Sud Africa hanno contenuti in Mg compresi tra 0.8-0.9, mentre alcuni ferropericlasidi del Brasile mostrano una composizione più ricca in Fe (Kaminsky, 2017). Gli esperimenti mostrano che il ferropericlasio è stabile fino a circa 227-250 GPa, ossia a pressioni vicine al limite tra mantello inferiore e nucleo esterno (Duffy et al., 1995; Dorfman et al., 2012).

Gli esperimenti hanno mostrato come il  $Fe^{3+}$  nei granuli di ferropericlasio possa trovarsi in ammassi di varie dimensioni, tra i più grandi vi sono quelli riportati da Harte et al. (1999) e Wirth et al. (2014); l'analisi delle proprietà magnetiche e del rapporto  $Fe^{3+}/Fe^{tot}$  (Nestola et al., 2016b; Wirth et al., 2014), che risulta assai elevato, hanno permesso di identificare la magnesioferrite come costituente di questi agglomerati. Si pensa che la loro genesi sia dovuta alla diminuzione di pressione che avviene durante la risalita del ferropericlasio entro la parte alta del mantello profondo e che la magnesioferrite (avente formula ideale  $MgFe^{3+}_2O_4$ ) nasca a partire dalla matrice in ferropericlasio e si sviluppi lungo le dislocazioni del cristallo (Kaminsky et al., 2015).

Il ferropericlasio, poiché frequente nei diamanti super-profondi, è ritenuto un minerale di mantello inferiore (Harte and Harris, 1994).

Tuttavia, da solo non può fornire questa informazione, poiché il suo campo di stabilità è molto ampio, fino alle condizioni P-T della superficie terrestre. Se trovato assieme ad altri inclusi, tipici di ambienti sub-litosferici (McCammon, 2001), allora rappresenta un'ulteriore prova, seppure non definitiva, a favore dell'origine super-profonda del diamante che lo contiene.

## 2.3 I diamanti di Juina

L'area di Juina (Mato Grosso) è la principale area di estrazione mineraria di diamanti in Brasile (Figura 5). Si tratta di una regione appartenente al cratone Amazzonico, entro la quale sono stati scoperti diversi giacimenti kimberlitici, sia primari che secondari, la cui posizione, tuttavia, è marginale rispetto al cratone che li ospita e fa sì che queste rocce non possano essere definite kimberliti cratoniche s.s.; esse sono localizzate, infatti, all'interno della cintura mobile del Rio Negro-Juruena.

Tra questi, v'è anche il giacimento di Sao Luiz, che si trova entro depositi alluvionali e colluviali recenti (di canale, paleo-canale e terrazzo) originati dal Rio Cinta Larga, tributario del rio Aripuanã. La datazione di zirconi rinvenuti all'interno della breccia kimberlitica ha fornito un'età di  $93,6 \pm 0,4$  Ma.



Figura 5. Localizzazione geografica dei giacimenti dell'area di Juina (Brasile), tra cui quello di Sao Luiz (Brasile). Modificato da Bulanova et al. (2010).

La produzione dei giacimenti diamantiferi alluvionali di Juina è stata quantificata, tra il 1970 e il 1980, a circa 5 milioni di carati all'anno. In seguito, l'attività della De Beers, avvenuta tra la metà degli anni

settanta alla fine degli ottanta, e della compagnia Rio Tinto (tra il 1992 e il 1997) hanno permesso di risalire alle specifiche sorgente magmatica di questi depositi alluvionali, portando alla scoperta di 26 camini kimberlitici (dei quali, 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). Diversi sono gli studi sistematici delle inclusioni contenute nei diamanti di Juina, tra cui quelli di, Harte and Harris (1994), Harris et al. (1997), Harte et al. (1999), Kaminsky et al. (2001); questi lavori hanno evidenziato la presenza di varie associazioni di minerali che permettono di classificare i diamanti come super-profondi.



# CAPITOLO 3

## METODI

### 3.1 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

La microscopia elettronica a scansione (SEM) è una metodologia che permette lo studio del contrasto morfologico e composizionale dei campioni analizzati, nonché l'acquisizione di immagini, mediante la scansione di un fascio elettronico eseguita da apposite bobine. Lo strumento è costituito da una colonna operante sotto vuoto spinto ed a elevate differenze di potenziale; un filamento in tungsteno funge da catodo e produce un fascio di raggi X che viene limitato da un'apposita fessura (grid) ed andrà verso l'anodo, investendo il campione da analizzare. Questa tecnica sfrutta principalmente:

- gli elettroni secondari (Secondary Electrons, SE): si tratta di elettroni appartenenti ai primi nanometri di superficie del campione, che vengono espulsi in conseguenza del bombardamento elettronico e sono in grado di produrre ottime immagini tridimensionali;
- gli elettroni retrodiffusi (Backscattered Electrons, BSE): appartengono al fascio incidente che penetra il campione; dopo numerose collisioni riemergono e il loro grado di deviazione dalla traiettoria originale è maggiore per campioni formati da composti con numero atomico medio superiore. Vengono poi raccolti da detector, denominati

scintillatori, che permetteranno di mettere in evidenza eventuali variazioni composizionali. Tali variazioni potranno successivamente essere analizzate chimicamente (per elemento).

La risoluzione spaziale del SEM è inversamente proporzionale al diametro del fascio elettronico, tuttavia un'eccessiva riduzione di tale diametro corrisponde ad una perdita di energia; è dunque necessario trovare un compromesso tra i due parametri o utilizzare una sorgente differente (es. esaboruro di lantanio, LaB<sub>6</sub>). Lo strumento presenta inoltre due tipi di alterazione: l'aberrazione sferica, un differente grado di focalizzazione tra raggi interni e marginali al fascio che può essere corretta limitando il diametro dello stesso, e l'astigmatismo, causato da piccole imperfezioni delle lenti o dalla presenza di microgranuli nella colonna che, se non corretta tramite ricalibrazione delle bobine, porta ad una perdita di risoluzione delle immagini SEM.



*Figura 6. Microscopio SEM del Centro di analisi e Servizi per la Certificazione (CEASC) dell'Università degli Studi di Padova.*

Il microscopio elettronico a scansione è solitamente dotato di spettrometro ED (Energy Dispersive), un detector allo stato solido utilizzato per fare analisi chimiche elementari (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS), che raccoglie i raggi X uscenti dal campione e li trasforma in impulsi elettrici proporzionali all'energia dei fotoni X misurati. Contrariamente agli spettrometri WD (Wavelength-Dispersive), utilizzati in sincrono per le analisi in microsonda e

ciascuno con il compito di indagare un ben determinato elemento, è sufficiente un solo spettrometro ED per produrre un'analisi totale della chimica del campione. I detector ED possiedono una risoluzione spaziale inferiore rispetto ai WD, compensata, però da un'estrema rapidità nella raccolta dei dati.

Le nostre analisi sono state eseguite utilizzando un microscopio elettronico a scansione "ambientale" (ESEM), modello *FEI Quanta 200* (Figura 6) collegato a un sistema in fluorescenza di raggi X e ad un dispositivo per osservazione di campioni idratati. Lo strumento monta un detector *DualBSD* e lavora a 20 kV. Questo SEM è in dotazione presso il Centro di Analisi e Servizi per la Certificazione (CEASC) dell'Università degli Studi di Padova.

### **3.2 Diffrazione a raggi X a cristallo singolo**

La diffrazione al cristallo singolo è una tecnica analitica non distruttiva che permette di identificare una fase cristallina mediante l'analisi del suo ordinamento atomico e la determinazione del volume della cella elementare. Questo strumento è in grado di misurare migliaia di riflessi di diffrazione in un tempo molto limitato ed in modo molto accurato.

La tecnica si avvale di un diffrattometro a 3 o 4 cerchi (a seconda della geometria adottata), i cui assi s'intersecano in un punto approssimabile ad un volume sferico di diametro massimo di 10  $\mu\text{m}$ . I gradi di libertà di rotazione del cristallo sono tre: il cerchio denominato  $\omega$  permette il movimento del blocco basale attorno all'asse verticale, il cerchio  $\chi$ , entro il quale viene posizionata una testina goniometrica, permette la rotazione del cristallo attorno all'asse orizzontale; v'è poi il cerchio  $\varphi$  che permette la rotazione del campione attorno al proprio asse; il quarto ed ultimo cerchio, detto  $\theta$ , è coassiale con  $\omega$  e permette di ruotare il detector che misurerà i raggi X diffratti dal cristallo.

I campioni analizzati hanno solitamente dimensioni comprese tra 50-200  $\mu\text{m}$ . Le operazioni preliminari all'analisi vera e propria consistono nel montaggio

del campione su di un capillare in vetro mediante l'uso di colle e l'inserimento del capillare stesso entro una testina goniometrica, la cui funzione è quella di permettere il movimento del cristallo nelle tre direzioni al fine di centrarlo; questo passaggio è fondamentale per ottenere un'analisi accurata, poiché i movimenti di rotazione eseguiti dal diffrattometro porterebbe ad ottenere un campione non perfettamente centrato fuori dal fascio di incedente.

La diffrazione da parte del cristallo dei raggi X emessi da un tubo o da una microsorgente segue la legge di Bragg:

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

con  $d_{hkl}$  = distanza interplanare,  $\theta$  = angolo di incidenza,  $\lambda$  = lunghezza d'onda; secondo questa relazione, si hanno massimi d'interferenza (quindi i "picchi" di diffrazione, denominati riflessi) quando la differenza di cammino tra le onde incidenti e quelle diffratte da un determinato piano reticolare è pari ad un numero intero di lunghezze d'onda. In diffrazione a cristallo singolo si misurano la posizione, l'intensità e la larghezza dei riflessi: la loro posizione permette di determinare i parametri della cella unitaria; l'intensità, invece, è legata all'ampiezza del fattore di struttura, che è definito come l'onda diffratta risultante dal contributo di diffusione di tutti gli atomi della cella elementare appartenenti al piano reticolare  $hkl$ ; infine, la larghezza dei picchi di diffrazione in funzione dell'orientazione viene usata per determinare lo stato di stress, nel caso si analizzi un'inclusione ancora intrappolata nel cristallo.

Per misurare questi riflessi, però, lo strumento deve conoscere i parametri geometrici necessari ad un corretto posizionamento del rivelatore e li ottiene tramite l'assegnazione della cosiddetta matrice di orientazione (UB matrix), una matrice 3x3 che contiene i dati che permettono allo strumento di assumere la corretta orientazione rispetto alla terna cartesiana imposta dalla sua stessa geometria. Nota la matrice di orientazione, il diffrattometro è in grado di riconoscere la posizione di ogni piano reticolare. La matrice UB viene solitamente ottenuta mediante ricerca random dei riflessi; una volta

esaminatone un numero significativo, vengono determinati approssimativamente i parametri di cella e ricavati i riflessi da misurare per ottimizzare la qualità della matrice. Il detector più adatto per effettuare questo tipo di operazioni è il CCD (Charge-Coupled Device), ossia un rivelatore areale formato da un insieme di micro-detector indipendenti l'uno dall'altro (costituiti solitamente da un ossido metallico semiconduttore, MOS) aventi dimensioni di circa 15-20  $\mu\text{m}$ , che sono in grado di accumulare le cariche elettriche generate dall'impatto con i raggi X diffratti e di "tradurle" in un'immagine digitale al termine della misura. Questo rivelatore è ottimo per determinare le coordinate atomiche, ma per ottenere parametri di cella più precisi il detector puntuale risulta la scelta migliore.



*Figura 7. Diffratometro a cristallo singolo Rigaku-Oxford Diffraction Supernova con detector areale PILATUS 200K (Dectris) in dotazione al Dipartimento di Geoscienze dell'Università degli Studi di Padova .*

Il trattamento dei dati misurati avviene mediante l'applicazione di alcune correzioni: la correzione di Lorentz, per compensare le differenze nei tempi di misura dei vari riflessi, che comportano una maggiorazione nella stima dell'intensità dei raggi diffratti misurati più a lungo; la correzione per

polarizzazione, legata al grado di polarizzazione del raggio incidente; e la correzione per assorbimento, dovuta alla propagazione dei raggi diffratti lungo direzioni di accrescimento del cristallo, che ne diminuirà l'intensità. Successivamente si potrà eseguire la risoluzione ed il raffinamento della struttura ottenuta, ossia l'aggiustamento delle coordinate atomiche (utilizzando programmi quali WINGX) e, infine, la rappresentazione grafica dei risultati ottenuti mediante appositi software (es. ATOMS).

Il diffrattometro a cristallo singolo utilizzato in questo lavoro di tesi (*Figura 7*) è un *Rigaku-Oxford Diffraction Supernova*, equipaggiato con un detector areale *PILATUS 200K (Dectris)*, in dotazione al Dipartimento di Geoscienze dell'Università degli Studi di Padova. Lo strumento è provvisto di "Mova", una micro-sorgente di raggi X con lunghezza d'onda  $\text{MoK}\alpha(0.7107 \text{ \AA})$ , spot-size di circa 120  $\mu\text{m}$ , bassa divergenza del raggio, brillantezza dieci volte maggiore rispetto ad un convenzionale tubo a raggi X e che lavora a 50kV e 0.8 mA; la distanza detector-campione è di 68 mm.

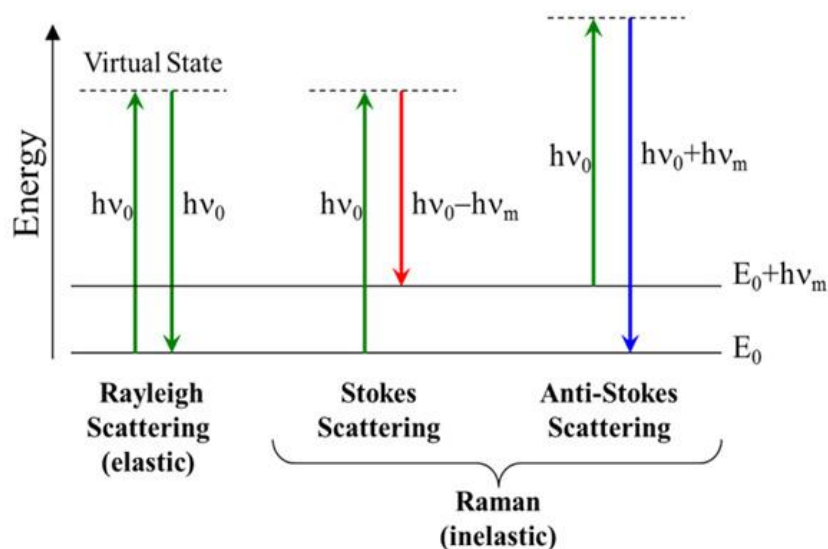
### 3.3 Spettroscopia vibrazionale Raman

La spettroscopia Raman è lo studio degli spettri generati dalle molecole per effetto di uno scattering anelastico, denominato effetto Raman. Quest'ultimo descrive una variazione nella lunghezza d'onda della luce, che si verifica quando il raggio incidente interagisce con le vibrazioni molecolari. La rivelazione dell'effetto Raman si deve al fisico indiano Chandrasekhana Venkata Raman (1888-1970, premio Nobel nel 1931), il quale scoprì che i quanti di luce e le molecole scambiano tra loro energia; tale scambio si manifesta come una variazione nel colore della luce diffusa.

Lo scattering Raman è indipendente dalla frequenza della sorgente. Se consideriamo l'interazione tra un fotone X avente energia  $E_0 = h \cdot \nu_0$  (con  $h$  = costante di Planck,  $6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ;  $\nu$  = frequenza) non sufficiente ad attivare

una transizione elettronica, ed una molecola, può generare differenti tipi di scattering (cioè diffusione, vedi *Figura 8*):

- Scattering elastico (Rayleigh): se la molecola, dopo essere stata eccitata ed essere passata ad un livello energetico superiore, torna al suo stato fondamentale viene emesso un fotone avente la medesima frequenza ( $\nu_0$ ) del fotone X incidente, dunque la stessa energia;
- Scattering anelastico (Stokes): se, invece, la molecola si stabilizza ad un livello energetico eccitato, il fotone riemesso avrà energia  $E_m = h \cdot (\nu_0 - \nu_m)$ , minore dell'energia del raggio incidente;
- Scattering anelastico (anti-Stokes): nel caso in cui la molecola si trovi già in uno stato eccitato e, in seguito all'interazione con il fotone X incidente, torni al suo stato fondamentale, il fotone riemesso ha energia  $E_m = h \cdot (\nu_0 + \nu_m)$ , maggiore dell'energia del raggio incidente.



*Figura 8. Diagramma dell'energia di Jablonsky, che mette in evidenza le variazioni di energia per i diversi tipi di scattering.  $E_0$  = energia della radiazione incidente,  $h$  = costante di Planck,  $\nu_0$  = frequenza della radiazione incidente,  $\nu_m$  = frequenza della radiazione misurata. Tratto da [www.bwtek.com](http://www.bwtek.com).*

Lo scattering anelastico avviene in un numero molto limitato di collisioni, circa 1 su  $10^6$ ; inoltre, siccome a temperatura ambiente la maggior parte delle vibrazioni molecolari si verifica allo stato fondamentale, lo scattering anti-Stokes è

molto improbabile e, se presente, ha intensità spesso troppo basse per essere rivelate. Dunque le informazioni che uno spettro Raman può fornire derivano essenzialmente da un numero limitato di bande Stokes, che costituiscono “l'impronta digitale” del materiale analizzato.

In pratica, ogni banda di uno spettro Raman rappresenta una vibrazione molecolare che è a sua volta controllata dalla dimensione, dalla valenza e dalla massa atomica delle specie chimiche, nonché dalla forza di legame tra gli atomi e dalla simmetria che li lega tra loro. Una volta riconosciute ed assegnate le vibrazioni molecolari caratteristiche di un materiale, sarà possibile identificarlo ad ogni analisi.

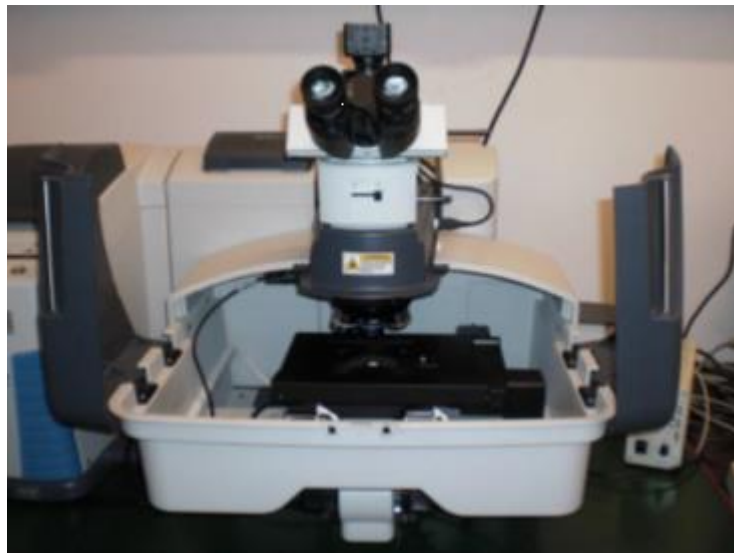
Uno degli svantaggi della spettroscopia Raman è rappresentato dalla scarsa intensità delle linee Stokes, circa lo 0,001 % della radiazione sorgente (Martyshkin et al., 2004), che ne rende difficile il rilevamento; risulta dunque fondamentale il laser come fonte di eccitazione, nonché buoni filtri ed un detector sensibile. Il laser non deve avere tuttavia potenza tale da stressare termicamente il campione e danneggiarlo. Un altro problema frequente nella spettroscopia Raman è dato dalla fluorescenza; se questa è troppo elevata, rischia di oscurare le bande Raman e rendere lo spettro illeggibile.

Le potenzialità della spettroscopia Raman sono state estese in seguito all'accoppiamento con un microscopio ottico (micro-Raman), in modo tale da scegliere con maggior precisione la regione illuminata dallo spot laser (pochi  $\mu\text{m}^2$ ) ed ottenere informazioni più dettagliate.

Nell'ambito di questo lavoro di tesi è stato utilizzato un micro-Raman *ThermoScientific DXR* (Figura 6), con lunghezza d'onda del tubo a raggi X pari a 532 nm e potenza di 10mW; questo strumento è in dotazione al Dipartimento di Geoscienze dell'Università degli Studi di Padova. Il tempo impostato per ogni singola raccolta (collect exposure time) è stato settato a 30 secondi; lo strumento ha effettuato 4 raccolte consecutive



(sample exposure) per ogni singolo unto, per poi unirle; ogni indagine ha richiesto, dunque, circa 2 minuti di esecuzione (estimated time). Il microscopio Raman in questione è uno strumento altamente confocale, ciò significa che è in grado di indagare in modo ottimale un'area del campione solo se quest'ultima è messa bene a fuoco, il che rappresenta un potenziale problema per l'analisi di inclusioni in diamanti, poiché, maggiore è la profondità dell'inclusione, più difficile sarà la sua messa a fuoco; inoltre inclusioni posizionate troppo vicino al centro del diamante rischiano di essere coperte dalla risposta Raman di quest'ultimo.



*Figura 9. Spettroscopio Raman con microscopio ottico, in dotazione al Dipartimento di Geoscienze dell'Università degli Studi di Padova.*

### 3.4 Geobarometria elastica

Lo studio delle inclusioni contenute nei diamanti e, in particolare, del loro chimismo e condizioni  $P$ - $T$  di formazione, permette di ricavare importanti informazioni riguardo alla composizione interna della Terra. Per ottenere i dati relativi alla pressione ed alla temperatura corrispondenti alla genesi delle inclusioni è possibile utilizzare due metodi: chimico e termoelastico (Nestola, 2015).

I termobarometri chimici si basano sull'equilibrio tra due specie minerali coesistenti nella stessa inclusione, ma non a contatto tra loro (es. coesistenza di inclusioni di granato ed olivina studiate da O'Neill e Wood (1979) e si basano sulla considerazione che le inclusioni vengano intrappolate dal diamante nello stesso momento o, comunque, che la crescita del diamante avvenga in condizioni ambientali pressoché costanti; un altro tipo di termobarometro chimico si basa, invece, sullo studio di singole inclusioni (es. termobarometro a clinopirosseno di Nimis e Taylor (2000)). Queste metodologie presentano un grado di incertezza nella misura che può portare ad errori importanti nella stima della profondità di formazione delle inclusioni (fino a 45 km; Nimis and Grütter, 2010).

I metodi termoelastici, invece, si basano sulle proprietà fisiche delle inclusioni e dei diamanti, permettendo di ottenere dati più precisi ed accurati, e possono essere applicati ad ogni tipo di inclusione. I metodi termoelastici permettono, sulla base delle proprietà fisiche dell'inclusione e del minerale, di stimare la pressione di formazione con maggiore precisione ed accuratezza, nonché con la possibilità di applicare questi metodi a qualsiasi tipo di inclusione.

I metodi elastici sono non distruttivi e permettono di misurare la pressione interna (chiamata anche residua), che rappresenta la pressione esercitata dal diamante sull'inclusione quando la coppia diamante inclusione si trova a

pressione e temperatura ambiente. I principali metodi utilizzati per ricavare la pressione interna sono la spettroscopia microRaman e la diffrazione a raggi X a cristallo singolo (utilizzati rispettivamente negli studi eseguiti da Anzolini et al. (2017) e Nestola (2015)).

La combinazione dei dati di pressione interna e dei parametri termoelastici propri del diamante e dell'inclusione (es. bulk modulus, thermal expansion, shear modulus) permettono di calcolare una curva nello spazio pressione e temperatura lungo la quale il volume dell'inclusione è uguale al volume della cavità dentro il diamante per un determinato valore di pressione interna; questa curva è chiamata isomeke (Shirey et al., 2013) e permette di limitare le condizioni di pressione e temperatura entro la quale il diamante e l'inclusione si sono formati.

L'assunzione del comportamento isotropico elastico omogeneo da parte dell'inclusione e del diamante sta alla base del cosiddetto "rilassamento" (relaxation, *Figura 10*), ossia l'espansione dell'inclusione con conseguente compressione dell'area del diamante attorno all'inclusione (Angel et al., 2014; 2015a; 2015b).

Durante l'esumazione del diamante, infatti, quest'ultimo subisce una variazione di volume, calcolabile mediante un'equazione di stato (EoS); a sua volta, anche l'inclusione presente avrà la tendenza ad espandersi, più del diamante stesso, ma sarà confinata al suo interno. Vi sarà, dunque, una differenza tra la pressione dell'inclusione ( $P_i^*$ , che rappresenta uno stato "virtuale" di instabilità del sistema ed è anch'essa calcolabile a partire dal volume e dalla temperatura finali del diamante e dall'equazione di stato del minerale costituente l'inclusione) e quella del diamante esumato ( $P_{H,end}$ ), che genererà uno stress radiale nella porzione di diamante adiacente all'inclusione stessa. Di conseguenza, il diamante subirà una compressione in quella zona e la pressione dell'inclusione subirà una diminuzione ( $\Delta P_{I,relax}$ ). L'espansione dell'inclusione continua fino a che lo stress radiale all'interfaccia diamante-inclusione non combacia con quello cui è sottoposto il diamante nelle porzioni

non influenzate dalla fase inclusa.

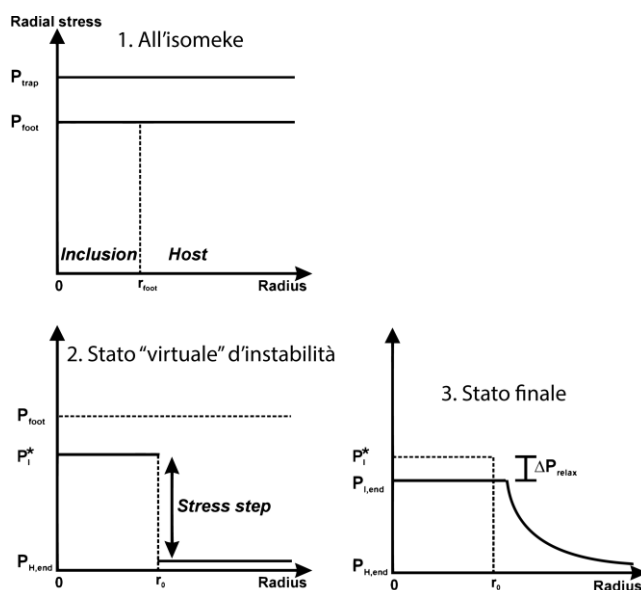


Figura 10. Diagrammi di stress radiale in un sistema ideale diamante-inclusione: (a) alle condizioni  $P_{foot}, T_{end}$  non c'è gradiente di stress tra inclusione e diamante; (b) allo stato "virtuale" di instabilità dovuto alla decompressione, si forma un gradino di pressione tra la  $P_i^*$  dell'inclusione e la  $P_{H,end}$  del diamante; (c) avviene il fenomeno del rilassamento e s'instaura un gradiente di pressione tra inclusione e diamante circostante. Modificato da Angel et al. (2014)

La pressione finale dell'inclusione ( $P_{I,end}$ ) risulta, dunque, composta da due termini (Angel et al., 2014):

$$P_{I,end} = P_i^* + \Delta P_{I,relax}$$

Per calcolo della pressione di intrappolamento dell'inclusione entro al diamante ( $P_{trap}$ ) bisogna dunque considerare la variazione di pressione dovuta al rilassamento dell'inclusione.

Consideriamo il raffreddamento del sistema diamante-inclusione lungo l'isomeke dalle condizioni di intrappolamento ( $P_{trap}, T_{trap}$ ) alla temperatura finale ( $T_{end}$ ); lo stress nell'inclusione e nel diamante è uniforme ed uguale alla pressione esterna ( $P_{foot}$ , la sigla indica che siamo al "piede" dell'isomeke), poiché il sistema si è mosso lungo l'isomeke. Il sistema, infine, subisce una variazione di pressione isoterma, arrivando alle condizioni  $P-T$  rilevabili in

laboratorio. A temperatura ambiente ( $T_{end}$ ) il corrispondente valore di pressione identificato dalla linea isomeke (*Figura 11*) risulta, dunque,  $T_{foot}$  e può essere ricavato a partire dalla pressione residua ( $P_{I,end}$ ) e dalle equazioni di stato isoterme (EoS) del diamante e dell'inclusione. Il gradiente della curva è dato da:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\beta}$$

dove  $\Delta\alpha$  rappresenta la differenza tra l'espansione termica volumetrica del diamante e dell'incluso e  $\Delta\beta$  è la differenza tra le loro compressibilità. L'andamento della isomeke nello spazio  $P$ - $T$  può essere calcolato al di fuori dei punti  $T_{room}$  e  $P_{foot}$  attraverso le equazioni di stato del diamante e dell'inclusione.

Noto un intervallo di  $T_{trap}$  per l'inclusione è, dunque, sufficiente seguire l'isomeke ottenuta per ricavare la  $P$  di intrappolamento ( $P_{trap}$ ).

Nestola et al. (2015) hanno utilizzato i metodi elastici per calcolare la pressione di intrappolamento di un'olivina inclusa in un diamante siberiano proveniente dalla kimberlite di Udachnaya (*Figura 12*). A temperatura ambiente ( $T_{room}$ ) l'olivina è sottoposta ad una pressione interna di 0.4 GPa, quindi il rapporto volume dell'olivina inclusa su volume dell'olivina "in aria" ( $V/V_0$ ) è leggermente più piccolo di 1.00. Aumentando la temperatura a 1000° C, il volume delle due fasi aumenta in modo significativo e il rapporto  $V/V_0$  di entrambi assume valori decisamente maggiori di 1.00. L'olivina, tuttavia, si espande molto più del diamante (raggiungendo un  $V/V_0$  di 1.0300 rispetto ad un  $V/V_0$  1.0075 per il diamante).

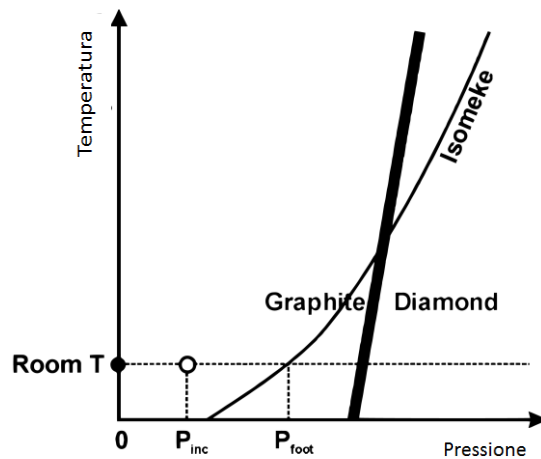


Figura 11. Il concetto di isomeke. In condizioni ambiente l'inclusione è soggetta alla pressione residua  $P_{H,end}$ , mentre il diamante è a pressione ambiente. La compressione isoterma  $T_{end}$  del diamante e dell'incluso li porta ad avere egual volume in corrispondenza del valore  $P_{foot}$ , che, assieme a  $T_{end}$  rappresenta un punto della isomeke. L'andamento dell'isomeke è calcolato a partire dai parametri termoelastici delle due fasi. Alle alte temperature l'isomeke passa attraverso il campo di stabilità del diamante e rappresenta le possibili condizioni P-T per l'intrappolamento dell'inclusione nel diamante. Modificato da Angel et al. (2015a).

Le equazioni di stato di olivina e diamante a 1000 °C si intersecano a 4.2 GPa. In questo punto, il volume dell'inclusione coincide perfettamente con quello della cavità all'interno del diamante, rappresentando quindi la pressione  $P_{foot}$  a 1000°C. Elaborando le equazioni di stato per le due fasi a differenti temperature vengono ottenuti vari punti; unendo tali punti si otterrà l'isomeke.

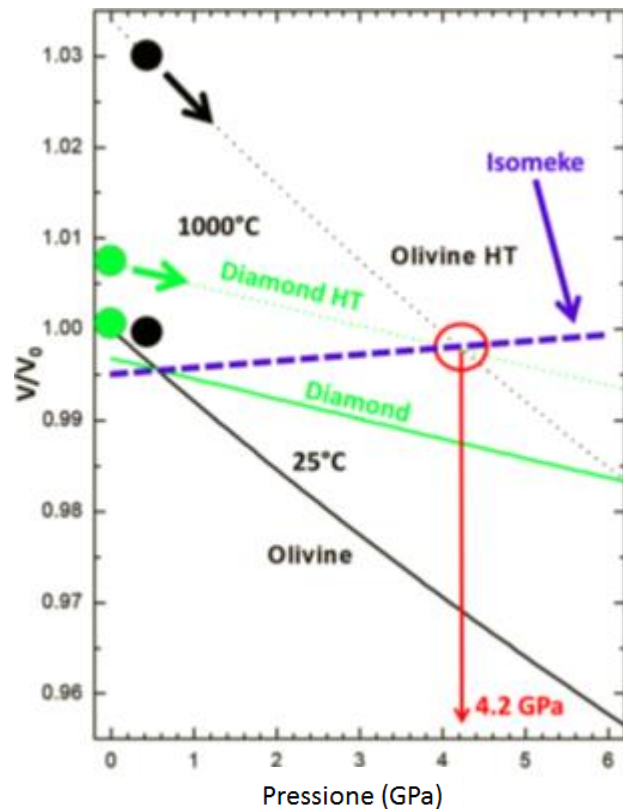


Figura 12. Costruzione del punto della curva isomeke per l'inclusione olivinicca a  $T=1000^{\circ}\text{C}$ . Le linee continue rappresentano le equazioni di stato delle due fasi, quella dell'olivina è nera, quella del diamante è verde. Il rapporto  $V/V_0$  dell'olivina a temperatura ambiente è leggermente minore di 1.00 ed è rappresentato da un punto nero. All'aumentare della temperatura il rapporto  $V/V_0$  di entrambe le fasi aumenta. A  $1000^{\circ}\text{C}$  le equazioni di stato di entrambi i minerali s'incontrano nel punto corrispondente alla coordinata di pressione 4.2 GPa; in questo punto il volume dell'inclusione è identico a quello della cavità del diamante. Tratto da Nestola et al. (2015).

### 3.5 Barometria micro-Raman in $\text{CaSiO}_3$ -walsstromite

La barometria micro-Raman rappresenta una delle tecniche non distruttive utilizzabili per calcolare la pressione di intrappolamento di un'inclusione.

Anzolini et al. 2017 hanno determinato sperimentalmente lo spostamento (shift) dei picchi Raman indotto dalla pressione in una  $\text{CaSiO}_3$ -walsstromite; il

campione è stato studiato in condizioni di stress idrostatico fino a pressioni di 7.5 GPa allo scopo di ottenere un sistema di calibrazione che rendesse possibile determinare la pressione di intrappolamento ( $P_{inc}$ ) dell'inclusione della  $CaSiO_3$ -walstromite senza rompere il diamante che la ospita. Il campione è stato sintetizzato a 2000 K e 9 GPa da Gasparik et al. (1994) ed ha lunghezza del lato maggiore di 40  $\mu m$ . L'analisi sperimentale è stata eseguita utilizzando una cella a incudine di diamante ed una miscela di metanolo: etanolo 4:1 come mezzo di trasmissione della pressione; per calibrare la pressione è stata utilizzata la banda  $R_1$  di fluorescenza del rubino (Mao et al., 1986).

L'uso di questo metodo necessita, come i metodi termoelastici, di quattro assunzioni:

- l'inclusione è sferica (Mazzuccheli et al., 2016);
- sia l'inclusione che il diamante hanno comportamento elastico isotropo ed omogeneo (Angel et al., 2014);
- al momento dell'intrappolamento l'inclusione è inserita perfettamente nella cavità del diamante;
- la deformazione che inclusione e diamante hanno subito è unicamente di tipo elastico; non può esservi deformazione fragile o plastica.

Prima di effettuare le misure in alta pressione è stato collezionato lo spettro Raman del campione in condizioni ambientali e sono stati classificati i tre picchi principali in ordine di intensità, rispettivamente a 656  $cm^{-1}$ , 977  $cm^{-1}$ , 1037  $cm^{-1}$ .

Dalle analisi Raman eseguite all'aumentare della pressione fino a 7.5 GPa sono state trovate le curve di variazione del numero d'onda dei tre picchi Raman più intensi della  $CaSiO_3$ -walstromite; in particolare per i picchi a 656  $cm^{-1}$  e 977  $cm^{-1}$  la relazione tra pressione e shift è risultata all'incirca lineare (*Figura 13*). Successivamente sono stati ricavati i coefficienti  $dv/dP$  per i vari trend, che sono risultati essere rispettivamente 3.22(5)  $cm^{-1} GPa^{-1}$ , 5.16(9)  $cm^{-1} GPa^{-1}$  e



6.5(1)  $\text{cm}^{-1} \text{GPa}^{-1}$  dal picco più intenso al meno intenso. I risultati sono stati successivamente confrontati con la modellizzazione eseguita per stimare la reale componente deviatorica dello stress (dovuta al comportamento elastico anisotropo dell'inclusione e del diamante che la contiene), che hanno dimostrato come il picco a  $977 \text{cm}^{-1}$  risenta meno di tutti di questa componente e permetta di eseguire stime di pressione di intrappolamento più accurate.

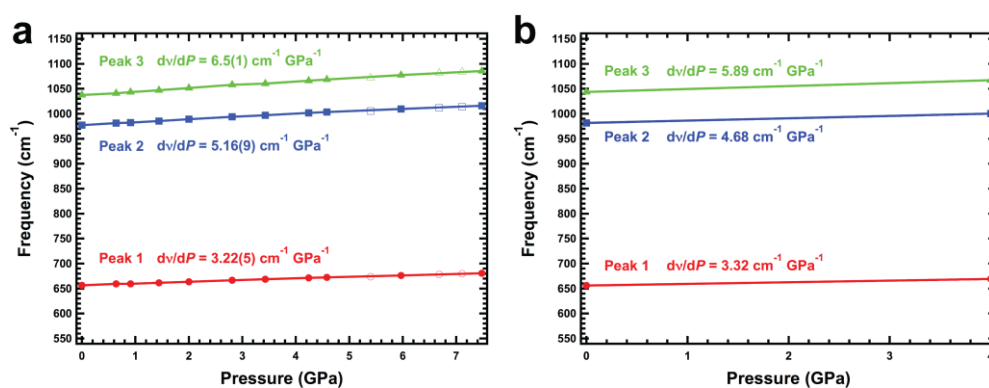


Figura 13. Shift dei principali picchi Raman della  $\text{CaSiO}_3$ -walstromite all'aumentare della pressione. Le bande Peak 1, Peak 2; Peak 3 sono rispettivamente a  $656 \text{ cm}^{-1}$ ,  $977 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1037 \text{ cm}^{-1}$ . (a) Curva ricavata dalle analisi micro-Raman eseguite in cella incudine a diamante; ogni analisi corrisponde ad un punto. (b) coefficienti  $\text{dv/dP}$  ricavati per ciascun trend. Tratto da Anzolini et al. (2017).



# **CAPITOLO 4**

## **RISULTATI E DISCUSSIONI**

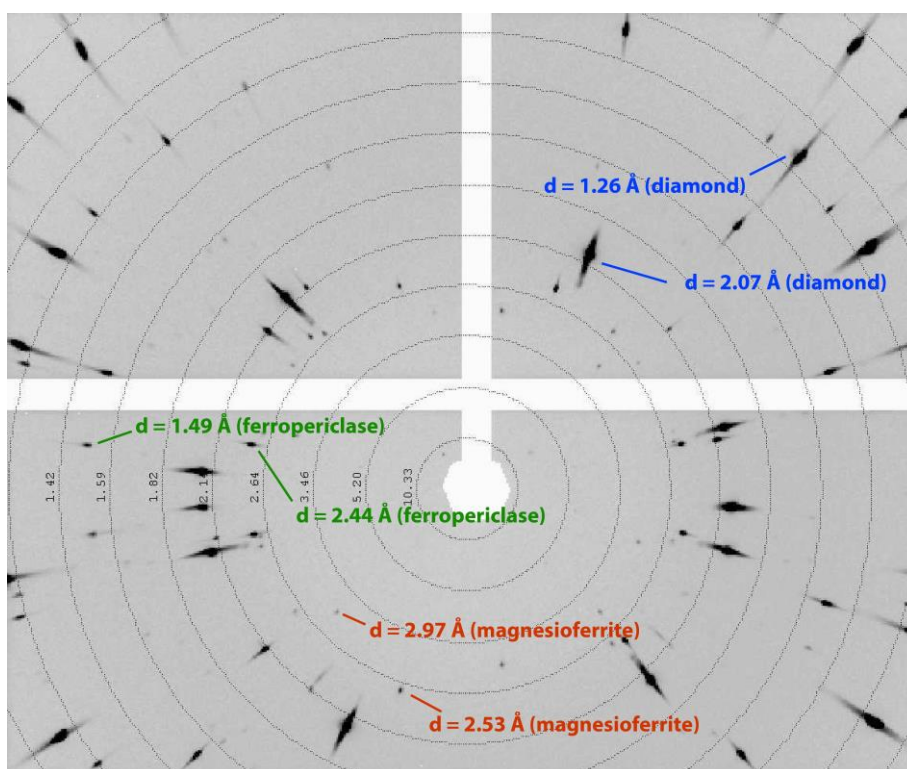
I campioni provengono tutti dall'area di Juina, in Brasile. Le analisi sono state eseguite su di un set denominato SL\_FFM e su un campione unico non appartenente a questo gruppo, il diamante AZ1. I campioni SL\_FFM sono stati indagati unicamente al Raman, mentre le inclusioni del campione AZ1 sono state studiate al SEM ed in diffrazione a raggi X.

### **4.1 Diffrazione a raggi X a cristallo singolo**

L'osservazione del campione AZ1 allo stereoscopio ha evidenziato la presenza di due inclusioni di colore scuro non a contatto tra loro. La più grande tra le due ha dimensioni di circa 160x100x40  $\mu\text{m}$  ed è stata nominata AZ1\_2; la più piccola risulta essere circa 1/10 ed è stata nominata AZ1\_1. Data la località di origine, famosa per l'elevato numero di diamanti super-profondi campionati, ed il colore caratteristico, si è ipotizzato che le inclusioni fossero di ferropericlasio.

Il campione, dopo essere stato pulito con acetone, è stato incollato ad un capillare in vetro e fissato su una testina goniometrica mediante della cera, per poi essere analizzato al diffrattometro *Supernova*, dotato di detector areale.

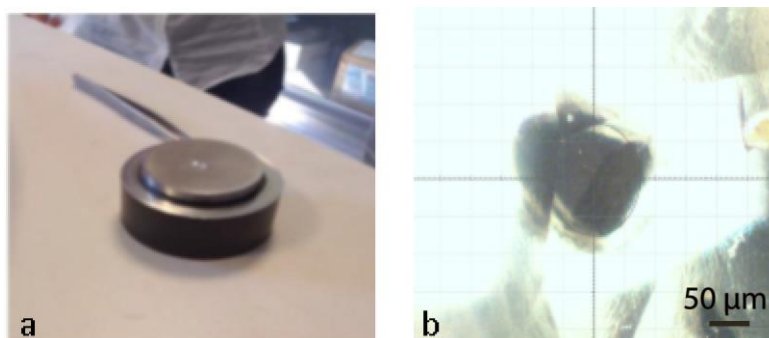
I diffrattogrammi ottenuti mediante da una prima analisi di circa 20 secondi effettuata su AZ1\_1 hanno restituito riflessi corrispondenti sia al ferropericlasio che alla magnesioferrite. Una seconda analisi, eseguita dopo una migliore centratura dell'inclusione in modo da ottenere un segnale più intenso, ha confermato la presenza di magnesioferrite (*Figura 14*). La centratura risulta essere uno degli aspetti più importanti e problematici per ottenere un risultato ottimale; la cera con la quale il campione è fissato alla testina goniometrica permette il movimento rotatorio del cristallo attorno al proprio asse impedendone lo spostamento; ciò permette di posizionarlo in modo tale da far incidere il fascio a raggi X il più possibile vicino al centro dell'inclusione analizzata.



*Figura 14. Risultati dell'analisi svolta su AZI\_2 ancora inclusa nel diamante. I riflessi del diamante risultano essere i più intensi, vi sono poi quelli del ferropericlasio e, infine, della magnesioferrite.*

Questo procedimento dovrebbe idealmente restituire un'intensità di assorbimento costante da parte del cristallo lungo l'intera scansione. La corretta elaborazione della matrice UB permette infine di ricavare accurati parametri di cella ed individuare la fase analizzata.

Le inclusioni sono state successivamente estratte tramite la rottura meccanica del diamante. Il procedimento è stato eseguito utilizzando un mortaio cilindrico metallico (*Figura 15*) avente margini alti, per evitare la dispersione di parti del campione a seguito della frantumazione.



*Figura 15. (a) Base del mortaio, sopra la quale è stato posizionato il campione da frantumare. (b) Immagine video dell'inclusione AZI\_2 ancora intrappolata nel diamante.*

Durante il riconoscimento ed il prelievo delle inclusioni allo stereoscopio AZI\_1 ha mostrato importanti proprietà magnetiche, reagendo alla vicinanza dell'ago metallico utilizzato per separarla dal resto dei frammenti.

Una raccolta di circa 16 ore eseguita sul campione AZI\_2 "in aria" ha fornito riflessi che, nonostante l'elevato grado di indicizzazione (circa del 91%) non hanno permesso al software integrato nel diffrattometro di risolvere la struttura per il ferropericlasio. Si è dunque provato ad utilizzare i parametri di cella trovati al cristallo singolo per risolvere la struttura del campione utilizzando un

altro software, WINGX, creato da Louis J. Farrugia e le cui funzioni, oltre alla risoluzione della struttura, ne permettono anche il raffinamento (Farruja, 2012).

Tuttavia, il software richiede la composizione chimica, almeno approssimativa, del campione analizzato e, con la formula ideale da noi inserita, non ha restituito risultati attendibili.

La presenza nel campione AZ1\_2 di riflessi meno intensi rispetto ai principali, ossia quelli caratteristici del ferropiclasio è stata attribuita alla possibile presenza di una sovrastruttura, dovuta alla crescita epitassiale di un'altra fase dentro alla medesima inclusione; l'ipotetica relazione epitassiale potrebbe coinvolgere la magnesioferrite.

Non è stato possibile isolare i riflessi più intensi, appartenenti alla struttura principale, da quelli attribuiti alla sovrastruttura.

Le analisi del campione AZ1\_2 incluso hanno fornito lato di  $4.256(8) \text{ \AA}$  e volume pari a  $77.1(2) \text{ \AA}^3$ , mentre la raccolta "in aria" ha restituito lato di cella pari a  $4.2689(3) \text{ \AA}$  e volume di  $77.795(9) \text{ \AA}^3$ . Tali dati sono stati successivamente sfruttati per eseguire il calcolo della pressione di intrappolamento dell'inclusione.

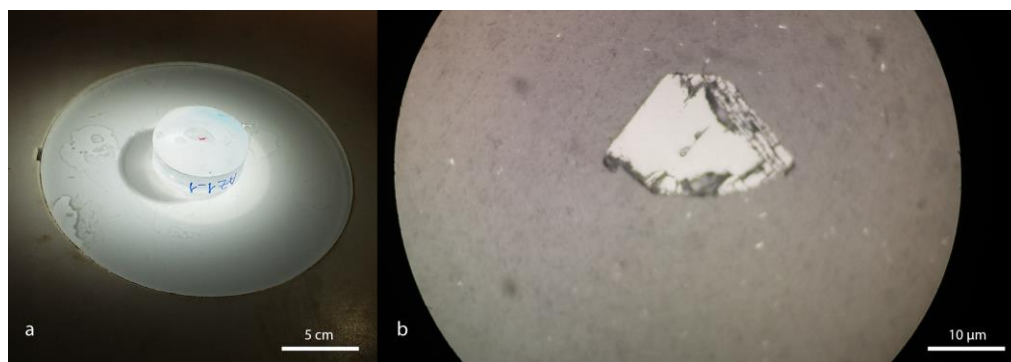
La raccolta eseguita sul campione AZ1\_1 "in aria" ha restituito riflessi simili a quelli dati da AZ1\_2.

## 4.2 Lucidatura

Dopo l'analisi al cristallo singolo, per ciascuna delle inclusioni estratte dal campione AZ1 è stata fatta una pastiglia. I cristalli sono stati posizionati sopra a del nastro biadesivo attaccato ad un supporto in vetro e centrati alla base di due cilindri in plastica, entro i quali è stata versata la

miscela che ha formato la pastiglia. La miscela è stata creata utilizzando una resina epossidica bicomponente denominata Araldite 20-20, che è stata mescolata ad un composto indurente utilizzando un rapporto 10:3. A 60 g di resina sono stati, dunque, aggiunti 18 g di indurente e, dopo un primo mescolamento meccanico, il tutto è stato inserito in una pompa a vuoto per eliminare possibili bolle d'aria. Il composto finale è stato versato entro le due forme cilindriche, osservato al microscopio per constatare l'assenza di bolle e messo in forno a 40 °C per circa 12 ore.

La lucidatura delle pastiglie è stata eseguita con lo scopo di ottenere una sezione del cristallo vicina al centro del campione, in modo tale da poter indagare una superficie relativamente molto ampia (*Figura 16*).



*Figura 16. (a) pastiglia contenente il campione AZI\_1 (il punto nero al centro); si può notare la presenza di un'ombra vicino al cristallo, dovuta alla formazione di una bolla d'aria durante la fase di preparazione della pastiglia. (b) la superficie lucidata del campione AZI\_1; i margini presentano fratture concordi con la sfaldatura createsi durante il processo.*

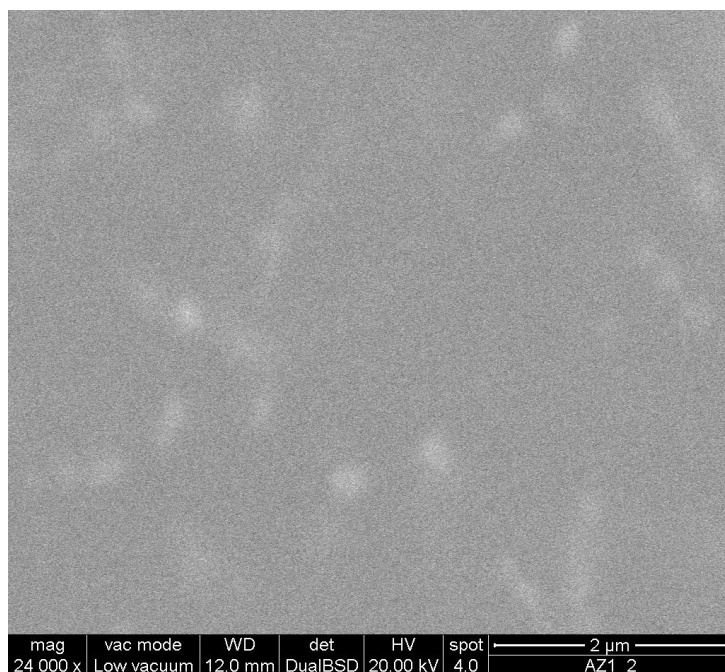
Durante questa operazione si è riscontrata la presenza di una conca nella pastiglia contenente il campione AZI\_1, dovuta ad una bolla d'aria all'interfaccia tra nastro adesivo e composto indurente, che fortunatamente non ha compromesso la lucidatura del cristallo. Un primo spianamento è stato eseguito mediante l'uso di carburo di silicio (SiC) a varie granulometrie, diluito in acqua. I campioni sono stati sfregati su di un supporto cosparso da questa miscela, prima utilizzando SiC a 800 mesh (= n° di fori nel setaccio/in<sup>2</sup>), poi a 1200 mesh. Il secondo passaggio della lucidatura è stato eseguito dopo una pulizia dei campioni dai residui della spianatura precedente, avvenuta utilizzando gli ultrasuoni in acqua. L'uso di un panno di seta

cosparso di polvere diamantata con granulometria di 6  $\mu\text{m}$  e la conseguente lucidatura tramite syton (una sospensione in silice colloidale con granulometria di 0.04  $\mu\text{m}$ ) hanno permesso di ottenere la massima superficie analizzabile per entrambi i campioni.

La lucidatura ha permesso di osservare al microscopio ottico delle variazioni cromatiche “a macchia di leopardo” sulla superficie del campione AZ1\_2; dei punti più chiari emergevano dalla matrice del cristallo; sulla base dei risultati ottenuti al cristallo singolo, si è pensato potessero essere tracce di essoluzione tra ferropericlasio e magnesioferrite. Entrambi i campioni sono stati, in un secondo momento, grafitizzati.

### 4.3 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

Le foto scattate al SEM dei campioni AZ1\_1 ed AZ1\_2 hanno evidenziato sulla superficie di entrambi i cristalli la presenza di punti cromaticamente più chiari rispetto alla matrice di fondo (*Figura 17*).



*Figura 17. Immagine di AZ1\_2 in elettroni retrodiffusi, che evidenzia la presenza di punti grigio chiaro entro una matrice scura. Le dimensioni di ciascun punto sono circa 0.5  $\mu\text{m}$ .*



Tali aree sono, tuttavia, risultate molto più piccole rispetto quanto visto al microscopio ottico.

Le immagini in elettroni retrodiffusi si basano sulla differenza di peso molecolare; una porzione del campione costituita da un composto più pesante risulterà, dunque, più chiara rispetto all'area circostante. Purtroppo la metodologia presenta un problema, dovuto al fatto che, se la somma dei pesi molecolari degli elementi che formano due composti differenti è la stessa (cioè, la densità elettronica dei due è uguale), questi avranno la stessa tonalità nell'immagine, dunque non saranno distinguibili. Ciò si traduce in una maggiore difficoltà nel vedere i contrasti di fase, quindi le essoluzioni di composti aventi simile densità elettronica, come ferropericlasio e magnesioferrite.

Il SEM in dotazione al CEASC può effettuare solo analisi chimiche semiquantitative, poiché non è dotato di una curva di taratura fatta con appositi standard per ciascun elemento, bensì utilizza parametri sperimentali.

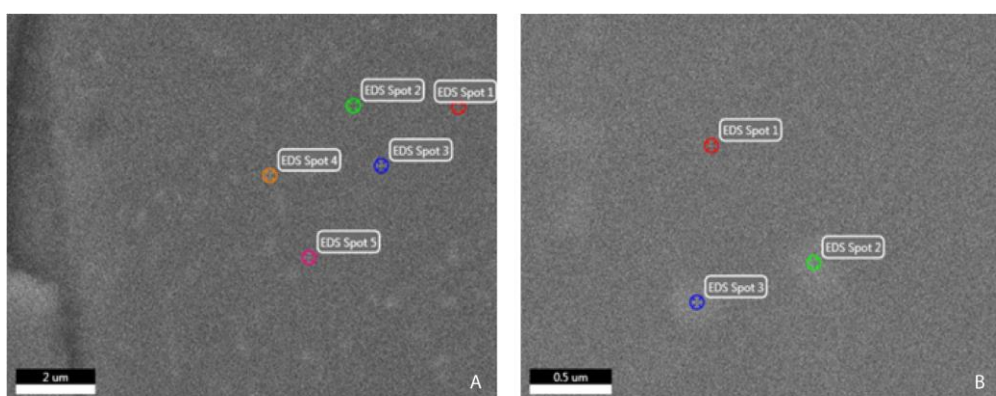


Figura 18. punti-analisi analizzati dal detectore EDS al centro dei campioni AZI\_1 (A) e AZI\_2 (B).

I punti-analisi EDS del campione AZI\_1 (Figura 18) sono stati scelti al centro del cristallo, due entro la matrice e tre nei punti più chiari. I risultati sono stati poi filtrati per il carbonio ed il sodio; la presenza del carbonio è dovuto alla grafitizzazione delle pastiglie, mentre la presenza del sodio nello spettro è dovuta alla necessità di settare meglio lo strumento per quell'elemento.

I valori ottenuti hanno evidenziato una deviazione massimo in FeO del 3.98% in peso, tra la chimica analizzata nel punto-analisi 1, avente la composizione minima in FeO e quella del punto-analisi 3, avente massima composizione in FeO ().

Anche i punti-analisi EDS di AZ1\_2 (*Figura 18*) sono stati scelti al centro del cristallo, uno entro la matrice e due in corrispondenza dei punti più chiari. Le analisi hanno fornito una variazione massima del contenuto in FeO pari al 4.9% in peso tra il punto-analisi 1 (con FeO minimo) ed il punto-analisi 3 (con FeO massimo).

Le deviazioni del contenuto in FeO tra i vari punti delle inclusioni si traducono in differenti composizioni chimiche dentro ai cristalli di ferropericlasio; in particolare, il campione AZ1\_1 presenta le seguenti composizioni:

- $Mg_{0.54}Fe_{0.46}O$  nel punto-analisi 1;
- $Mg_{0.52}Fe_{0.48}O$  nel punto-analisi 3;

mentre per AZ1\_2 abbiamo:

- $Mg_{0.54}Fe_{0.46}O$  nel punto-analisi 1;
- $Mg_{0.50}Fe_{0.50}O$  nel punto-analisi 3;

dunque ambedue i cristalli hanno una chimica non omogenea.

Le analisi chimiche al SEM sono state complicate dalla dimensione delle strutture da indagare; il fascio a raggi X, infatti, può deviare leggermente dal punto-analisi a causa di un sovraccarico o di un surriscaldamento. Ciò ha comportato il rischio di ottenere una chimica “mediata” tra l’interno e l’esterno delle porzioni chiare che si è cercato di analizzare entro ai cristalli di ferropericlasio.

## 4.4 Fotografie dei campioni SL\_FFM

Prima di effettuare le analisi Raman, i campioni SL\_FFM sono stati fotografati al microscopio ottico con una particolare tecnica che ha permesso di mettere a fuoco tutti i cristalli anche a diverse profondità. Ogni cristallo è stato posizionato sopra un piatto di plexiglass ed è stato fotografato mediante una macchina montata su di un microscopio ottico tramite un anello filettato universale ed una lampada alogena per la luce riflessa, sono state effettuate circa un centinaio di foto per ogni campione. Le immagini sono state raccolte ad esposizione costante, sfruttando sia la luce trasmessa che quella riflessa del microscopio, abbinate ad una lampada alogena esterna (*Figura 19*). Per ogni campione sono state raccolte circa un centinaio di foto a differenti messe a fuoco e con tempi di scatto di 1/60 di secondo; in particolare sono state messe a fuoco le porzioni via via più distanti dall'obiettivo del microscopio. Le immagini ottenute sono state infine montate utilizzando il software Helicon Focus, di proprietà della *Helicon Soft*, che ha unito le porzioni a fuoco di ciascun fotogramma, creando un'immagine finale unica totalmente nitida

(le immagini ottenute sono visibili nei report dell'Appendice A).

L'analisi delle foto, combinata con lo studio allo stereoscopio dei singoli diamanti ci ha permesso di determinare il numero e la posizione di una parte delle inclusioni da analizzare.



*Figura 19. Strumentazione utilizzata per eseguire le foto dei campioni: (A) macchina fotografica; (B) microscopio con lampade sia per luce trasmessa che riflessa; (C) lampada alogena esterna a doppia sorgente di luce.*

## **4.5 Spettroscopia vibrazionale Raman**

Quasi un centinaio di spettri sono stati raccolti al micro-Raman; tra tutti, quelli ritenuti significativi sono stati riportati in Appendice A. La raccolta è stata ostacolata da alcuni fattori:

- Spike: ossia picchi anomali e momentanei a ridotta ampiezza, ma elevata intensità; solitamente è sufficiente eseguire un campionamento Raman in più raccolte consecutive per rimuoverli.
- Fluorescenza: si può provare a rimuoverla mediante la funzione “photobleach” integrata nel software OMNIC, che gestisce il Raman.

- Difficoltà di messa a fuoco: dovuta alla profondità delle inclusioni entro al diamante; essendo il micro-Raman uno strumento altamente confocale, questo passaggio risulta particolarmente importante.
- Rumore: essendo incluse, le fasi indagate hanno spesso mostrato picchi poco evidenti, a causa dell'interazione del fascio con il diamante e della sua conseguente diminuzione d'intensità. Il problema può essere risolto almeno parzialmente effettuando raccolte multiple in intervalli di tempo lunghi.

Ciò nonostante, le analisi hanno permesso di identificare gli spettri Raman di fasi frequenti in diamanti sub-litosferici e quelli di inclusioni considerate stabili a profondità inferiori.

L'interpretazione delle analisi è avvenuta mediante l'uso del software OMNIC, della *Thermo Fisher*, contenente al suo interno il database di spettri Raman raccolti nell'ambito del progetto RRUFF; sono, inoltre, stati creati una libreria interna (ossia un database) al software stesso, sfruttando le precedenti analisi eseguite su inclusioni in diamanti provenienti anch'essi dalla regione di Juina, ed un ulteriore database interno mediante l'uso del programma FileMaker Pro, sviluppato dalla *FileMaker Inc.* sono inoltre state utilizzate alcune risorse online, tra cui il database "Handbook of Minerals Raman Spectra" del ENS de Lyon, nonché alcune pubblicazioni.

La libreria interna ad OMNIC (*Figura 20*) è stata creata con lo scopo di risolvere il problema del riconoscimento degli spettri Raman di fasi incluse nei diamanti; infatti, tali spettri:

- presentano con maggiore evidenza la risposta Raman data dal diamante, mentre le fasi incluse restituiscono picchi molto meno intensi e visibili;
- mostrano spesso un rumore di fondo che rende al software difficile il riconoscimento dei picchi;

- rappresentano alcune fasi poco presenti in altri database, poiché abbastanza rare;
- possono avere i picchi lievemente spostati verso numeri d'onda differenti, a causa della pressione interna cui sono sottoposte le inclusioni.

Se implementata, dunque, questa libreria potrebbe contribuire ad un più veloce riconoscimento delle fasi incluse nei diamanti; il software OMNIC infatti sarebbe in grado di comparare tra loro gli spettri delle inclusioni anziché di campioni “in aria” e, tanti più spettri saranno contenuti nel database, tanto più accurato e veloce sarà, potenzialmente, il risultato.

Il database creato con il software Filemaker Pro ( *Figura 21*) presenta alcune analogie con quello del ENS de Lyon e cerca di attenuare il problema delle fasi contenute nelle inclusioni e raramente inserite nei database, mediante l'inserimento da parte dell'operatore degli spettri Raman non contenuti in altri database. Il software dà la possibilità di eseguire una ricerca veloce tramite la conoscenza anche solo parziale delle bande Raman cui si vuole associare una fase; questa ricerca può essere effettuata con un certo grado di errore (solitamente alla prima cifra decimale), permettendo, dunque, al programma di cercare anche spettri non perfettamente corrispondenti a quello indagato, in modo tale da ridurre lo svantaggio dello spostamento delle bande Raman in alcune inclusioni. Il database permette, inoltre, di fare ricerche anche sulla base della chimica che si vorrebbe identificare nello spettro Raman indagato. Naturalmente anche questa libreria necessita di essere integrata per funzionare al meglio.

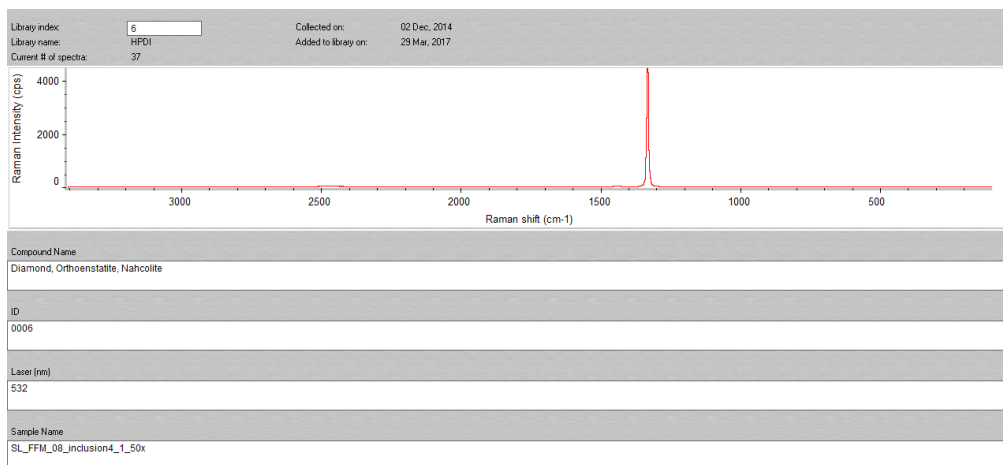


Figura 20. Esempio di spettro Raman inserito nella libreria interna al software OMNIC: sono stati inseriti ID, chimica del composto, condizioni laser di campionamento, nome del campione che ha restituito quello spettro e località di provenienza.

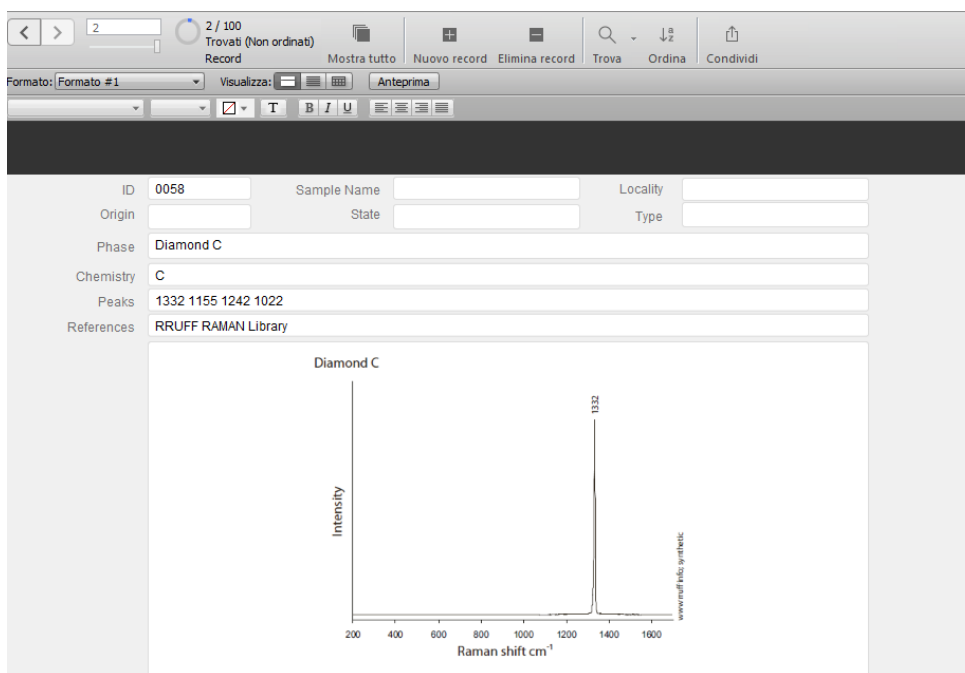


Figura 21. Esempio di spettro Raman inserito nel database creato in FileMaker Pro. La ricerca dello spettro d'interesse può essere eseguita sfruttando qualsiasi campo contenente informazioni utili (ID, nome del campione, nome della fase, chimica, picchi, pubblicazione/database di origine ecc.)

L'interpretazione delle analisi ha restituito i seguenti risultati: lo spettro dell'enstatite è stato raccolto nei campioni SL\_FFM\_01 e SL\_FFM\_05; in quest'ultimo, varie inclusioni sono state associate all'enstatite, tra le quali una con enstatite ed olivina (inclusione 7) ed una con magnesite associata ad enstatite (inclusione 1). Lo spettro dell'olivina è stato raccolto anche nelle inclusioni 6 ed 8 del campione SL\_FFM\_05, nelle inclusioni 2, 3 e 4 del campione SL\_FFM\_11, nonché 1 e 2 del diamante SL\_FFM\_16.

Le analisi hanno evidenziato la presenza di diopside nelle inclusioni 1 e 2 del campione SL\_FFM\_02; la medesima fase è stata rilevata entro le inclusioni 1 e 2 del diamante SL\_FFM\_14.

Gli spettri dell'inclusione 1 del campione SL\_FFM\_04 e dell'incluso 1 in SL\_FFM\_11, nonché delle inclusioni 2, 4, 7, 8, 9, 12 e 13 corrispondevano a  $\text{CaSiO}_3$ -walstromite; tra queste, le inclusioni 4 e 8 contenevano anche larnite. Quest'ultima fase è stata trovata anche singolarmente (SL\_FFM\_12, inclusione 1).

Sono state, inoltre, eseguite due mappe Raman nell'inclusione 1 del diamante SL\_FFM\_05 allo scopo di identificare lo spettro della ringwoodite trovato da Krebs (2012); la stessa autrice, tuttavia, non è stata in grado di replicare la misura in una raccolta consecutiva alla prima; i risultati delle nostre mappe parrebbero confermare l'assenza del minerale nell'inclusione indagata.

Sono anche stati raccolti gli spettri Raman di tre fasi non identificate.

Nei campioni SL\_FFM\_11, 13 e 16, Krebs (2012) individua anche una fase che ritiene essere ferropericlasio.



1	2	4	5	11	12	13	14	15	16
en	di	wal	en	wal	wal	fper	di	n.i.	ol
	di		en	ol	wal		di		ol
			en	ol	wal				fper
			ol	ol	wal				
			ol+en	fper	wal				
			ol		wal+lar				
			en		wal+lar				
			mgs+en		lar				
			mgs		n.i.				
			n.i.		n.i.				

Tabella 1. Tabella riassuntiva delle principali inclusioni trovate. I numeri nella prima riga indicano il numero del campione SL\_FFM; sotto ogni numero sono riportate le fasi incluse in quel diamante. en = enstatite; di = diopside; mgs = magnesite; wal = CaSiO<sub>3</sub>-walstromite; lar = larnite; fper = ferropericlasio; n.i. = fase non identificata. Le fasi in azzurro sono state identificate da Krebs (2012).

## 4.6 Applicazione della geobarometria elastica

Dopo avere ottenuto i volumi di cella del campione AZ1\_2 ancora incluso nel diamante e dopo la sua estrazione è stato effettuato il calcolo dell'isomeke, ossia della curva nello spazio  $P$ - $T$  che definisce le possibili condizioni alle quali il diamante ha intrappolato l'inclusione. Per costruirla si parte dal dato di pressione residua dell'inclusione stessa, ottenuto mediante l'uso dell'applicazione EosFit Calc, integrata nel GUI del software EosFit7c (Angel et al., 2014). La pressione residua del campione è stata calcolata mediante

l'uso di un'equazione di stato Birch-Murnaghan di terzo ordine, elaborata da Angel et al. (2017) a partire dai dati di  $P$ - $V$ - $T$  raccolti da Mao et al. (2011); tale equazione permette di legare le variazioni di volume di un corpo alla pressione. A partire dal volume di cella del campione ancora incluso ( $V = 77.1(2) \text{ \AA}^3$ ) ed "in aria" ( $V_0 = 77.795(9) \text{ \AA}^3$ ) è stata ricavata una pressione interna pari a 1.48 GPa (Figura 22).

The screenshot shows the EosFit Calc software interface. The 'EoS' section is set to 'Birch-Murnaghan' with an order of 3. Parameters include  $V_0 = 77.7960$ ,  $K = 4.0736$ ,  $K_0 = 161.6933$ , and  $K'' = -0.0245$ . The 'Thermal' section is set to 'Berman' with  $T(\text{ref}) = 300.0$ . The 'Calculations' section shows a temperature of 300.0 K, a pressure of 1.480 GPa, and a volume of 77.1  $\text{\AA}^3$ . The volume ratio  $V/V_0$  is 0.99105. The calculated internal pressure is 1.480 GPa. The interface also includes a logo for EosFit Calc and contact information for RJ Angel & J Gonzalez-Platas.

Figura 22. Pressione interna dell'inclusione ricavata tramite l'applicazione di una Birch-Murnaghan del terzo ordine. Il rapporto  $V/V_0$  calcolato è 0.99; la pressione interna è pari a 1.48 GPa.

Il dato ottenuto è stato successivamente utilizzato per ottenere le pressioni di intrappolamento dell'incluso in ferropericlasio. Anche questa seconda parte di calcoli è stata effettuata con EosFit7c, sfruttando l'equazione di stato del ferropericlasio già descritta sopra e l'equazione  $P$ - $V$ - $T$  di stato del diamante, ricavata da Angel et al. (2014), contenete i parametri termoelastici di quest'ultimo.

Il calcolo è stato eseguito considerando intervalli termici di 50 K compresi tra 1273-1773 K (1000-1500 °C) ed il software ha restituito una pressione di

intrappolamento dell'inclusione AZ1\_2 di ferropericlasio tra 9.87 GPa ed 12.33 GPa (Tabella 1).

## 4.7 Applicazione della geobarometria Raman

Il calcolo della pressione di intrappolamento della  $\text{CaSiO}_3$ -walstromite si basa sullo spostamento del picco Raman corrispondente a  $977 \text{ cm}^{-1}$  a temperatura ambiente. Correlando questo spostamento al dato fornito da Anzolini et al. (2017), pari a  $5.16(9) \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$  è stato possibile ottenere la pressione interna della  $\text{CaSiO}_3$ -walstromite contenuta nell'inclusione 2 del diamante SL\_FFM\_12; che è risultata pari a 3.49 GPa. I dati ottenuti sono stati elaborati nuovamente con il programma EosFit7c, sfruttando l'equazione di stato del diamante (Angel et al., 2014) e quella della  $\text{CaSiO}_3$ -walstromite determinata da Anzolini et al. (2016a).

I risultati ottenuti mediante il calcolo delle isomeke danno una profondità di intrappolamento compresa tra 6.68 GPa e 7.42 GPa (Tabella 2).

<i>Temperatura (K)</i>	<i>Ferropericlasio</i>	<i>CaSiO<sub>3</sub>-walstromite</i>
1273	9.868	6.675
1323	10.138	6.752
1373	10.403	6.828
1423	10.663	6.903
1473	10.917	6.978
1523	11.166	7.053
1573	11.409	7.127
1623	11.648	7.201
1673	11.880	7.274
1723	12.108	7.347
1773	12.331	7.420

*Tabella 2. Valori di pressione d'intrappolamento stimati mediante il calcolo delle isomeke con il software EosFit7c per le inclusioni di ferropericlasio (AZ1\_2), CaSiO<sub>3</sub>-walstromite (inclusione 2 del diamante SL\_FFM\_12).*

# CAPITOLO 5

## CONCLUSIONI

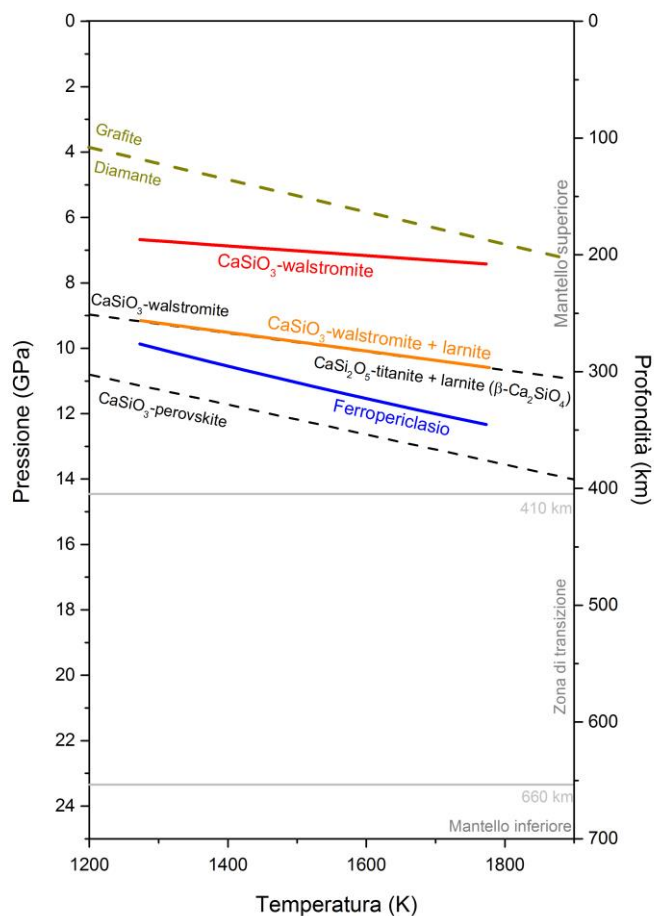
Le analisi effettuate nell'ambito di questo lavoro di tesi hanno permesso di determinare gli intervalli di pressione di intrappolamento di inclusioni in diamanti considerati super-profondi.

I risultati della diffrazione a cristallo singolo mostrano la presenza di magnesioferrite essolta nei campioni di ferropericlasio AZ1\_1 e AZ1\_2; le analisi chimiche fatte al SEM mostrano come questi cristalli abbiano un maggiore contenuto in Fe rispetto alla matrice di fondo che costituisce il ferropericlasio.

Ciò che distingue queste essoluzioni da quanto già osservato in altri studi sono le dimensioni dei cristalli. Palot et al. (2016) hanno analizzato al TEM un'inclusione di ferropericlasio in un diamante di Juina (Brasile) osservando essoluzioni ottaedriche in magnesioferrite di grandezza nanometrica, quindi nettamente più piccole rispetto a quelle da noi trovate (aventi dimensioni micrometriche). Anche le essoluzioni di magnesioferrite indagate da Kaminsky et al. (2015) e Wirth et al. (2014) erano di dimensioni nanometriche.

L'inclusione di ferropericlasio possiede valori di pressione minima di formazione compresi tra 9.87 GPa e 12.33 GPa, mentre per la CaSiO<sub>3</sub>-walsstromite i valori sono minori, tra 6.68 GPa e 7.42 GPa. Questi dati sono

stati inseriti in un grafico T-P-profondità ( *Figura 23*), che ci ha permesso di mettere in evidenza l'origine sublitosferica dei diamanti analizzati.



*Figura 23. grafico delle isomeche che rappresentano la minima pressione di formazione dell'inclusione di ferropericlasio (blu) e  $\text{CaSiO}_3$ -walstromite (rossa), calcolati per un intervallo di temperatura compreso tra 1273-1773 K. La linea arancione rappresenta i valori di pressione ai quali è possibile avere l'associazione  $\text{CaSiO}_3$ -walstromite+larnite, ricavati da Gasparik et al. 1994. Il limite grafite-diamante è segnato in verde (Day, 2012).*

Confrontando i risultati ottenuti, con il diagramma di fase della magnesioferrite (*Figura 24*) elaborato da Thiele et al. (2017) si può notare una certa corrispondenza tra i valori pressione di formazione ottenuti per il ferropericlasio ed il limite di stabilità della magnesioferrite (linea verde in

Figura 24), che si trova quasi in corrispondenza dei limiti di pressione del mantello superiore. In altre parole, l'essoluzione di magnesioferrite nel ferropericlasio non può avvenire

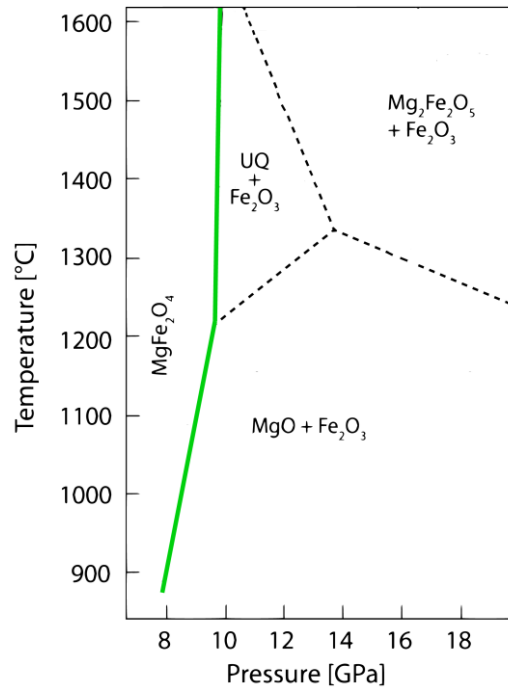


Figura 24. Diagramma di fase della magnesioferrite tra 8-18 GPa. Modificato da Thiele et al. (2017). La spezzata verde rappresenta il limite di stabilità della magnesioferrite, che segue quasi il limite del mantello superiore.

alle condizioni di pressione e temperatura del mantello inferiore. Ciò significa che la presenza di ferropericlasio incluso in un diamante non fornisce da sola alcuna garanzia riguardo la possibilità che il diamante contenente l'inclusione sia stato generato nel mantello inferiore, però è un indicatore di condizioni sublitosferiche (Brey et al., 2004). In altre parole, abbiamo la certezza geobarometrica che il diamante AZ1 che conteneva l'inclusione sia super-profondo.

Simili conclusioni si possono trarre per l'inclusione di CaSiO<sub>3</sub>-walstromite e quella di CaSiO<sub>3</sub>-walstromite + larnite; dunque anche queste inclusioni attestano l'origine sublitosferica dei diamanti studiati. Poiché la transizione retrograda della CaSi-perovskite in CaSiO<sub>3</sub>-walstromite non è ancora stata provata, non ci è possibile fare alcuna ipotesi riguardo la possibilità che queste

inclusioni si siano formate nel mantello inferiore. Attualmente l'unico minerale che risulta essere un indicatore di origine mantellica inferiore, anche quando non è associato ad altre inclusioni, è la ringwoodite.

I risultati sopra descritti, tuttavia, stridono apparentemente con l'identificazione degli spettri Raman di olivina, enstatite e diopside eseguita su inclusioni appartenenti al medesimo gruppo di diamanti. Queste fasi parrebbero, infatti, più comuni nei diamanti litosferici piuttosto che in quelli super-profondi.

Sono qui descritte due principali ipotesi per spiegare la coesistenza di inclusioni considerate dominanti a differenti profondità del mantello nei diamanti studiati in questo lavoro di tesi e classificati come super-profondi. Entrambe fanno riferimento alla risalita di un diapiro generatosi all'incirca all'interfaccia tra zona di transizione e mantello inferiore, che potrebbe andare ad adagiarsi sotto la litosfera cratonica, permettendo alle kimberliti di prendere in carico il materiale assimilato nel corso della risalita (Thomson, 2017). Secondo queste ipotesi, il diamante si formerebbe durante l'ascesa del diapiro ed interagirebbe con le fasi inglobate da quest'ultimo; inoltre, data la ridotta velocità di risalita, lo sviluppo del diamante dentro al diapiro sarebbe sottoposto a continui processi di riassorbimento e ricrescita.

L'ipotesi da noi definita come "modello del mantello superiore", attribuisce al diamante bassi valori di deformazione plastica durante la risalita del diapiro che lo contiene. Ciò significherebbe che il diamante può intrappolare differenti fasi durante la risalita, impedendo alle inclusioni formatesi a maggiori profondità di subire trasformazione retrograda.

Il "modello del mantello inferiore", invece, ipotizza che la deformazione plastica del diamante sia talmente elevata da permettere la trasformazione retrograda delle inclusioni formatesi a maggiori profondità. Di conseguenza, una originaria inclusione bridgmanitica diverrebbe enstatite, una ringwoodite muterebbe in olivina e cristalli di  $\text{CaSiO}_3$ -walstromite e larnite deriverebbero da una possibile trasformazione della CaSi-perovskite.



Sappiamo che il diamante è sottoposto a deformazione plastica (vedi Howell et al., 2012 e relative referenze), ma non conosciamo l'entità di questa deformazione al variare delle condizioni di pressione e temperatura. Anzolini et al. (2016) stimano che, per trasformare una CaSi-Perovskite in CaSiO<sub>3</sub>-walstromite serve una variazione di volume del diamante di circa il 30%; ad oggi, tuttavia, non sappiamo se il diamante subisca deformazioni di questa entità e, dunque, se sia in grado di favorire le trasformazioni retrograde di tutte le inclusioni che contiene.



## Riferimenti bibliografici

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, Frankfurt, Germany. Extended Abstract, (9IKC-A) 00004.

Angel, R. J., Alvaro, M., Nestola, F., & Mazzucchelli, M. L. (2015a). Diamond thermoelastic properties and implications for determining the pressure of formation of diamond-inclusion systems. *Russian Geology and Geophysics*, 56(1-2), 211-220.

Angel, R. J., Nimis, P., Mazzucchelli, M. L., Alvaro, M., & Nestola, F. (2015b). How large are departures from lithostatic pressure? constraints from host-inclusion elasticity. *Journal of Metamorphic Geology*, 33(8), 801-813.

Angel, R. J., Mazzucchelli, M. L., Alvaro, M., Nimis, P., & Nestola, F. (2014). No title. *Geobarometry from Host-Inclusion Systems: The Role of Elastic Relaxation*,

Anzolini Chiara, (2017). Depth of formation of super-deep diamonds: Raman barometry of CaSiO<sub>3</sub>-walsstromite inclusions &nbsp; American Mineralogist Submitted.

Anzolini, C., Angel, R. J., Merlini, M., Derzsi, M., Tokr, K., Milani, S., . . . Harris, J. W. (2016a). Depth of formation of CaSiO<sub>3</sub>-walsstromite included in super-deep diamonds. *Lithos*, 265, 138-147.

Anzolini, C., Drewitt, J., Lord, O. T., Walter, M. J., & Nestola, F. (2016b). New stability field of jeffbenite (ex-" TAPP"): Possibility of super-deep origin. AGU Fall Meeting Abstracts,

Ballhaus, C. (1995). Is the upper mantle metal-saturated? *Earth and Planetary Science Letters*, 132(1-4), 75-86.

Bobrov, A. V., Litvin, Y. A., Bindi, L., & Dymshits, A. M. (2008). Phase relations and formation of sodium-rich majoritic garnet in the system  $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ – $Na_2MgSi_5O_{12}$  at 7.0 and 8.5 GPa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 156(2), 243-257.

Brenker, F. E., Vincze, L., Vekemans, B., Nasdala, L., Stachel, T., Vollmer, C., . . . Joswig, W. (2005). Detection of a ca-rich lithology in the earth's deep (> 300 km) convecting mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 236(3), 579-587.

Brenker, F. E., Vollmer, C., Vincze, L., Vekemans, B., Szymanski, A., Janssens, K., . . . Kaminsky, F. (2007). Carbonates from the lower part of transition zone or even the lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 260(1), 1-9.

Brey, G. P., Bulatov, V., Gurnis, A., Harris, J. W., & Stachel, T. (2004). Ferropericlasite—a lower mantle phase in the upper mantle. *Lithos*, 77(1), 655-663.

Bulanova, G. P. (1995). The formation of diamond. *Journal of Geochemical Exploration*, 53(1-3), 1-23.

Bulanova, G. P., Walter, M. J., Smith, C. B., Kohn, S. C., Armstrong, L. S., 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(4), 489-510.

Burnham, A. D., Bulanova, G. P., Smith, C. B., Whitehead, S. C., Kohn, S. C., Gobbo, L., & Walter, M. J. (2016). Diamonds from the machado river alluvial deposit, rondonia, brazil, derived from both lithospheric and sublithospheric mantle. *Lithos*, 265, 199-213.

Clifford, T. N. (1966). Tectono-metallogenic units and metallogenic provinces of africa. *Earth and Planetary Science Letters*, 1(6), 421-434.

D G Pearson, F E Brenker, F Nestola, J McNeill, L Nasdala, M T Hutchison, . . . L Vincze. (2014). Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond. *Nature*, 507(7491), 221-224. doi:10.1038/nature13080

Day, H. W. (2012). A revised diamond-graphite transition curve. *American Mineralogist*, 97(1), 52-62.

De Vries, D. W., Drury, M. R., De Winter, D., Bulanova, G. P., Pearson, D. G., & Davies, G. R. (2011). Three-dimensional cathodoluminescence imaging and electron backscatter diffraction: Tools for studying the genetic nature of diamond inclusions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 161(4), 565-579.

Dorfman, S. M. (2016). Phase diagrams and thermodynamics of lower mantle materials. *Deep Earth; Physics and Chemistry of the Lower Mantle and Core*, 217, 241-252.

Duffy, T. S., Hemley, R. J., & Mao, H. (1995). Equation of state and shear strength at multimegabar pressures: Magnesium oxide to 227 GPa. *Physical Review Letters*, 74(8), 1371.

Eggler, D. H., & Baker, D. R. (1982). Reduced volatiles in the system COH: Implications to mantle melting, fluid formation, and diamond genesis. *High Pressure Research in Geophysics*, 12, 237-250.

Farrugia, L. J. (2012). WinGX and ORTEP for windows: An update. *Journal of Applied Crystallography*, 45(4), 849-854.

Fei, Y., Bertka, C. M., & Mysen, B. O. (1999). Mantle petrology: Field observations and high-pressure experimentation: A tribute to Francis R.(Joe) Boyd. *Geochemical Society*.

Fipke, C. E., Gurney, J. J., & Moore, R. O. (1995). Diamond exploration techniques emphasising indicator mineral geochemistry and Canadian examples. *Bulletin/Geol. Survey of Canada. Dep. of Natural Resources*,

Frost, B. R., Lindsley, D. H., & Andersen, D. J. (1988). Fe-ti oxide-silicate equilibria; assemblages with fayalitic olivine. *American Mineralogist*, 73(7-8), 727-740.

Frost, D. J., Liebske, C., Langenhorst, F., McCammon, C. A., Trnnes, R. G., & Rubie, D. C. (2004). Experimental evidence for the existence of iron-rich metal in the earth's lower mantle. *Nature*, 428(6981), 409-412.

Frost, D. J., & McCammon, C. A. (2008). The redox state of earth's mantle. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 36, 389-420.

Glsplnrr, T., & Surrn, C. M. (1994). Experimental determination of phase relations in the CaSiO<sub>3</sub> system from 8 to 15 GPa. *American Mineralogist*, 79, 1219-1222.

Gurney, J. J. (1989). Diamonds. *Kimberlites and Related Rocks*, 2, 935-965.

Haggerty, S. E. (1999). A diamond trilogy: Superplumes, supercontinents, and supernovae. *Science*, 285(5429), 851-860.

Harlow, G. E., & Davies, R. M. (2005). *Diamonds. Elements*, 1(2), 67-70.

Harris, J., Hutchison, M., Hursthouse, M., Light, M., & Harte, B. (1997). A new tetragonal silicate mineral occurring as inclusions in lower-mantle diamonds. *Nature*, 387(6632), 486-488.

Harte, B. (1999). Lower mantle mineral associations in diamonds from sao luiz, brazil. *mantle petrology: Field observations and high pressure experimentation: A tribute to francis R. (Joe) Boyd*, 6, 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 Society*. doi:10.1180/minmag.2010.074.2.189

Harte, B., & Harris, J. W. (1994). Lower mantle mineral associations preserved in diamonds. *Mineral.Mag.A*, 58, 384-385.

Harte, B., & Cayzer, N. (2007). Decompression and unmixing of crystals included in diamonds from the mantle transition zone. *Physics and Chemistry of Minerals*, 34(9), 647-656.

Hayman, P. C., Kopylova, M. G., & Kaminsky, F. V. (2005). Lower mantle diamonds from rio soriso (juina area, mato grosso, brazil). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 149(4), 430-445.

Heaman, L., Teixeira, N. A., Gobbo, L., & Gaspar, J. C. (1998). U-pb mantle zircon ages for kimberlites from the juina and paranatinga provinces, brazil. *VIIth International Kimberlite Conference, Extended Abstracts, Cape Town*, 322-324.

Howell, D., Piazzolo, S., Dobson, D. P., Wood, I. G., Jones, A. P., Walte, N., . . . Griffin, W. L. (2012). Quantitative characterization of plastic deformation of single

diamond crystals: A high pressure high temperature (HPHT) experimental deformation study combined with electron backscatter diffraction (EBSD). *Diamond and Related Materials*, 30, 20-30.

Irifune, T., Shinmei, T., McCammon, C. A., Miyajima, N., Rubie, D. C., & Frost, D. J. (2010). Iron partitioning and density changes of pyrolite in earth's lower mantle. *Science*, 327(5962), 193-195.

Isshiki, M., Irifune, T., Hirose, K., Ono, S., Ohishi, Y., Watanuki, T., . . . Sakata, M. (2004). Stability of magnesite and its high-pressure form in the lowermost mantle. *Nature*, 427(6969), 60-63.

Joswig, W., Stachel, T., Harris, J. W., Baur, W. H., & Brey, G. P. (1999). New calcisilicate inclusions in diamonds—tracers from the lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 173(1), 1-6.

Kaminsky, F. (2012). Mineralogy of the lower mantle: A review of 'super-deep' mineral inclusions in diamond. *Earth-Science Reviews*, 110(1), 127-147.

Kaminsky, F. V. (2017). *The earth's lower mantle: Composition and structure* Springer.

Kaminsky, F. V., Wirth, R., & Schreiber, A. (2015). A microinclusion of lower-mantle rock and other mineral and nitrogen lower-mantle inclusions in a diamond. *The Canadian Mineralogist*, , canmin. 1400070.

Kaminsky, F., Zakharchenko, O., Davies, R., Griffin, W., Khachatryan-Blinova, G., & Shiryaev, A. (2001). Superdeep diamonds from the Juina area, Mato Grosso state, Brazil. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 140(6), 734-753.



Kawai, K., Yamamoto, S., Tsuchiya, T., & Maruyama, S. (2013). The second continent: Existence of granitic continental materials around the bottom of the mantle transition zone. *Geoscience Frontiers*, 4(1), 1-6.

Kennedy, W. Q. (1964). The structural differentiation of africa in the pan-africa ( $\pm 500$  my) tectonic episode. *Univ, Leeds, Res.Inst.African Geol., Ann.Rept.*, , 48-49.

Krebs Mandy. (2012). Cloudy diamonds from ultradeep sources

Lee, K. K., O'Neill, B., Panero, W. R., Shim, S., Benedetti, L. R., & Jeanloz, R. (2004). Equations of state of the high-pressure phases of a natural peridotite and implications for the earth's lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 223(3), 381-393.

Litasov, K. D., & Ohtani, E. (2005). Phase relations in hydrous MORB at 18–28GPa: Implications for heterogeneity of the lower mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 150(4), 239-263.

Litasov, K., Ohtani, E., Suzuki, A., Kawazoe, T., & Funakoshi, K. (2004). Absence of density crossover between basalt and peridotite in the cold slabs passing through 660 km discontinuity. *Geophysical Research Letters*, 31(24)

Liu, L. (1975). Post-oxide phases of forsterite and enstatite. *Geophysical Research Letters*, 2(10), 417-419.

Liu, L., & Ringwood, A. E. (1975). Synthesis of a perovskite-type polymorph of CaSiO<sub>3</sub>. *Earth and Planetary Science Letters*, 28(2), 209-211.

Luth, R. W. (1993). Diamonds, eclogites, and the oxidation state of the earth's mantle. *Science-New York then Washington-*, 261, 66.

Luth, R. W. (1999). Carbon and carbonates in the mantle. *Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation: A Tribute to Francis R.(Joe) Boyd*, 6, 297-316.

Mao, H. K., Xu, J., & Bell, P. M. (1986). Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 91(B5), 4673-4676.

Martyshkin, D. V., Ahuja, R. C., Kudriavtsev, A., & Mirov, S. B. (2004). Effective suppression of fluorescence light in raman measurements using ultrafast time gated charge coupled device camera. *Review of Scientific Instruments*, 75(3), 630-635.

Mazzucchelli, M. L., Burnley, P., Angel, R. J., Chiara Domeneghetti, M., Nestola, F., & Alvaro, M. (2016). Elastic geobarometry: Uncertainties arising from the geometry of the host-inclusion system.

McCammon, C. (2001). Deep diamond mysteries. *Science*, 293(5531), 813-814.

Meyer, H. O. (1985). Genesis of diamond: A mantle saga. *American Mineralogist*, 70(3-4), 344-355.

Milani, S., Nestola, F., Alvaro, M., Pasqual, D., Mazzucchelli, M. L., Domeneghetti, M. C., & Geiger, C. A. (2015). Diamond–garnet geobarometry: The role of garnet compressibility and expansivity. *Lithos*, 227, 140-147.

Moore, R. O., Otter, M. L., Rickard, R. S., Harris, J. W., & Gurney, J. J. (1986). The occurrence of moissanite and ferro-periclase as inclusions in diamond. 4th International Kimberlite Conference, Perth, Extended Abstracts; Abstract Geological Society of Australia, , 16 409-411.

Nestola, F., Nimis, P., Angel, R. J., Milani, S., Bruno, M., Prencipe, M., & Harris, J. W. (2014). Olivine with diamond-imposed morphology included in diamonds. syngensis or protogenesis? *International Geology Review*, 56(13), 1658-1667.

Nestola, F. (2015). The crucial role of crystallography in diamond research. *Rendiconti Lincei*, 26(2), 225-233.

Nestola, F., Burnham, A. D., Peruzzo, L., Tauro, L., Alvaro, M., Walter, M. J., . . . Kohn, S. C. (2016a). Tetragonal almandine-pyrope phase, TAPP: Finally a name for it, the new mineral jeffbenite. *Mineralogical Magazine*, 80(7), 1219-1232.

Nestola, F., Cerantola, V., Milani, S., Anzolini, C., McCammon, C., Novella, D., . . . Harris, J. W. (2016b). Synchrotron mossbauer source technique for in situ measurement of iron-bearing inclusions in natural diamonds. *Lithos*, 265, 328-333.

Nestola, F., Jung, H., & Taylor, L. A. (2017). Mineral inclusions in diamonds may be synchronous but not syngenetic. *Nature Communications*, 8, 14168.

Nimis, P., & Grtter, H. (2010). Internally consistent geothermometers for garnet peridotites and pyroxenites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 159(3), 411-427.

Nimis, P., & Taylor, W. R. (2000). Single clinopyroxene thermobarometry for garnet peridotites. part I. calibration and testing of a cr-in-cpx barometer and an enstatite-in-cpx thermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 139(5), 541-554.

Nixon, P. H. (1995). A review of mantle xenoliths and their role in diamond exploration. *Journal of Geodynamics*, 20(4), 305-329.

Ohta, K., Hirose, K., Lay, T., Sata, N., & Ohishi, Y. (2008). Phase transitions in pyrolite and MORB at lowermost mantle conditions: Implications for a MORB-rich

pile above the core–mantle boundary. *Earth and Planetary Science Letters*, 267(1), 107-117.

Ohtani, E., Kagawa, N., & Fujino, K. (1991). Stability of majorite (mg, fe) SiO<sub>3</sub> at high pressures and 1800 C. *Earth and Planetary Science Letters*, 102(2), 158-166.

O'Neill, H. S. C., Rubie, D. C., Canil, D., Geiger, C. A., Ross, C. R., Seifert, F., & Woodland, A. B. (1993). Ferric iron in the upper mantle and in transition zone assemblages: Implications for relative oxygen fugacities in the mantle. *Evolution of the Earth and Planets*, , 73-88.

O'Neill, H. S. C., & Wall, V. J. (1987). The Olivine—Orthopyroxene—Spinel oxygen geobarometer, the nickel precipitation curve, and the oxygen fugacity of the earth's upper mantle. *Journal of Petrology*, 28(6), 1169-1191.

O'Neill, H. S. C., & Wood, B. J. (1979). An experimental study of fe-mg partitioning between garnet and olivine and its calibration as a geothermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 70(1), 59-70.

Palot, M., Jacobsen, S. D., Townsend, J. P., Nestola, F., Marquardt, K., Miyajima, N., . . . Pearson, D. G. (2016). Evidence for H<sub>2</sub>O-bearing fluids in the lower mantle from diamond inclusion. *Lithos*, 265, 237-243.

Pearson, D. G., Brenker, F. E., Nestola, F., McNeill, J., Nasdala, L., Hutchison, M. T., . . . Schmitz, S. (2014). Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond. *Nature*, 507(7491), 221-224.

Prewitt, C. T., & Downs, R. T. (1998). High-pressure crystal chemistry. *Reviews in Mineralogy*, 37, 284-318.

Price, G. D., Putnis, A., Agrell, S. O., & Smith, D. (1983). Wadsleyite, natural beta-(mg, fe)  $2\text{SiO}_4$  from the peace river meteorite. *The Canadian Mineralogist*, 21(1), 29-35.

Reali Riccardo. (2014). Ferropericlasio in diamanti di mantello inferiore: Uno studio delle inclusioni.

Reynard, B., Remy, C., & Takir, F. (1997). High-pressure raman spectroscopic study of  $\text{Mn}_2\text{GeO}_4$ ,  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ ,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , and  $\text{CaMgGeO}_4$  olivines. *Physics and Chemistry of Minerals*, 24(2), 77-84. doi:10.1007/s002690050019

Ricolleau, A., Perrillat, J., Fiquet, G., Daniel, I., Matas, J., Addad, A., . . . Guignot, N. (2010). Phase relations and equation of state of a natural MORB: Implications for the density profile of subducted oceanic crust in the earth's lower mantle. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 115(B8)

Ringwood, A. E. (1962). Mineralogical constitution of the deep mantle. *Journal of Geophysical Research*, 67(10), 4005-4010.

Ringwood, A. E. (1991). Phase transformations and their bearing on the constitution and dynamics of the mantle. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 55(8), 2083-2110.

Ringwood, A. E., & Major, A. (1971). Synthesis of majorite and other high pressure garnets and perovskites. *Earth and Planetary Science Letters*, 12(4), 411-418.

Ringwood, A. E. (1975). Composition and petrology of the earth's mantle [by] AE ringwood

Rohrbach, A., Ballhaus, C., Golla-Schindler, U., Ulmer, P., Kamenetsky, V. S., & Kuzmin, D. V. (2007). Metal saturation in the upper mantle. *Nature*, 449(7161), 456-458.

- Rohrbach, A., Ballhaus, C., Ulmer, P., Golla-Schindler, U., & Schnbohm, D. (2011). Experimental evidence for a reduced metal-saturated upper mantle. *Journal of Petrology*, 52(4), 717-731.
- Rohrbach, A., & Schmidt, M. W. (2011). Redox freezing and melting in the earth's deep mantle resulting from carbon-iron redox coupling. *Nature*, 472(7342), 209-212.
- Schulze, D. J. (2003). A classification scheme for mantle-derived garnets in kimberlite: A tool for investigating the mantle and exploring for diamonds. *Lithos*, 71(2), 195-213.
- Shirey, S. B., Cartigny, P., Frost, D. J., Keshav, S., Nestola, F., Nimis, P., . . . Walter, M. J. (2013). Diamonds and the geology of mantle carbon. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 75(1), 355-421.
- 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.
- Smith, B. S., Danchin, R. V., Harris, J. W., & Stracke, K. J. (1984). Kimberlites near Ororoo, South Australia. *Kimberlites I: Kimberlites and Related Rocks*, Elsevier, Amsterdam, , 121-142.
- Smith, E. M., Shirey, S. B., Nestola, F., Bullock, E. S., Wang, J., Richardson, S. H., & Wang, W. (2016). Large gem diamonds from metallic liquid in earth's deep mantle. *Science*, 354(6318), 1403-1405.
- Stachel, T., & Harris, J. W. (2008). The origin of cratonic diamonds—constraints from mineral inclusions. *Ore Geology Reviews*, 34(1), 5-32.

Stachel, T., Brey, G. P., & Harris, J. W. (2005). Inclusions in sublithospheric diamonds: Glimpses of deep earth. *Elements*, 1(2), 73-78. doi:10.2113/gselements.1.2.73

Stachel, T., & Harris, J. W. (2009). Formation of diamond in the earth's mantle. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(36), 364206. doi:10.1088/0953-8984/21/36/364206

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.

Stagno, V., Tange, Y., Miyajima, N., McCammon, C. A., Irifune, T., & Frost, D. J. (2011). The stability of magnesite in the transition zone and the lower mantle as function of oxygen fugacity. *Geophysical Research Letters*, 38(19), n/a. doi:10.1029/2011GL049560

Thomson, A. R., Kohn, S. C., Bulanova, G. P., Smith, C. B., Araujo, D., & Walter, M. J. (2014). Origin of sub-lithospheric diamonds from the juina-5 kimberlite (brazil): Constraints from carbon isotopes and inclusion compositions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 168(6), 1081.

Tschauner, O., Ma, C., Beckett, J. R., Prescher, C., Prakapenka, V. B., & Rossman, G. R. (2014). Discovery of bridgmanite, the most abundant mineral in earth, in a shocked meteorite. *Science*, 346(6213), 1100-1102.

Tsuchiya, T., & Kawai, K. (2013). Ab initio mineralogical model of the earth's lower mantle. *Physics and Chemistry of the Deep Earth*, , 213-243.

---

Uenver-Thiele, L., Woodland, A. B., Boffa Ballaran, T., Miyajima, N., & Frost, D. J. (2017). Phase relations of MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at conditions of the deep upper mantle and transition zone. *American Mineralogist*, 102(3), 632-642.

Wang, A., Pasteris, J. D., Meyer, H. O., & Dele-Duboi, M. L. (1996). Magnesite-bearing inclusion assemblage in natural diamond. *Earth and Planetary Science Letters*, 141(1-4), 293-306.

Wilding, M. C., Harte, B., & Harris, J. W. (1991). Evidence for a deep origin for saoluiz diamonds. *Fifth International Kimberlite Conference Extended Abstracts*, Araxa, 456-458.

Wirth, R., Dobrzhinetskaya, L., Harte, B., Schreiber, A., & Green, H. W. (2014). High-fe (mg, fe) O inclusion in diamond apparently from the lowermost mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 404, 365-375.

Wood, B. J. (2000). Phase transformations and partitioning relations in peridotite under lower mantle conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, 174(3), 341-354.

Zedgenizov, D. A., Ragozin, A. L., Kalinina, V. V., & Kagi, H. (2016). The mineralogy of ca-rich inclusions in sublithospheric diamonds. *Geochemistry International*, 54(10), 890-900.



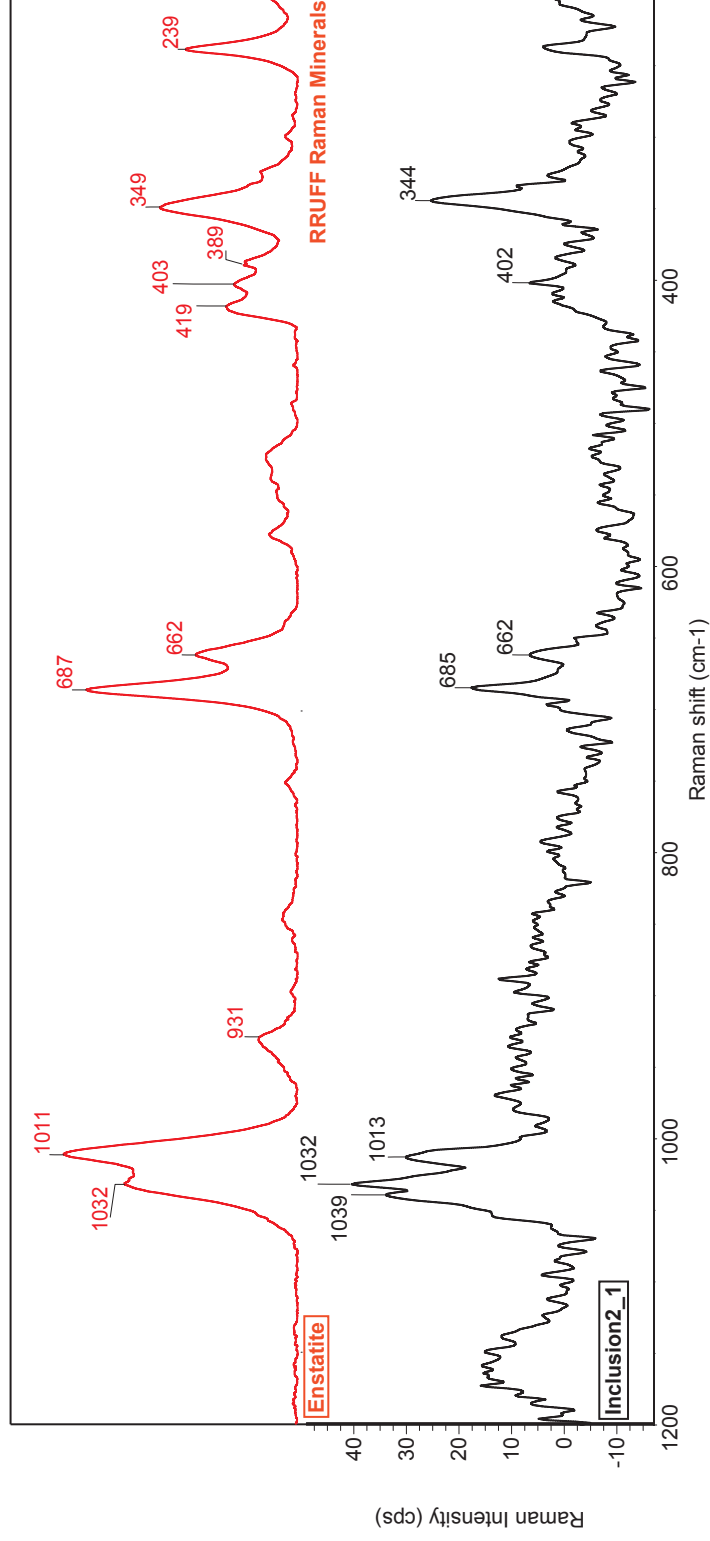
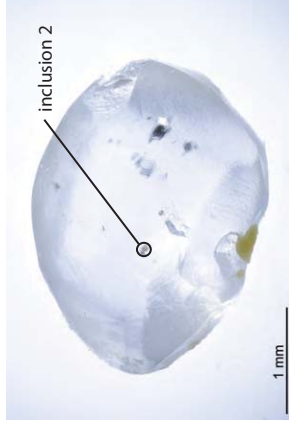
**APPENDICE A**  
**REPORT ANALISI SPETTROSCOPIA RAMAN**



## SL\_FFM\_01\_inclusion2\_1\_50x

Collection time: Thu Nov 24 15:15:10 2016 (GMT+01:00)  
Exposure time: 30,00 sec  
Number of exposures: 4  
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm  
Grating: 900 lines/mm  
Spectrograph aperture: 50  $\mu$ m pinhole  
Laser power level: 10,0 mW





## SL\_FFM\_02\_inclusion1\_1\_50x

Collection time: Thu Nov 24 15:47:34 2016 (GMT+01:00)

Exposure time: 30,00 sec

Number of exposures: 4

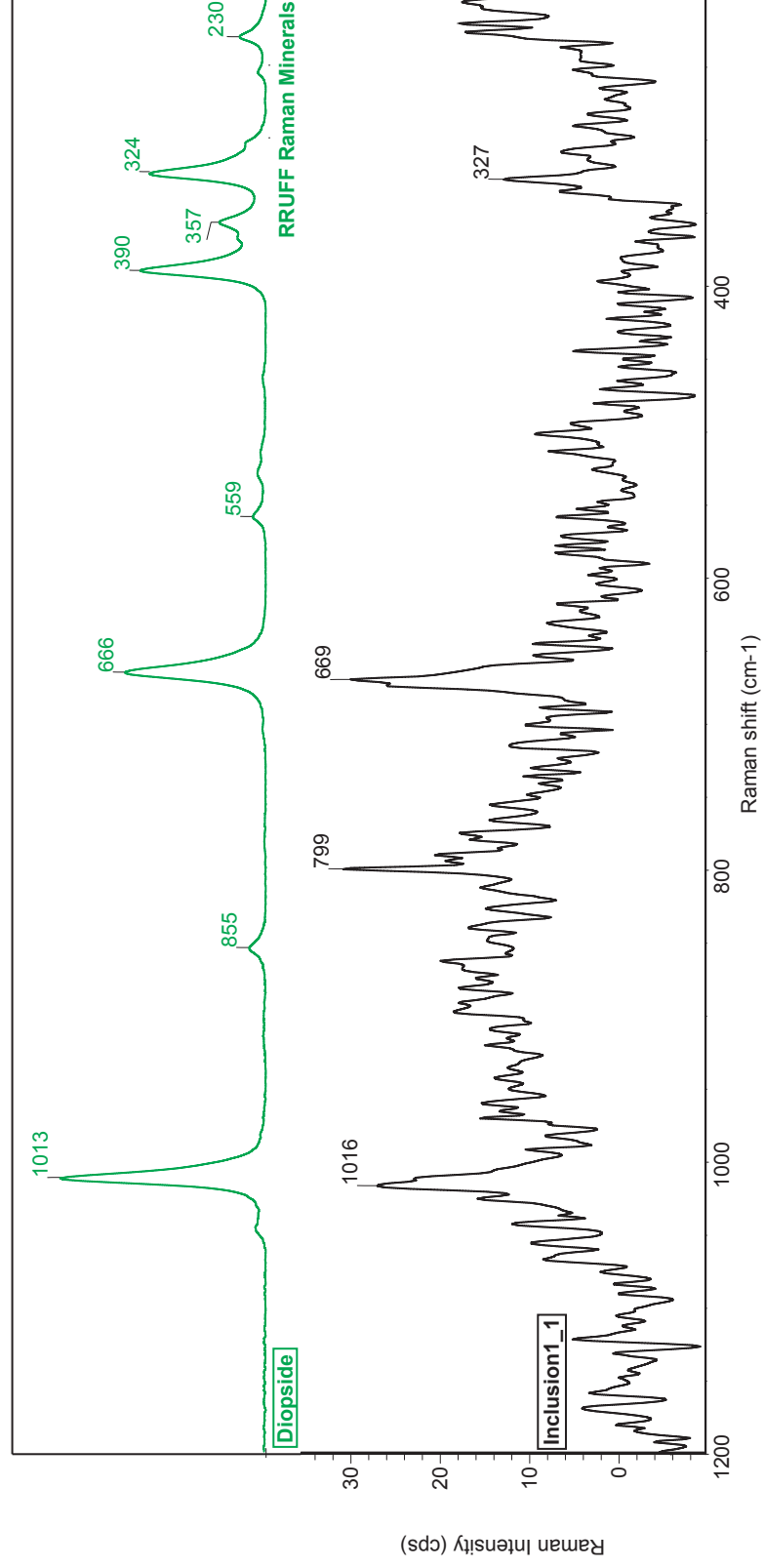
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm

Grating: 900 lines/mm

Spectrograph aperture: 50  $\mu$ m pinhole

Laser power level: 10,0 mW





## SL\_FFM\_02\_inclusion2\_1\_50x

Collection time: Thu Nov 24 16:11:04 2016 (GMT+01:00)

Exposure time: 10,00 sec

Number of exposures: 12

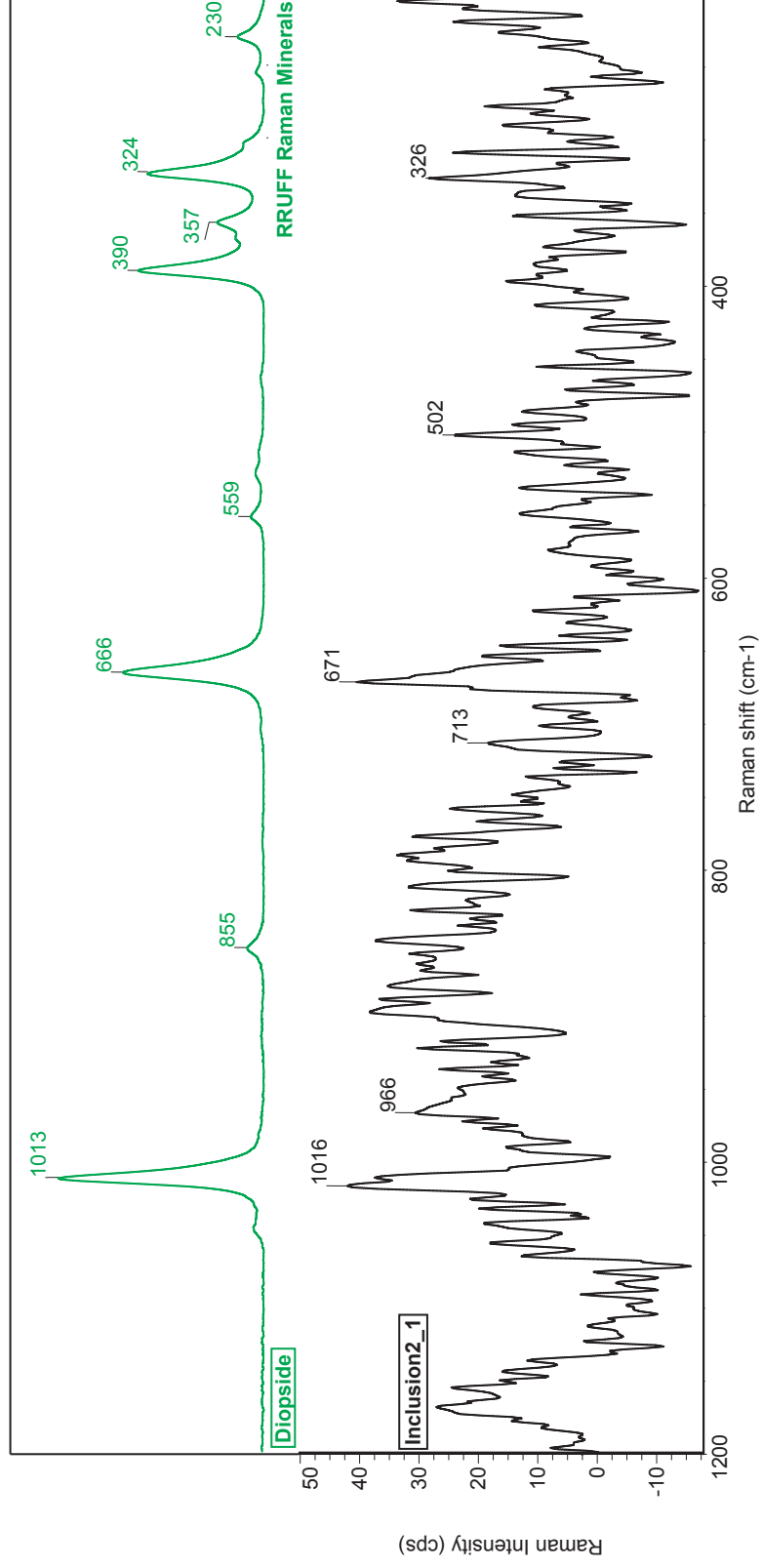
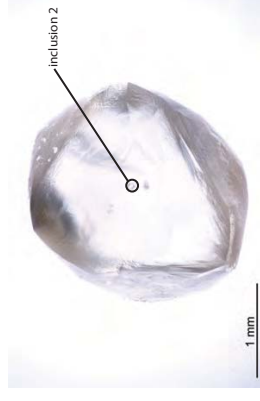
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm

Grating: 900 lines/mm

Spectrograph aperture: 50  $\mu$ m pinhole

Laser power level: 10,0 mW







## SL\_FFM\_04\_inclusion1\_1\_50x

Collection time: Thu Nov 24 16:39:42 2016 (GMT+01:00)

Exposure time: 5.00 sec

Number of exposures: 16

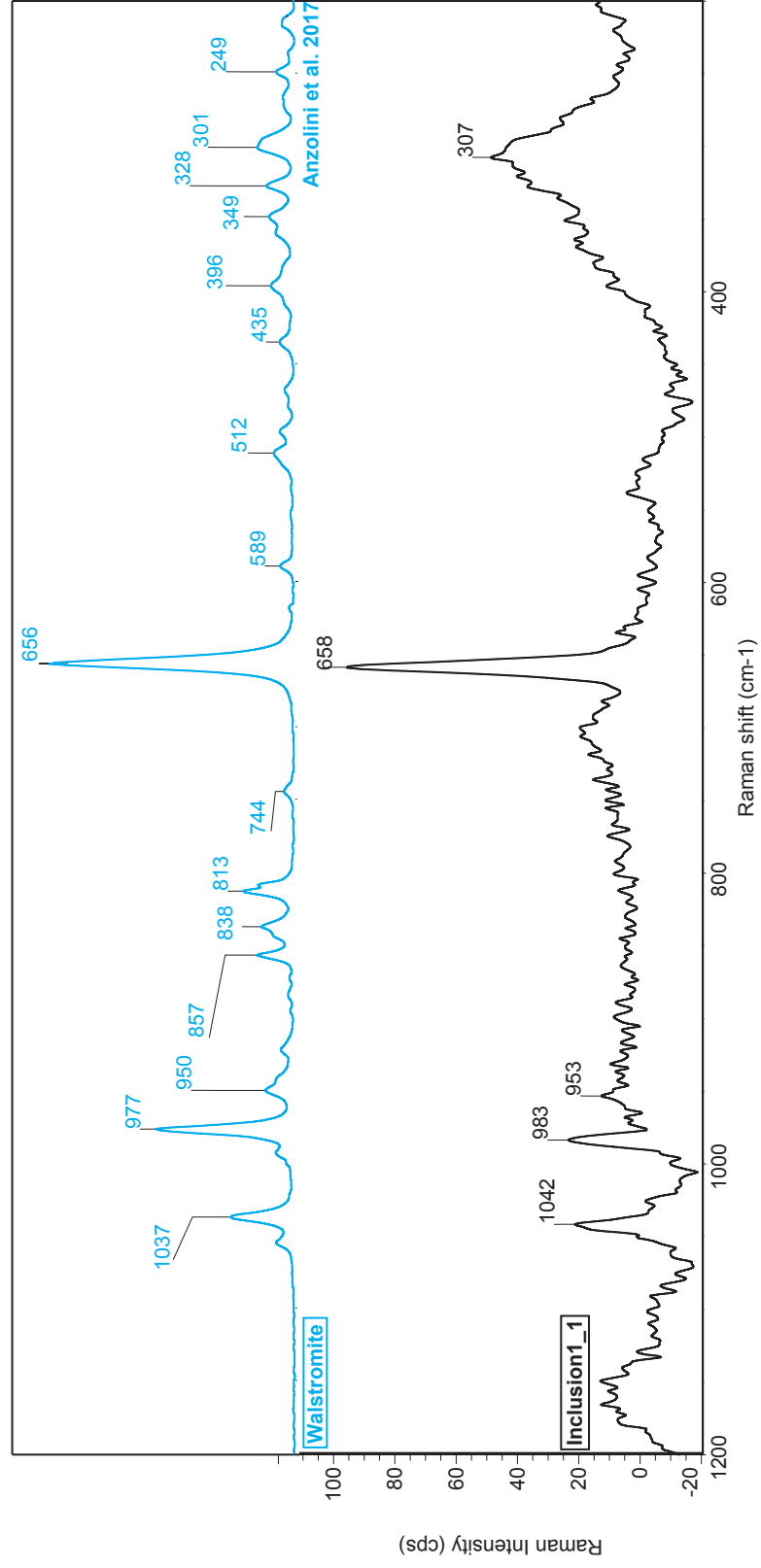
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm

Grating: 900 lines/mm

Spectrograph aperture: 50  $\mu$ m pinhole

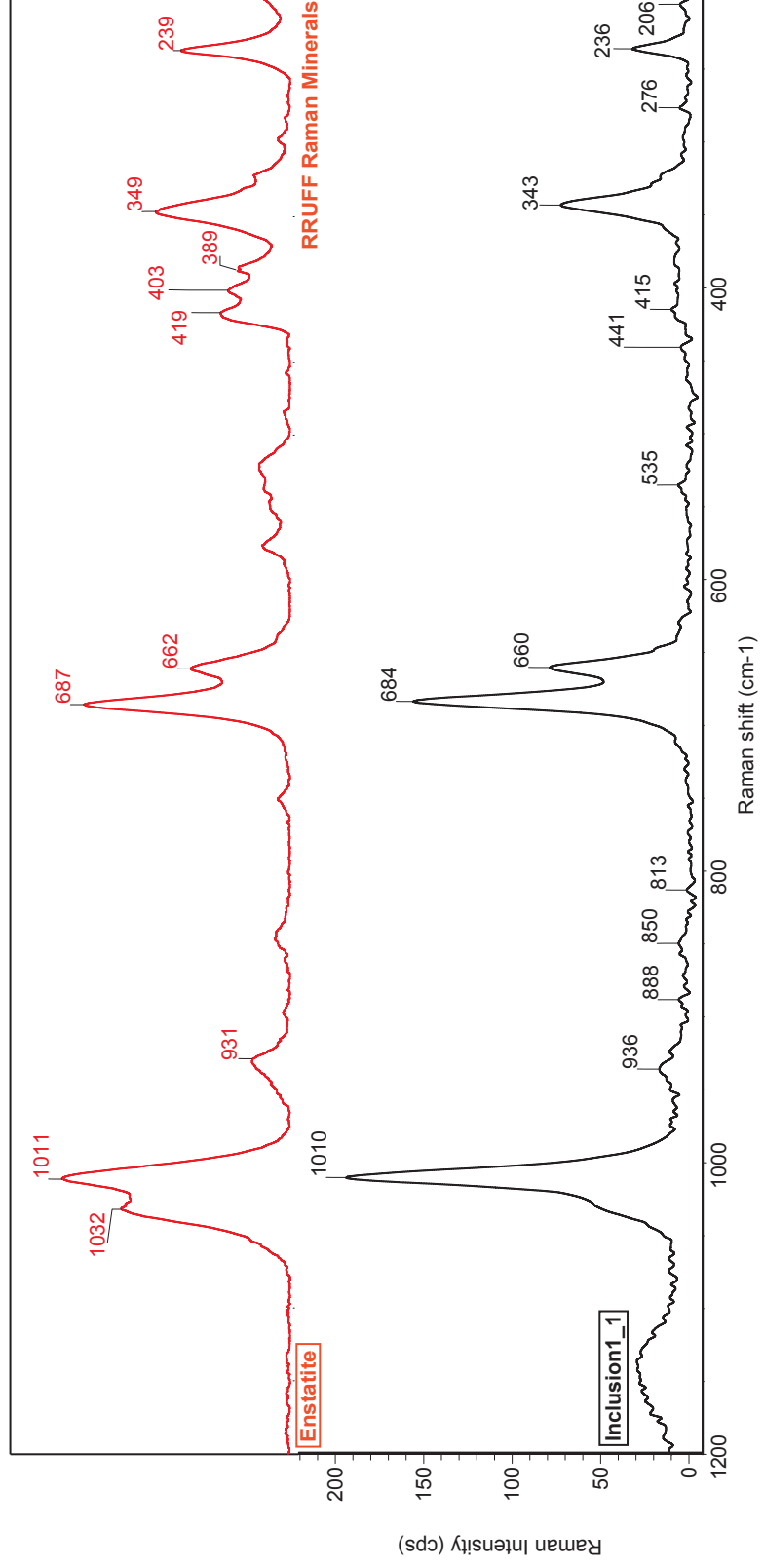
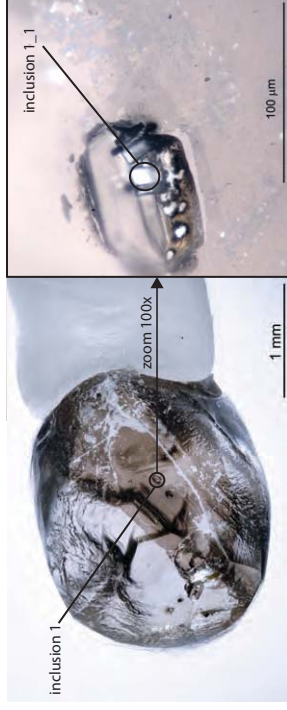
Laser power level: 10,0 mW





# SL\_FFM\_05\_inclusion1\_1\_50x

Collection time: Thu Nov 24 17:41:15 2016 (GMT+01:00)  
Exposure time: 30,00 sec  
Number of exposures: 2  
Number of background exposures: 512  
Laser: 532 nm  
Grating: 900 lines/mm  
Spectrograph aperture: 25 µm pinhole  
Laser power level: 10,0 mW





## SL\_FFM\_05\_inclusion1\_2\_50x

Collection time: Thu Nov 24 17:44:47 2016 (GMT+01:00)

Exposure time: 30,00 sec

Number of exposures: 2

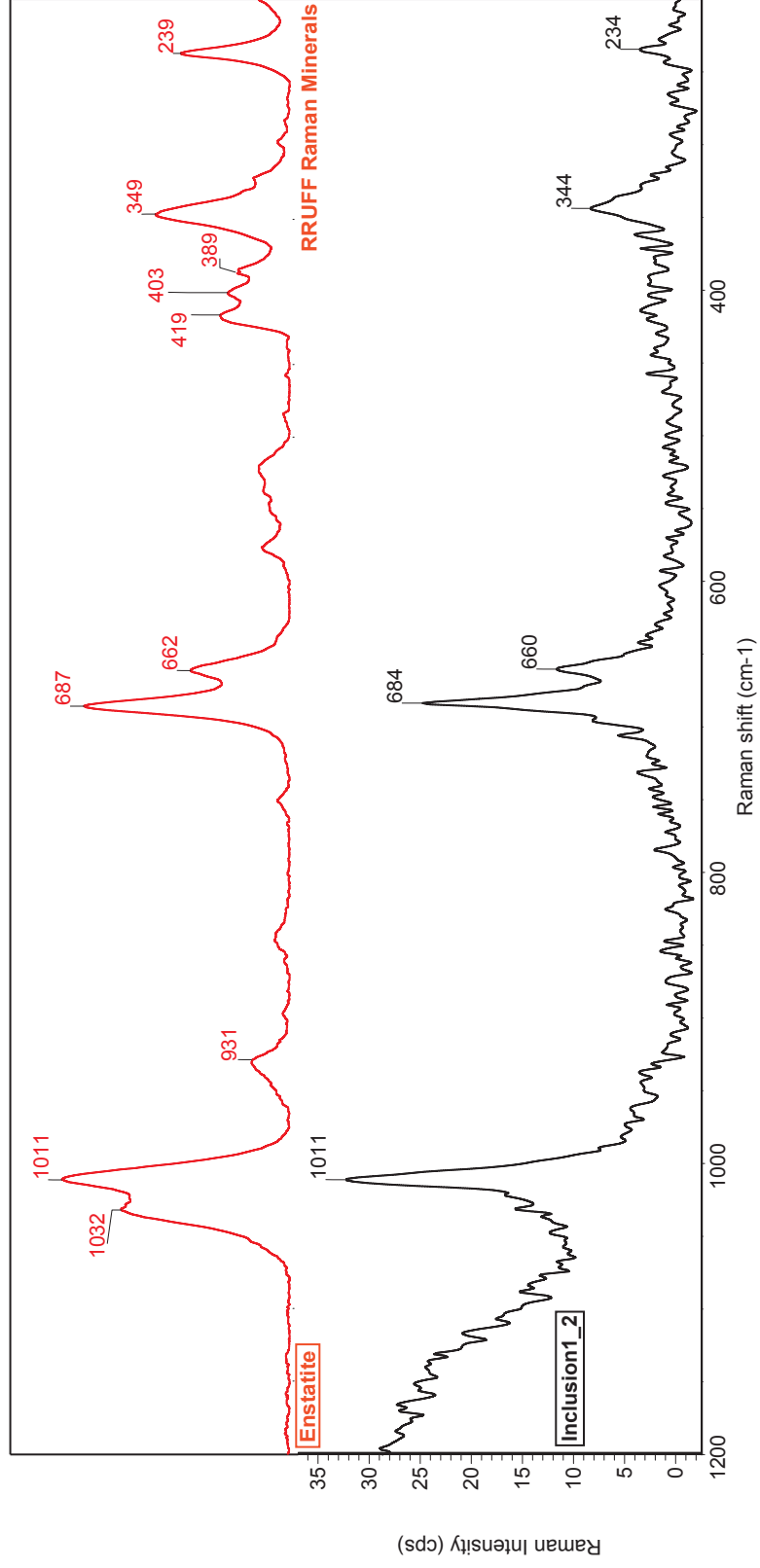
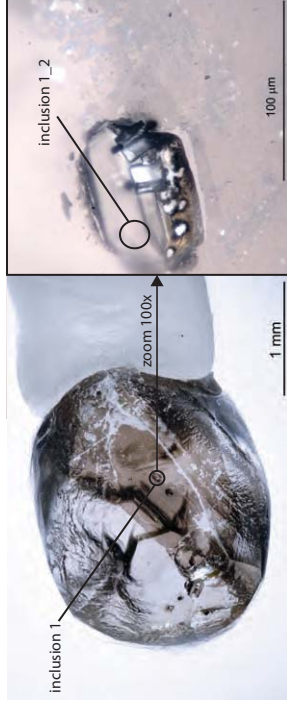
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm

Grating: 900 lines/mm

Spectrograph aperture: 25  $\mu\text{m}$  pinhole

Laser power level: 10,0 mW

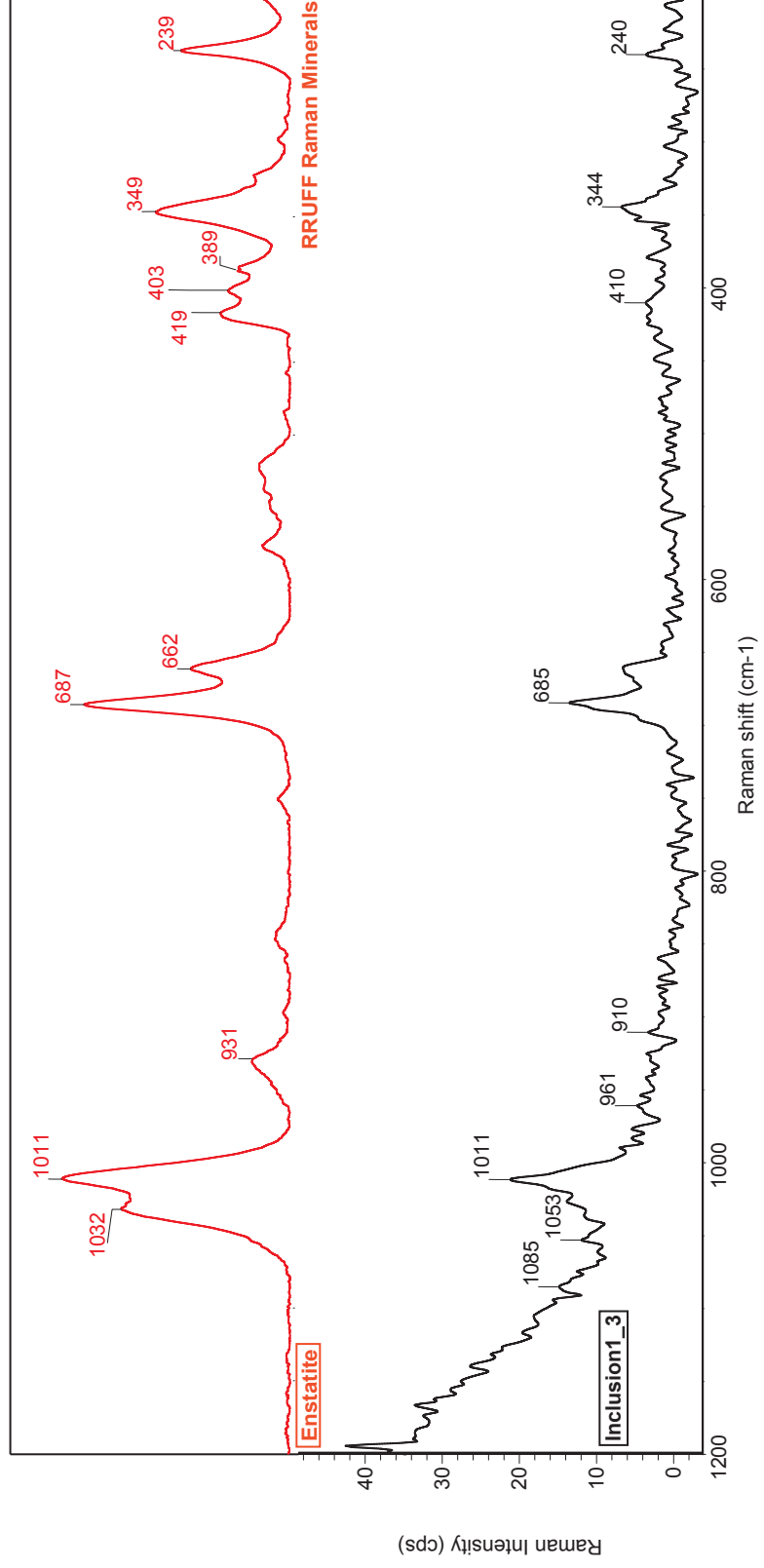
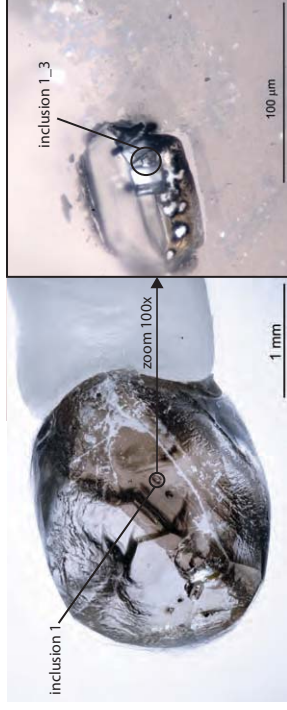




### SL\_FFM\_05\_inclusion1\_3\_50x

Collection time: Thu Dec 01 14:31:36 2016 (GMT+01:00)  
Exposure time: 30,00 sec  
Number of exposures: 4  
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm  
Grating: 900 lines/mm  
Spectrograph aperture: 25  $\mu$ m pinhole  
Laser power level: 10,0 mW







## SL\_FFM\_05\_inclusion4\_1\_50x

Collection time: Fri Nov 25 08:46:09 2016 (GMT+01:00)

Exposure time: 30,00 sec

Number of exposures: 2

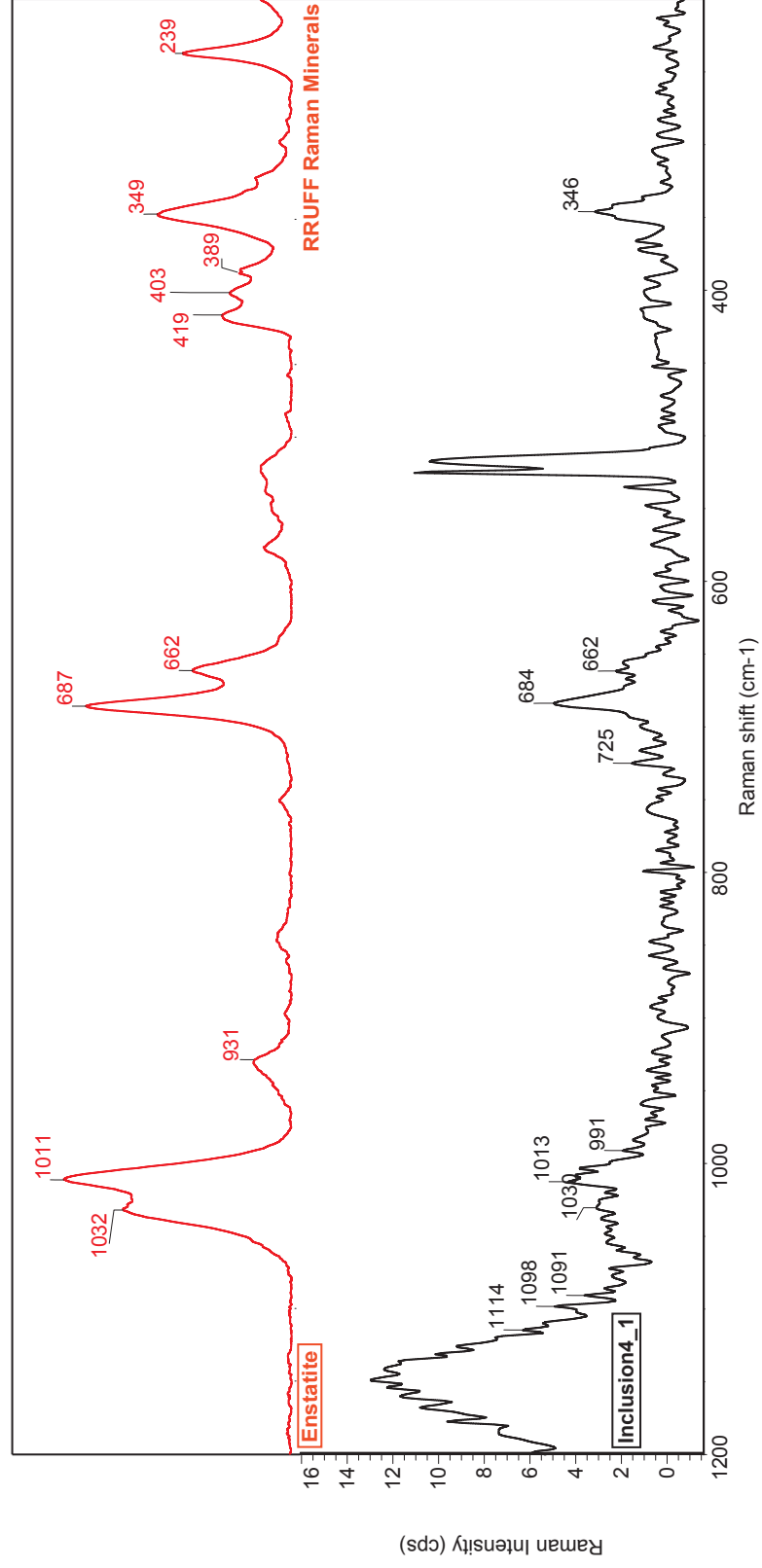
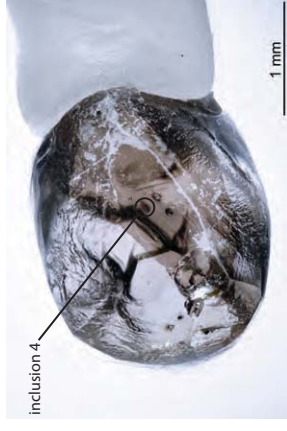
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm

Grating: 900 lines/mm

Spectrograph aperture: 25  $\mu$ m pinhole

Laser power level: 10,0 mW





## SL\_FFM\_05\_inclusion5\_1\_50x

Collection time: Fri Nov 25 08:58:49 2016 (GMT+01:00)

Exposure time: 30,00 sec

Number of exposures: 2

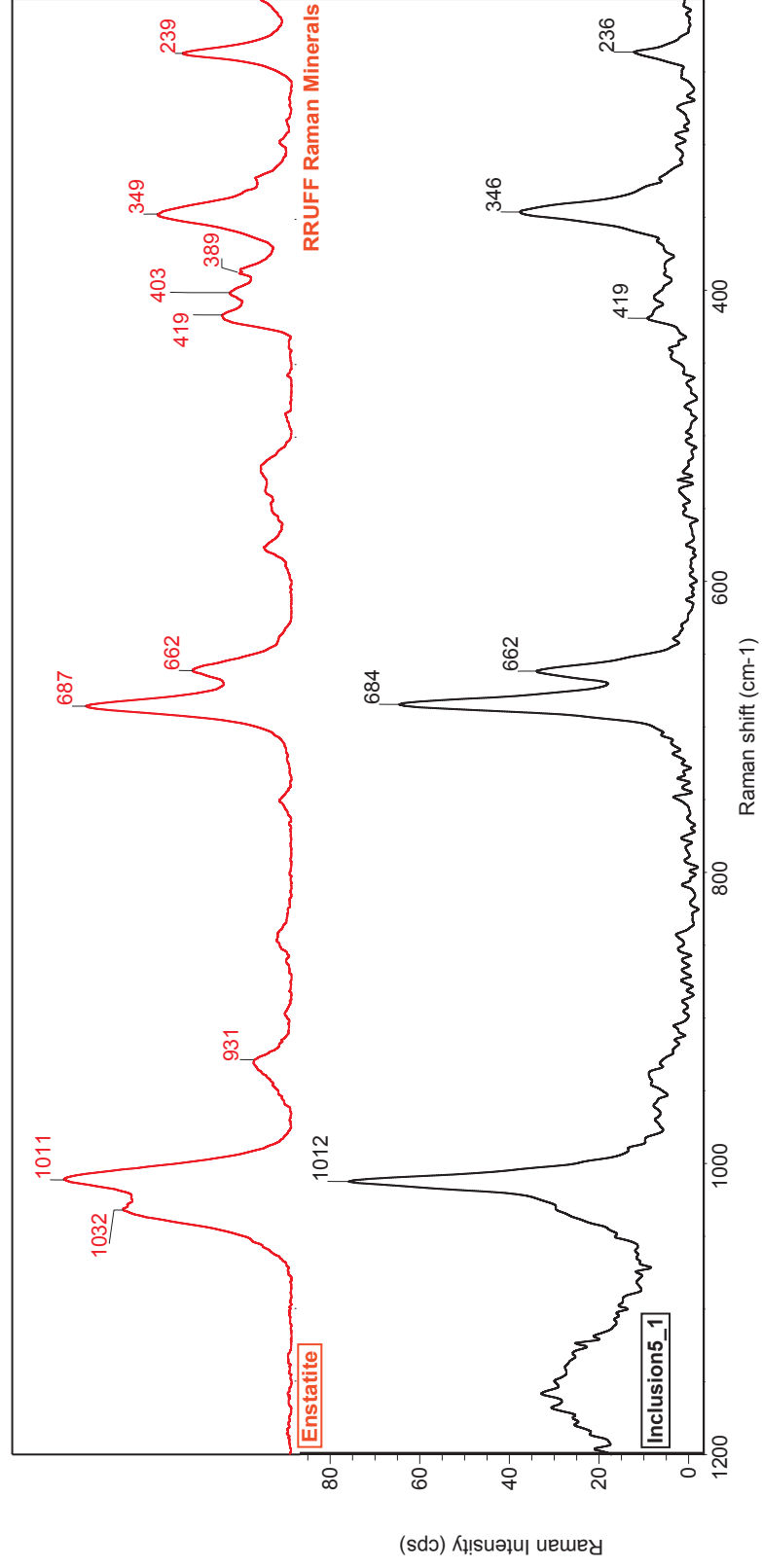
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm

Grating: 900 lines/mm

Spectrograph aperture: 25  $\mu$ m pinhole

Laser power level: 10,0 mW





## SL\_FFM\_05\_inclusion6\_1\_50x

Collection time: Fri Nov 25 09:21:14 2016 (GMT+01:00)

Exposure time: 30,00 sec

Number of exposures: 2

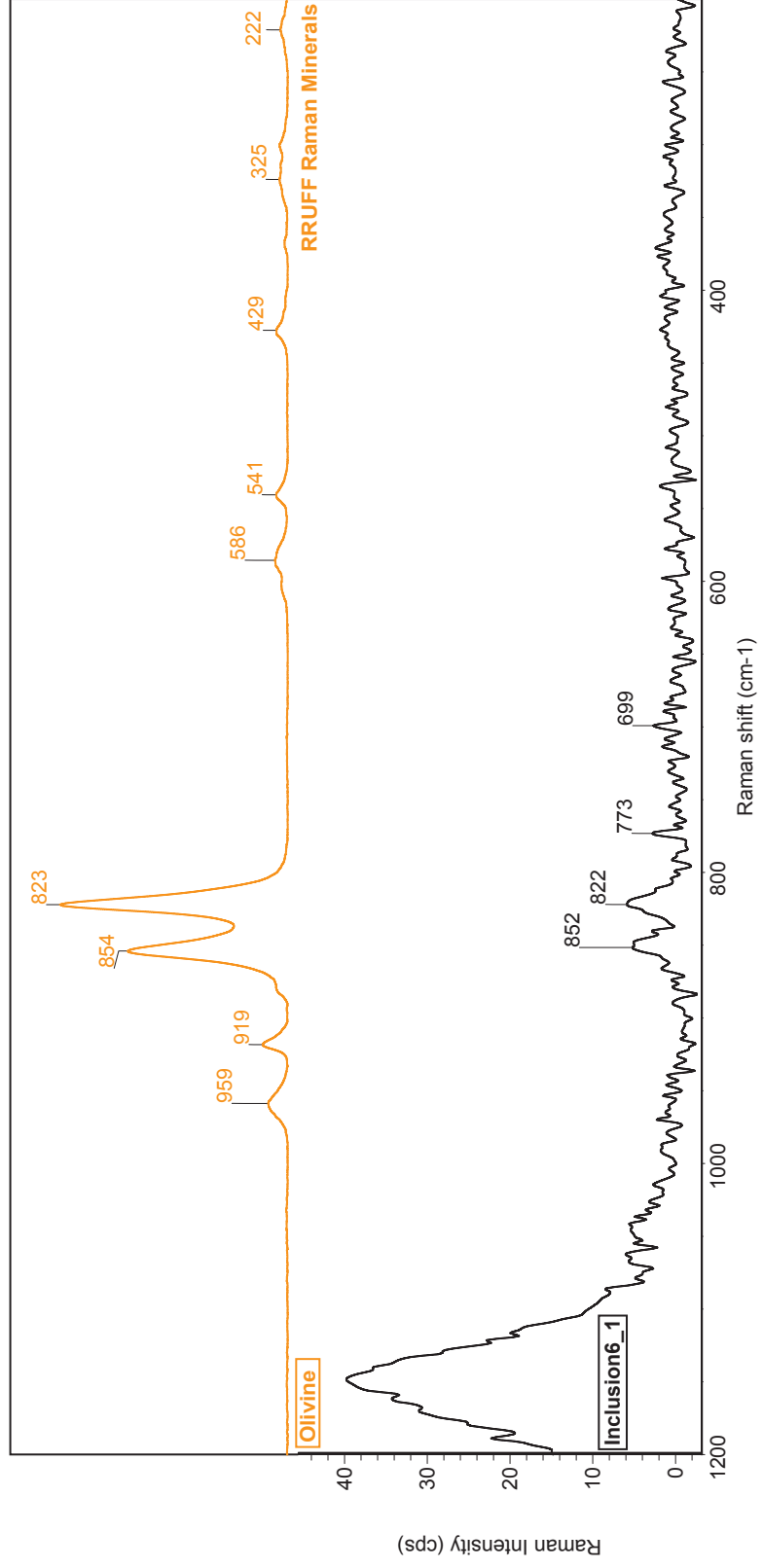
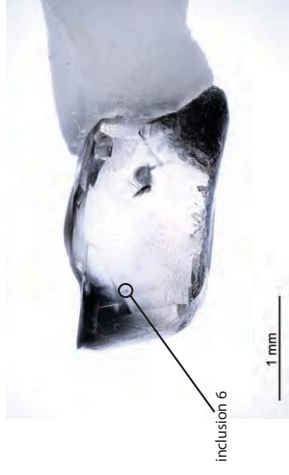
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm

Grating: 900 lines/mm

Spectrograph aperture: 25  $\mu$ m pinhole

Laser power level: 10,0 mW





# SL\_FFM\_05\_inclusion7\_1\_50x



Collection time: Thu Dec 01 15:37:26 2016 (GMT+01:00)

Exposure time: 40,00 sec

Number of exposures: 4

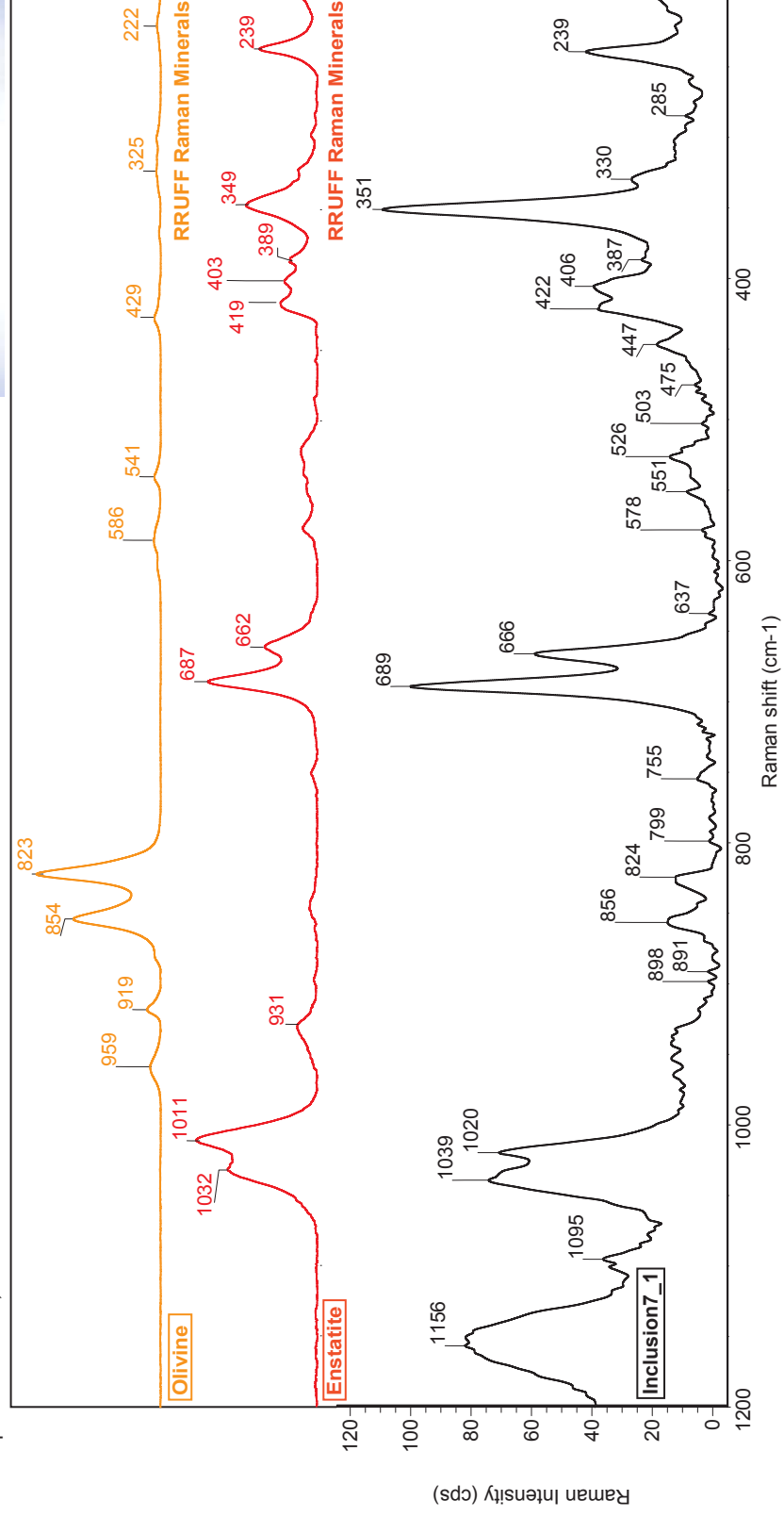
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm

Grating: 900 lines/mm

Spectrograph aperture: 25  $\mu$ m pinhole

Laser power level: 10,0 mW







## SL\_FFM\_05\_inclusion8\_1\_50x

Collection time: Thu Dec 01 15:45:34 2016 (GMT+01:00)

Exposure time: 40,00 sec

Number of exposures: 4

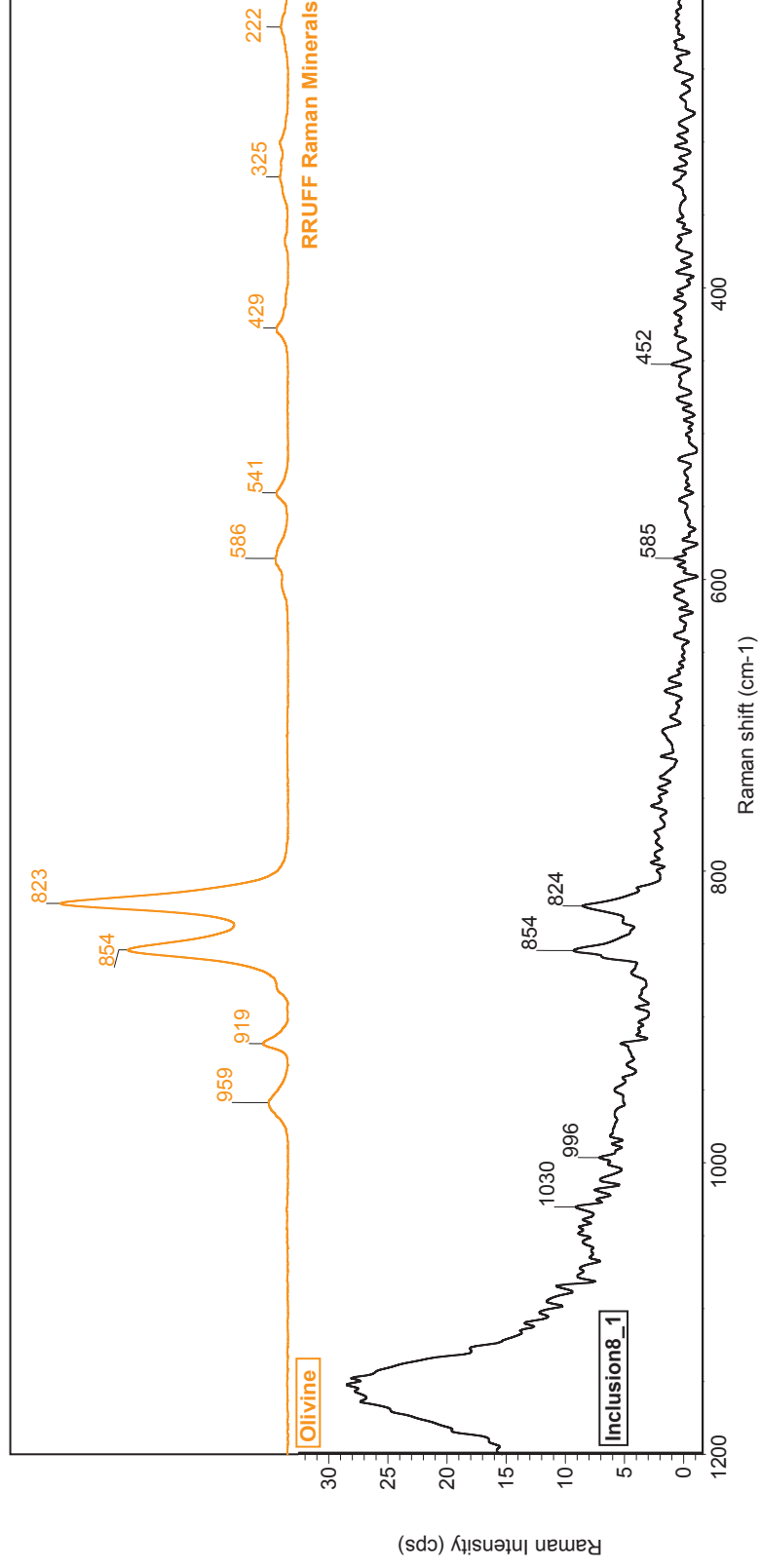
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm

Grating: 900 lines/mm

Spectrograph aperture: 25  $\mu$ m pinhole

Laser power level: 10,0 mW





# SL\_FFM\_05\_inclusion9\_1\_50x



Collection time: Thu Dec 01 15:52:08 2016 (GMT+01:00)

Exposure time: 40,00 sec

Number of exposures: 2

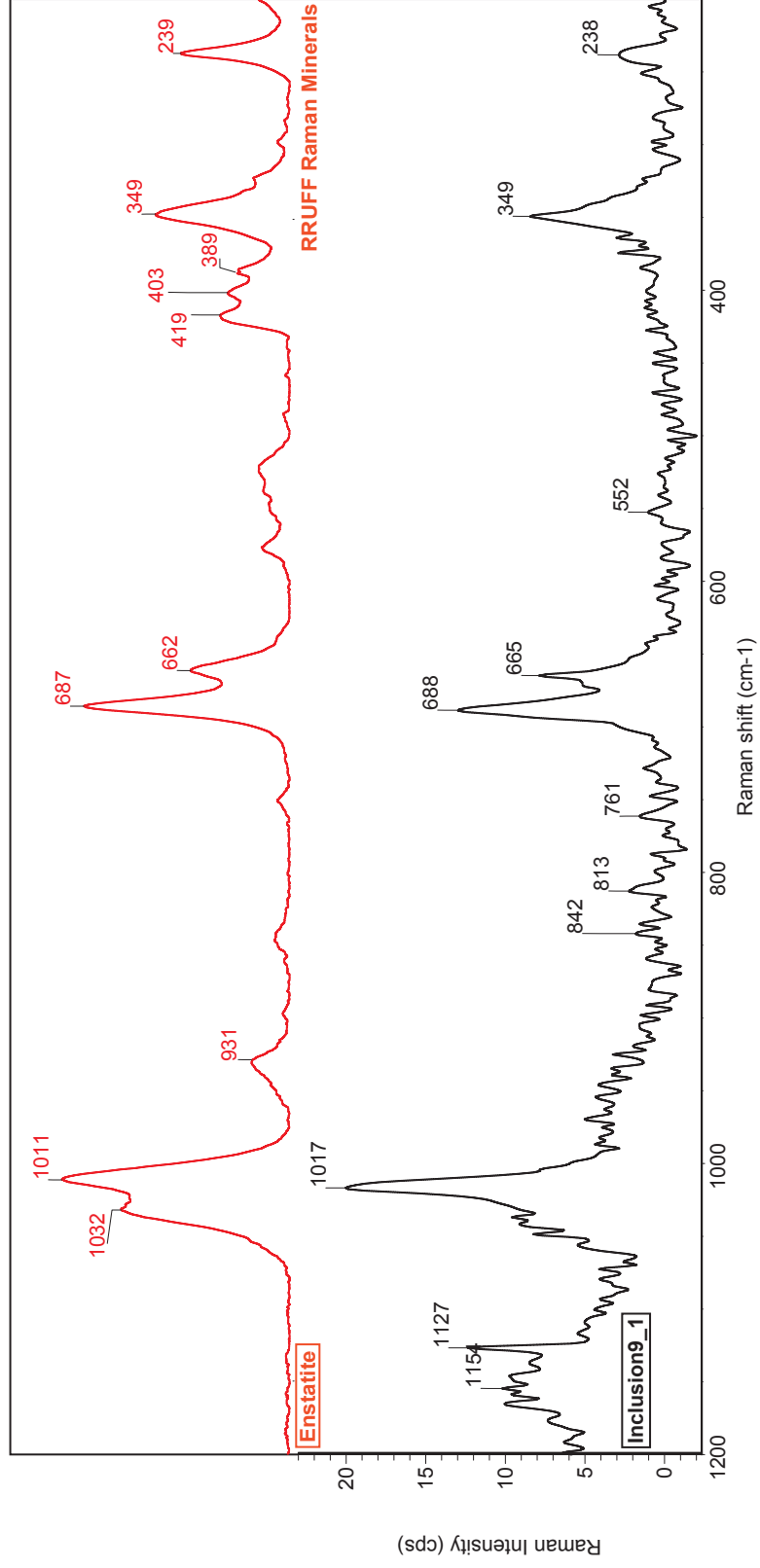
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm

Grating: 900 lines/mm

Spectrograph aperture: 25  $\mu$ m pinhole

Laser power level: 10,0 mW





## SL\_FFM\_05\_map1\_inclusion1\_10mW0004\_50x

Collection time: Thu Nov 24 19:18:13 2016 (GMT+01:00)

Exposure time: 45,00 sec

Number of exposures: 4

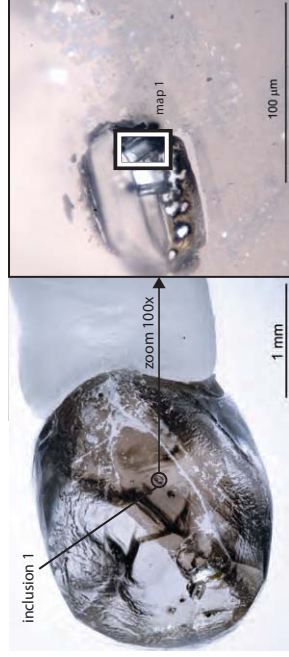
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm

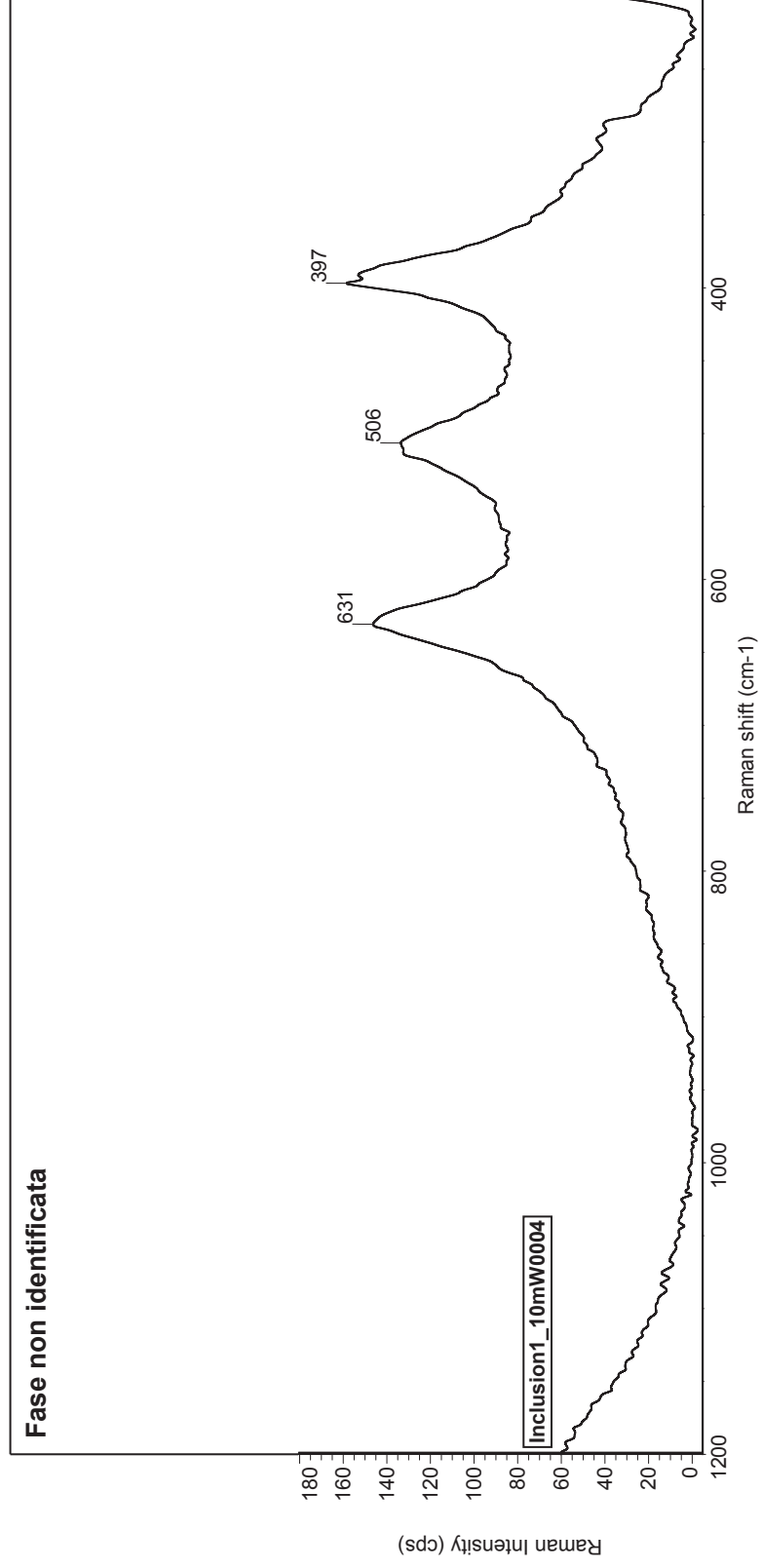
Grating: 900 lines/mm

Spectrograph aperture: 25  $\mu\text{m}$  pinhole

Laser power level: 10,0 mW



### Fase non identificata

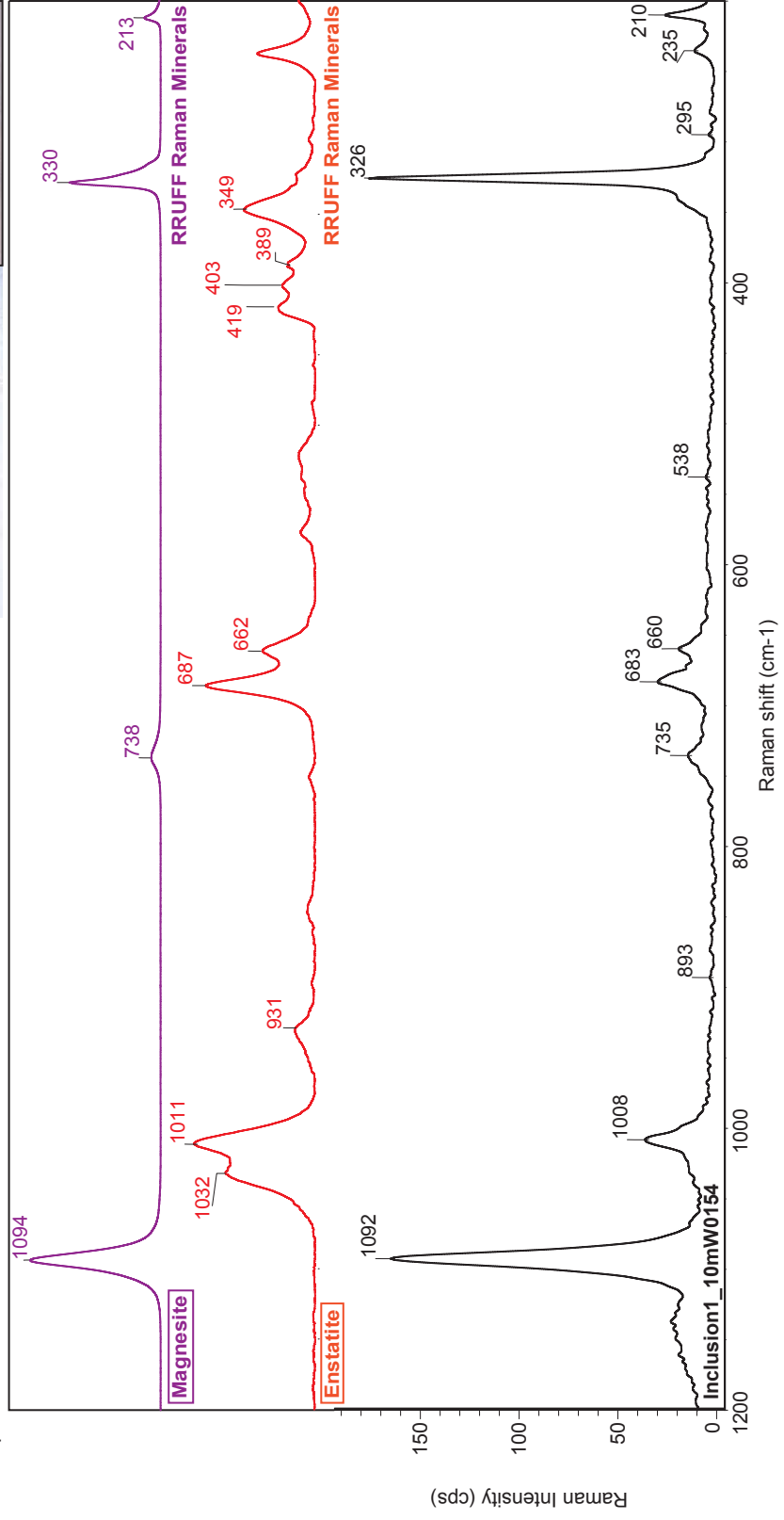
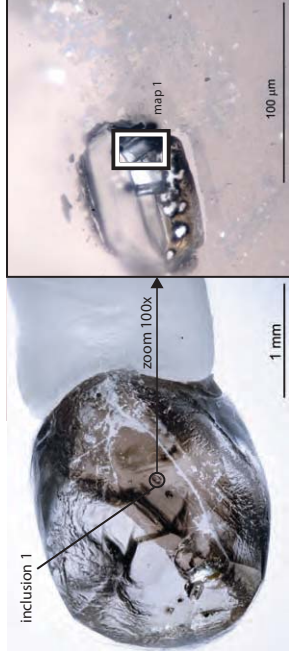




# SL\_FFM\_05\_map1\_inclusion1\_10mW0154\_50x

Collection time: Thu Nov 24 19:18:13 2016 (GMT+01:00)  
 Exposure time: 45,00 sec  
 Number of exposures: 4  
 Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm  
 Grating: 900 lines/mm  
 Spectrograph aperture: 25 µm pinhole  
 Laser power level: 10,0 mW

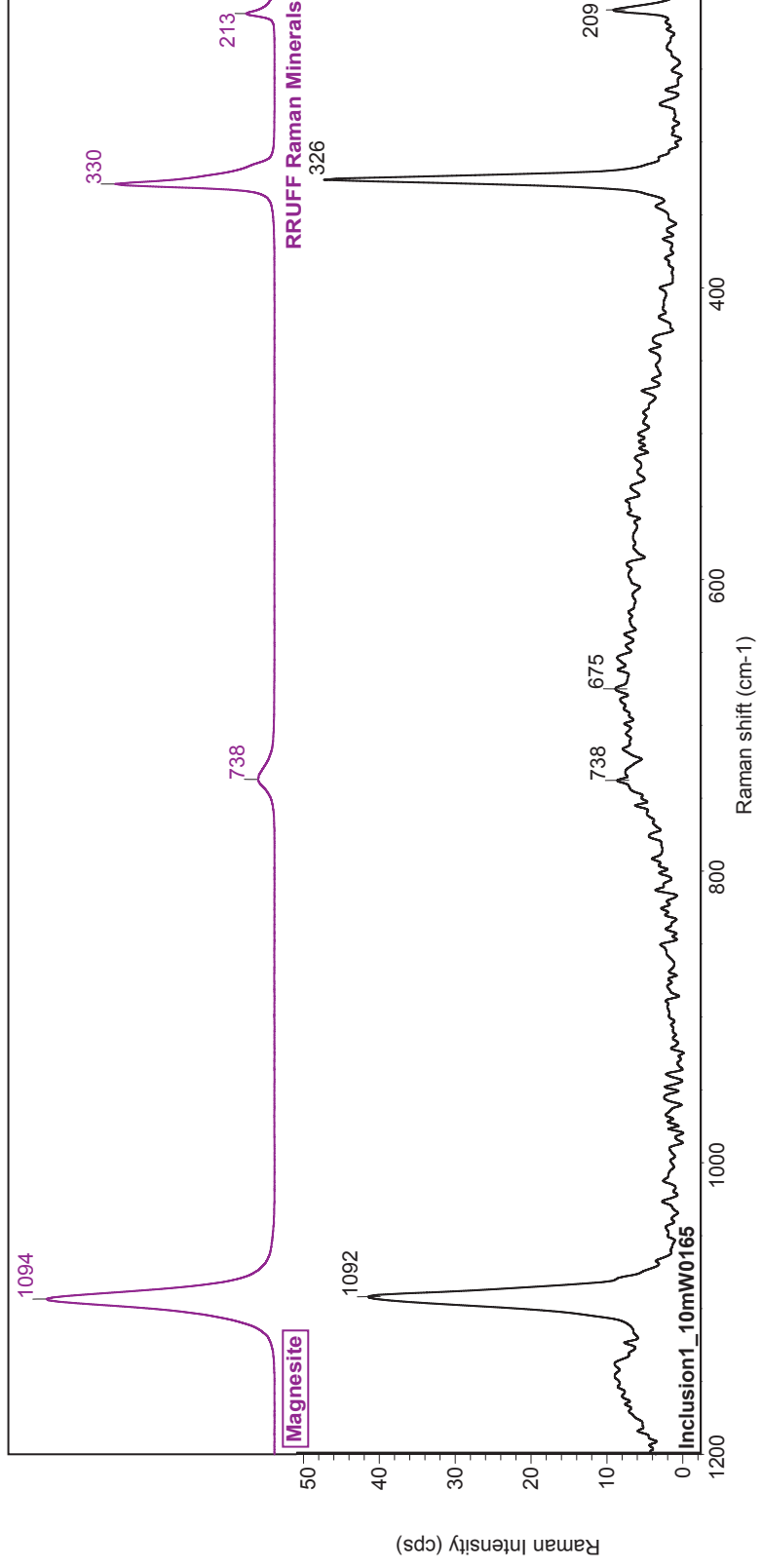
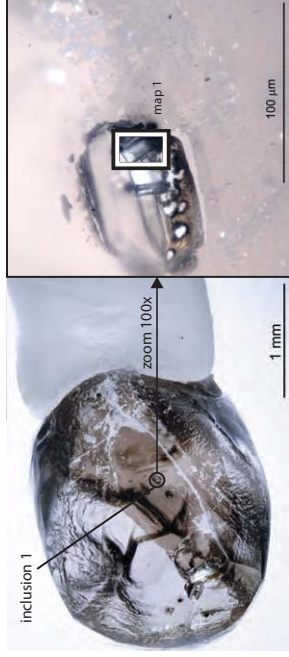






# SL\_FFM\_05\_map1\_inclusion1\_10mW0165\_50x

Collection time: Thu Nov 24 19:18:13 2016 (GMT+01:00)  
Exposure time: 45,00 sec  
Number of exposures: 4  
Number of background exposures: 512  
Laser: 532 nm  
Grating: 900 lines/mm  
Spectrograph aperture: 25 µm pinhole  
Laser power level: 10,0 mW





### SL\_FFM\_05\_map2\_inclusion1\_10mW0075\_50x

Collection time: Thu Dec 01 17:07:15 2016 (GMT+01:00)

Exposure time: 40,00 sec

Number of exposures: 4

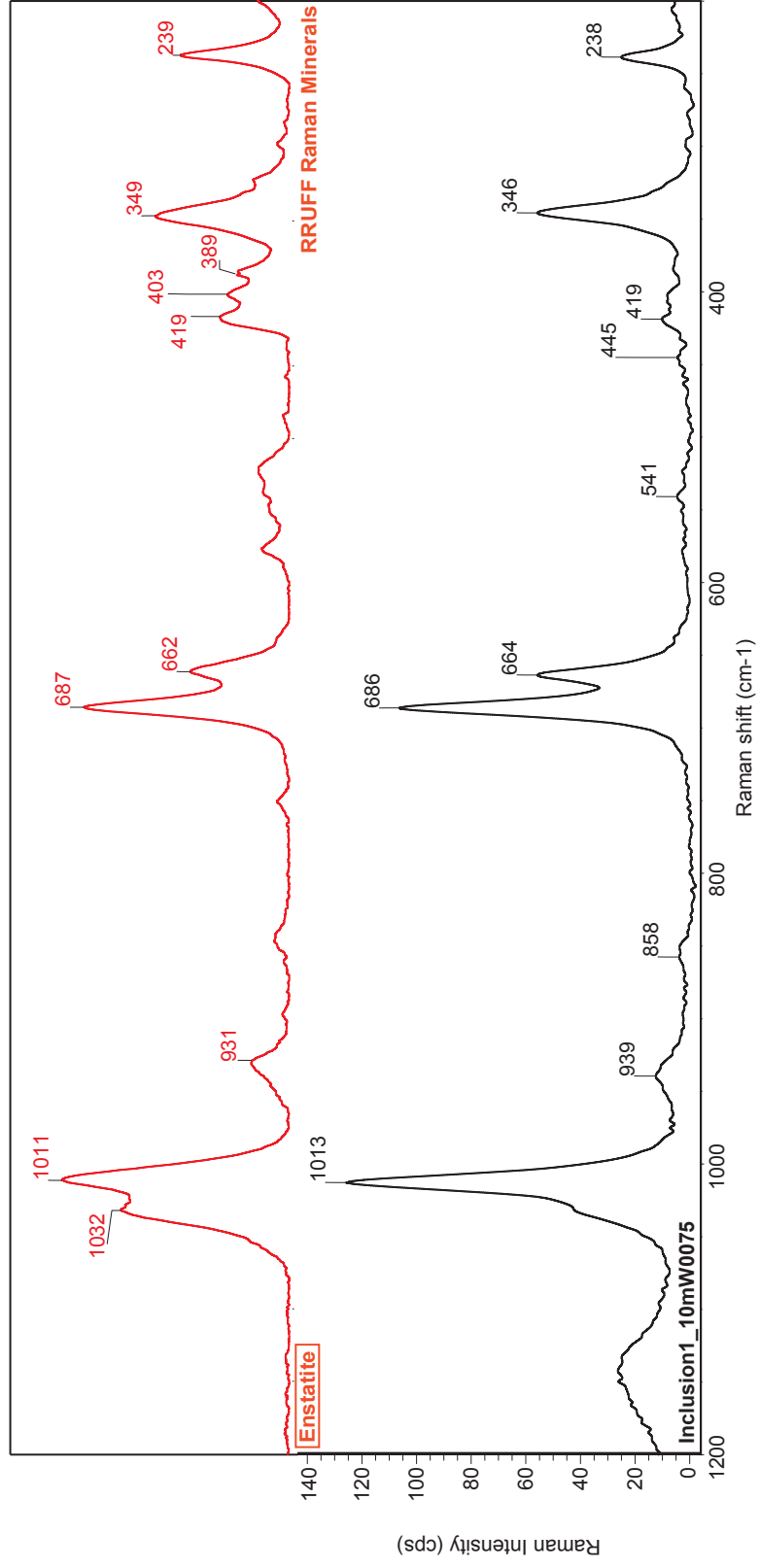
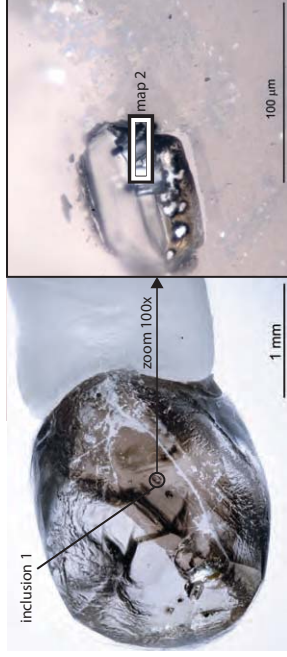
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm

Grating: 900 lines/mm

Spectrograph aperture: 25  $\mu$ m pinhole

Laser power level: 10,0 mW





### SL\_FFIM\_05\_map2\_inclusion1\_10mW0300\_50x

Collection time: Thu Dec 01 17:07:15 2016 (GMT+01:00)

Exposure time: 40,00 sec

Number of exposures: 4

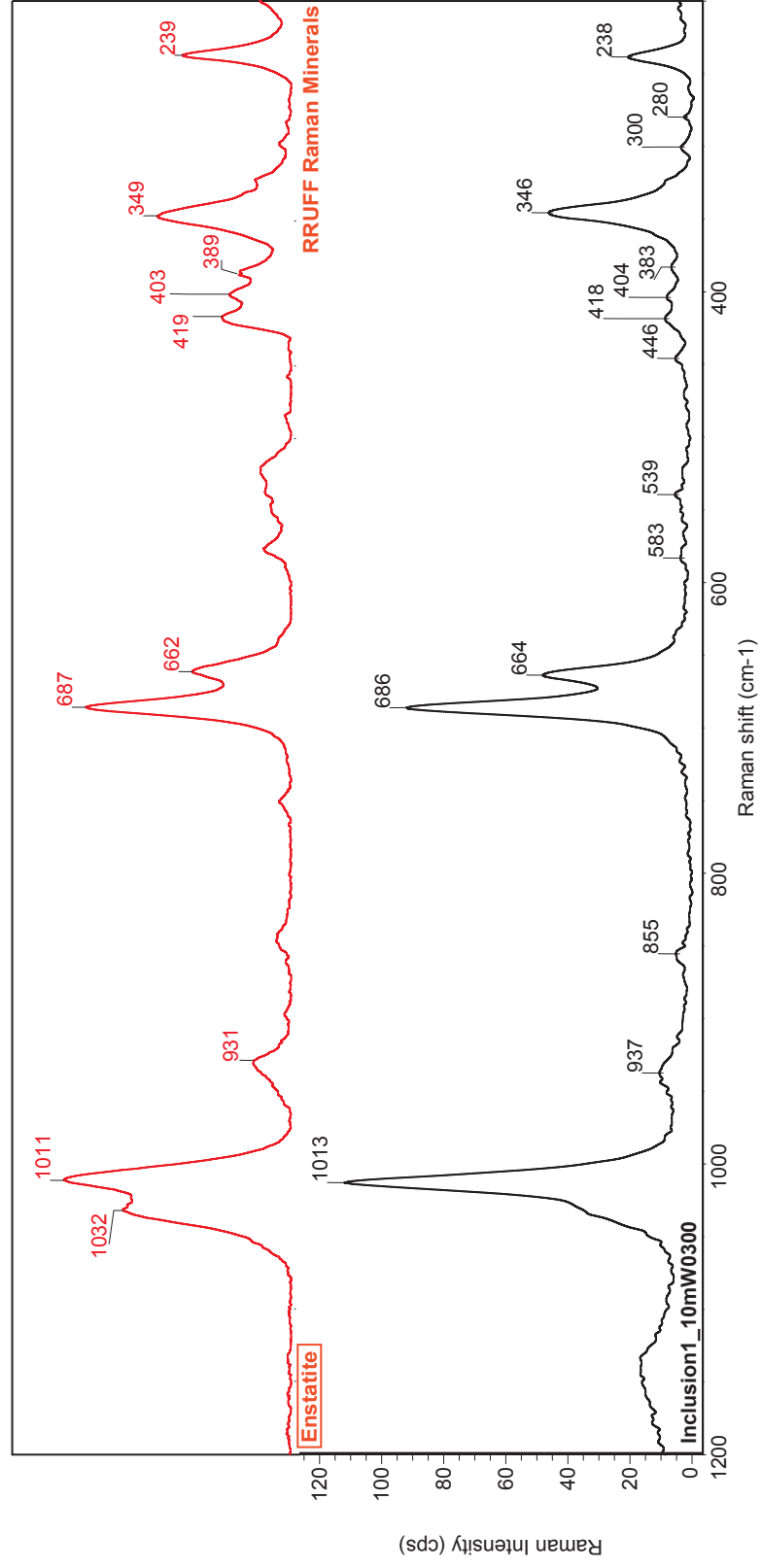
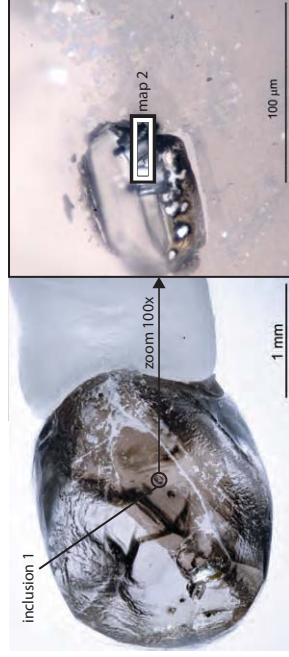
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm

Grating: 900 lines/mm

Spectrograph aperture: 25  $\mu$ m pinhole

Laser power level: 10,0 mW





## SL\_FFM\_11\_inclusion1\_1\_50x

Collection time: Tue Mar 07 09:21:48 2017 (GMT+01:00)

Exposure time: 30,00 sec

Number of exposures: 2

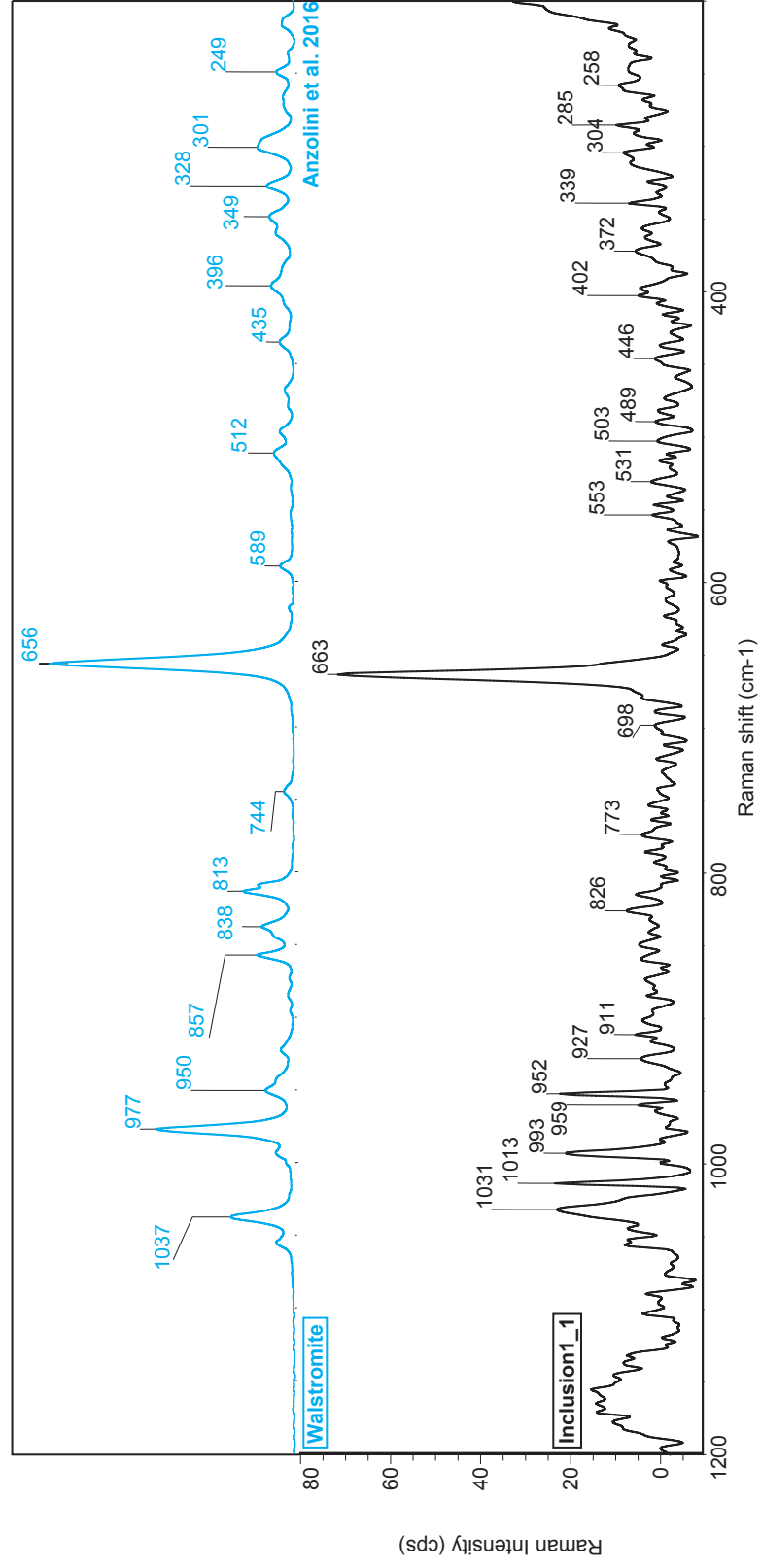
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm

Grating: 900 lines/mm

Spectrograph aperture: 25  $\mu$ m pinhole

Laser power level: 10,0 mW







## SL\_FFM\_11\_inclusion2\_1\_50x

Collection time: Tue Mar 07 09:27:50 2017 (GMT+01:00)

Exposure time: 30,00 sec

Number of exposures: 2

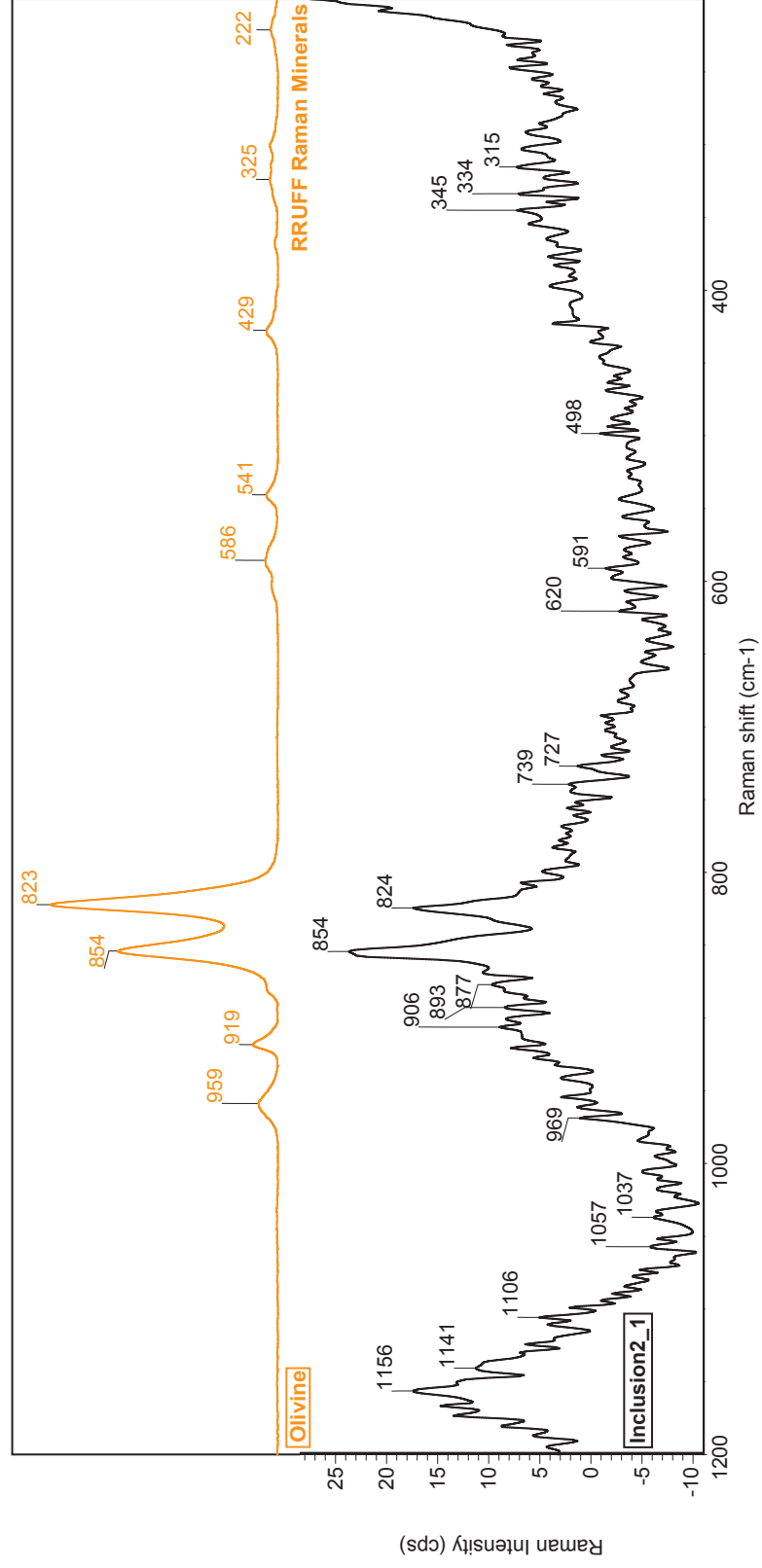
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm

Grating: 900 lines/mm

Spectrograph aperture: 25  $\mu\text{m}$  pinhole

Laser power level: 10,0 mW





## SL\_FFM\_11\_inclusion3\_1\_50x

Collection time: Tue Mar 07 09:38:53 2017 (GMT+01:00)

Exposure time: 30,00 sec

Number of exposures: 2

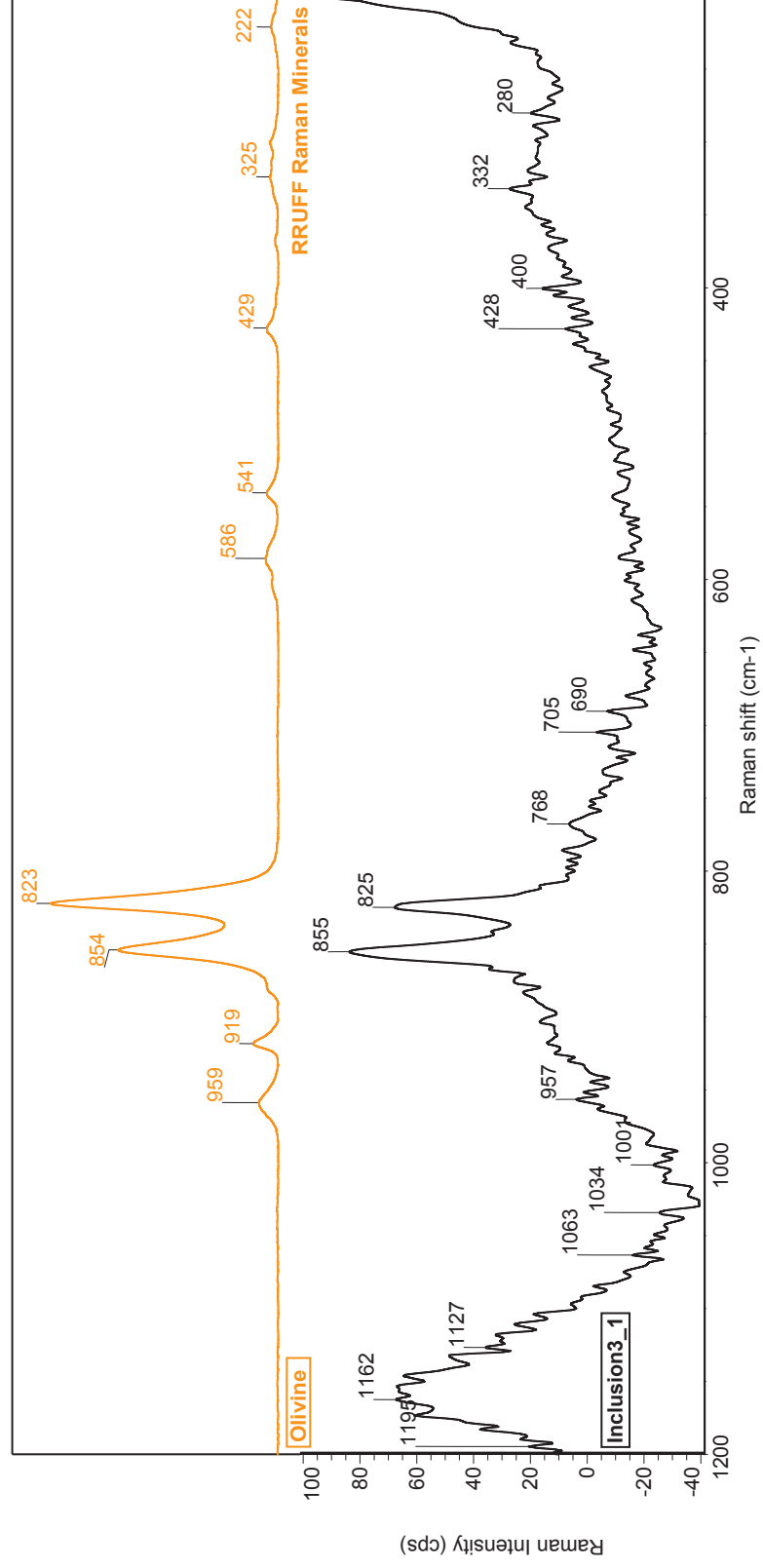
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm

Grating: 900 lines/mm

Spectrograph aperture: 25  $\mu\text{m}$  pinhole

Laser power level: 10,0 mW





## SL\_FFM\_11\_inclusion4\_1\_50x

Collection time: Tue Mar 07 09:43:51 2017 (GMT+01:00)

Exposure time: 25,00 sec

Number of exposures: 2

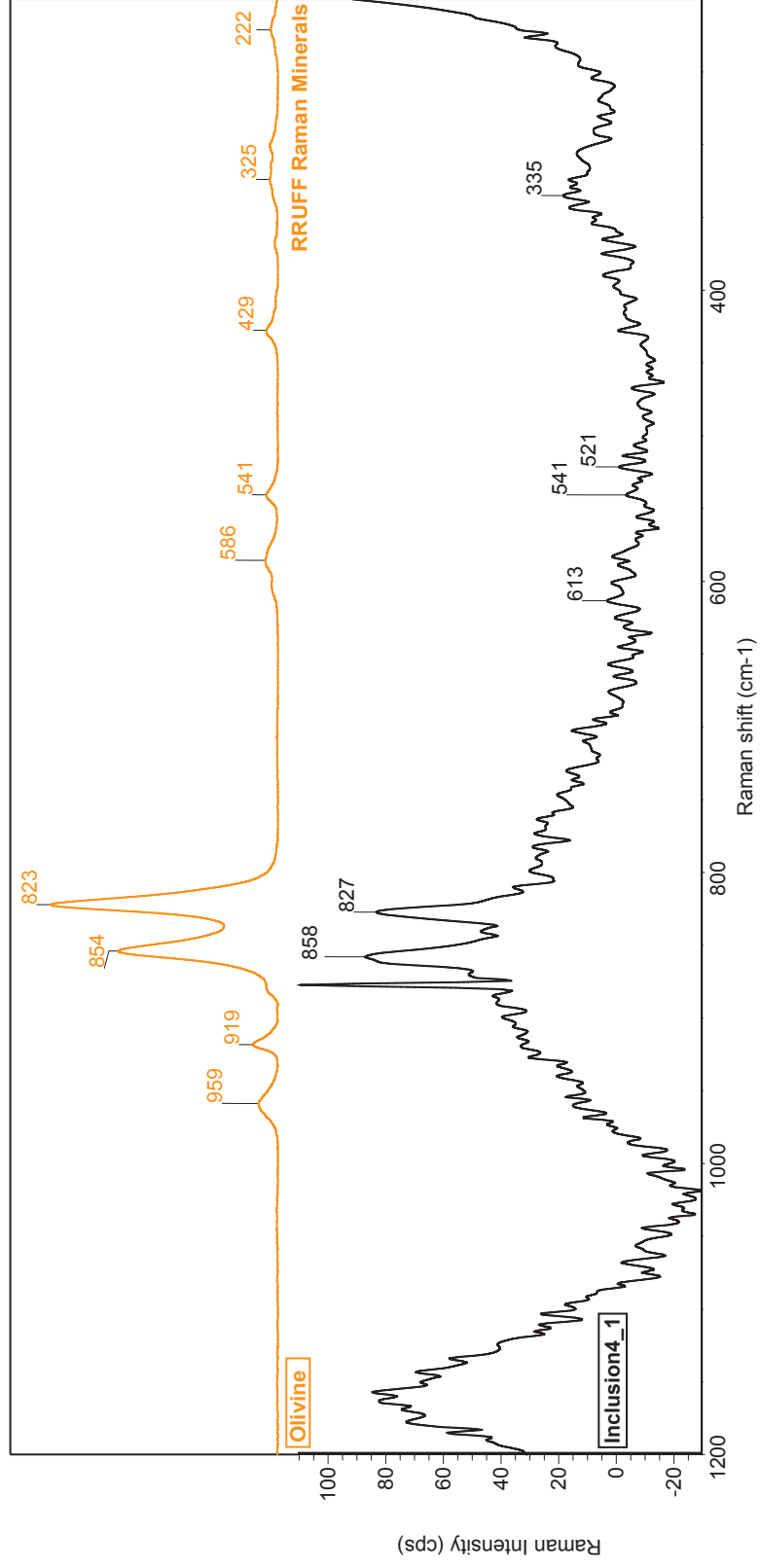
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm

Grating: 900 lines/mm

Spectrograph aperture: 25  $\mu$ m pinhole

Laser power level: 10,0 mW





## SL\_FFM\_11\_inclusion4\_2\_50x

Collection time: Tue Mar 07 09:45:27 2017 (GMT+01:00)

Exposure time: 25,00 sec

Number of exposures: 2

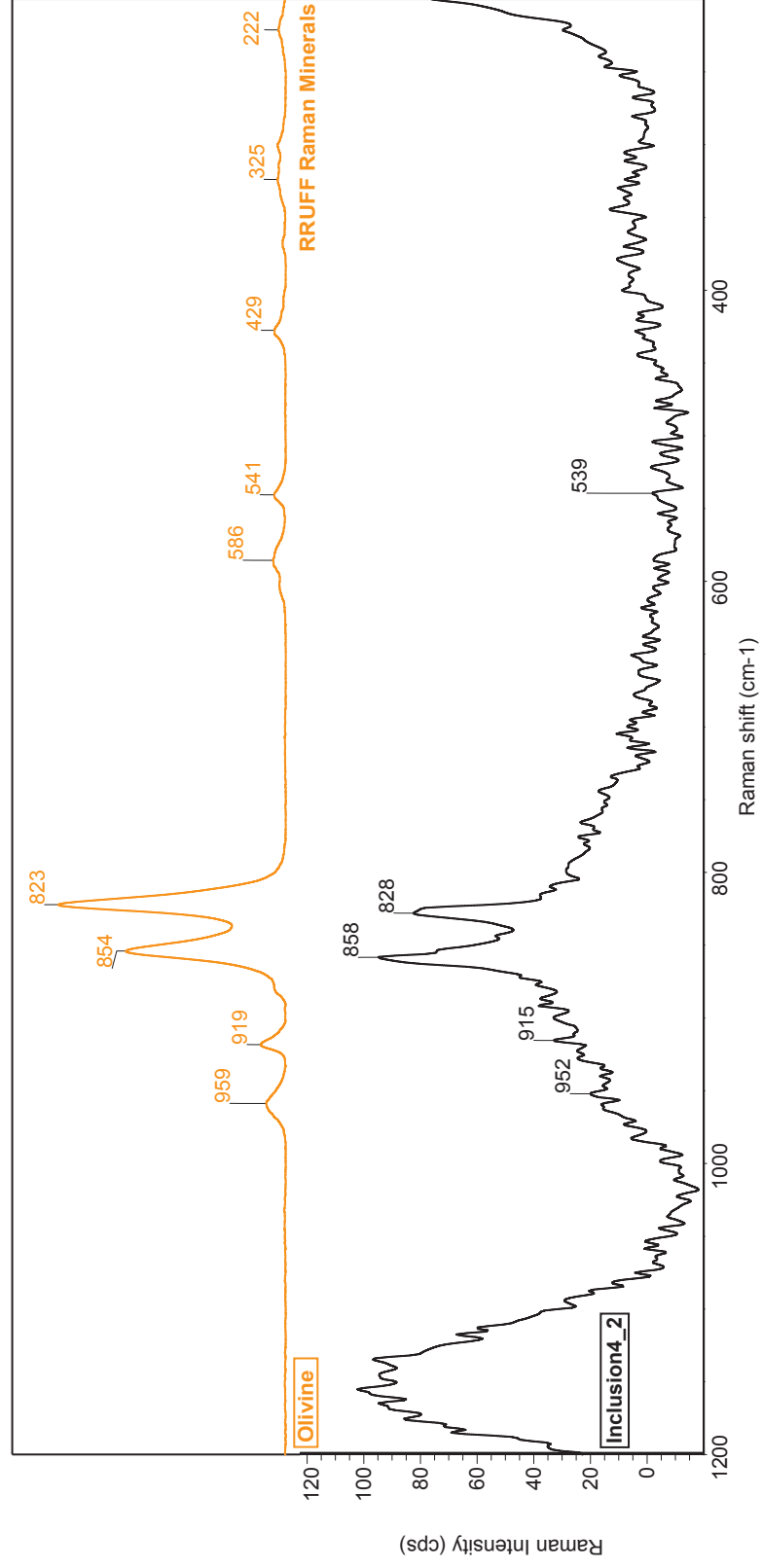
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm

Grating: 900 lines/mm

Spectrograph aperture: 25  $\mu$ m pinhole

Laser power level: 10,0 mW

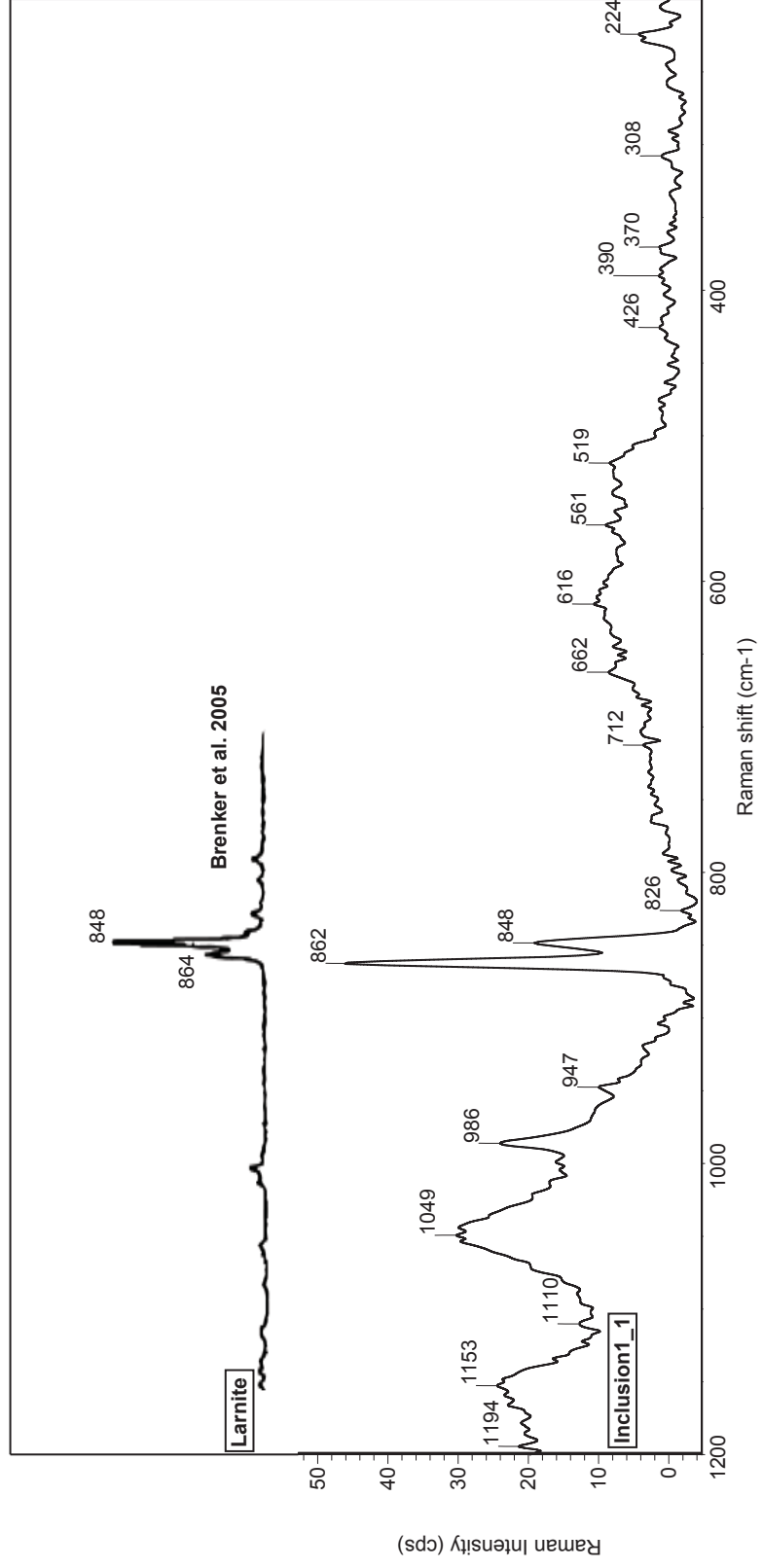






## SL\_FFM\_12\_inclusion1\_1\_50x

Collection time: Tue Mar 07 10:32:13 2017 (GMT+01:00)  
Exposure time: 60,00 sec  
Number of exposures: 3  
Number of background exposures: 512  
Laser: 532 nm  
Grating: 900 lines/mm  
Spectrograph aperture: 25  $\mu$ m pinhole  
Laser power level: 10,0 mW





## SL\_FFM\_12\_inclusion2\_1\_50x

Collection time: Tue Mar 07 10:40:32 2017 (GMT+01:00)

Exposure time: 60,00 sec

Number of exposures: 3

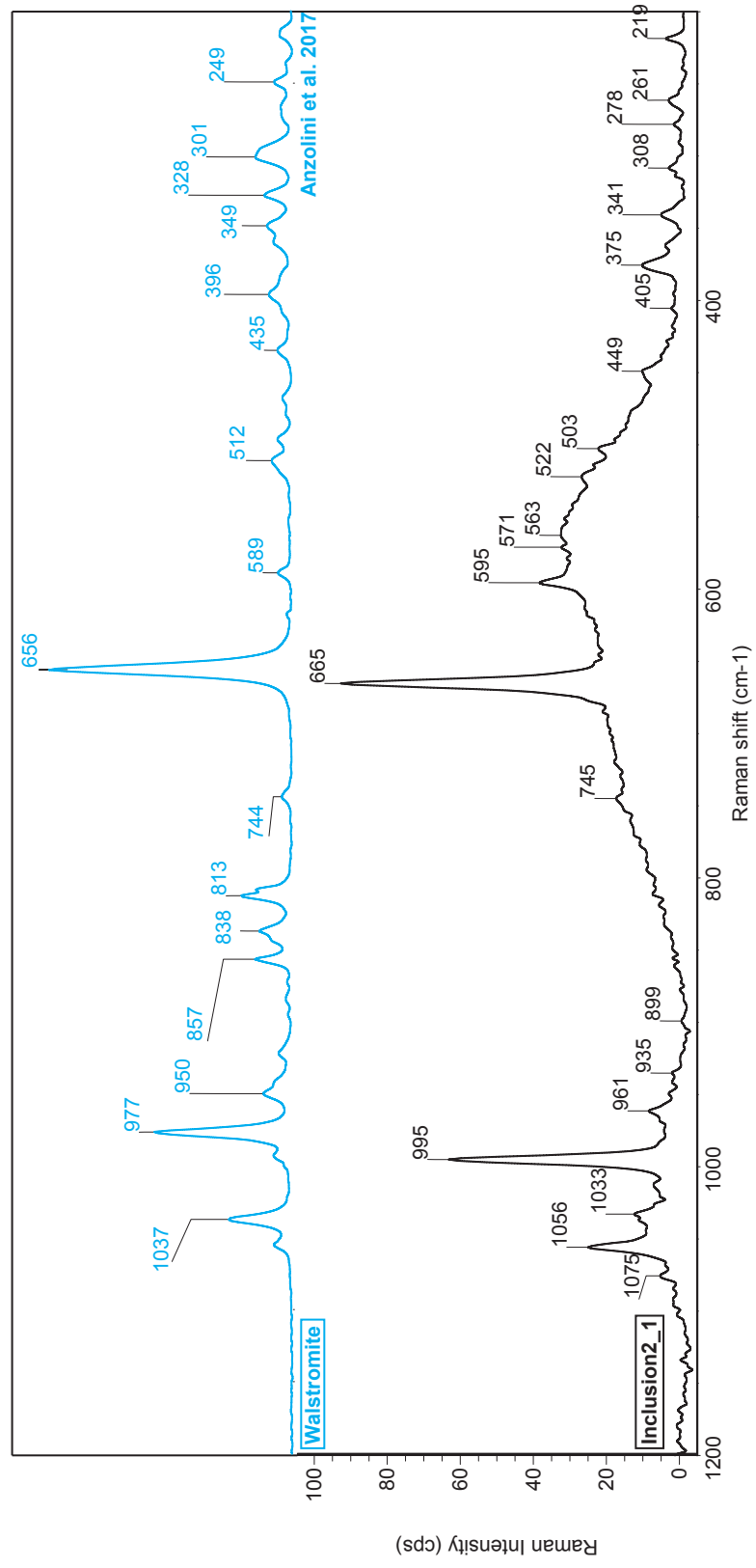
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm

Grating: 900 lines/mm

Spectrograph aperture: 25  $\mu$ m pinhole

Laser power level: 10,0 mW





## SL\_FFM\_12\_inclusion3\_1\_50x

Collection time: Tue Mar 07 10:46:59 2017 (GMT+01:00)

Exposure time: 60,00 sec

Number of exposures: 3

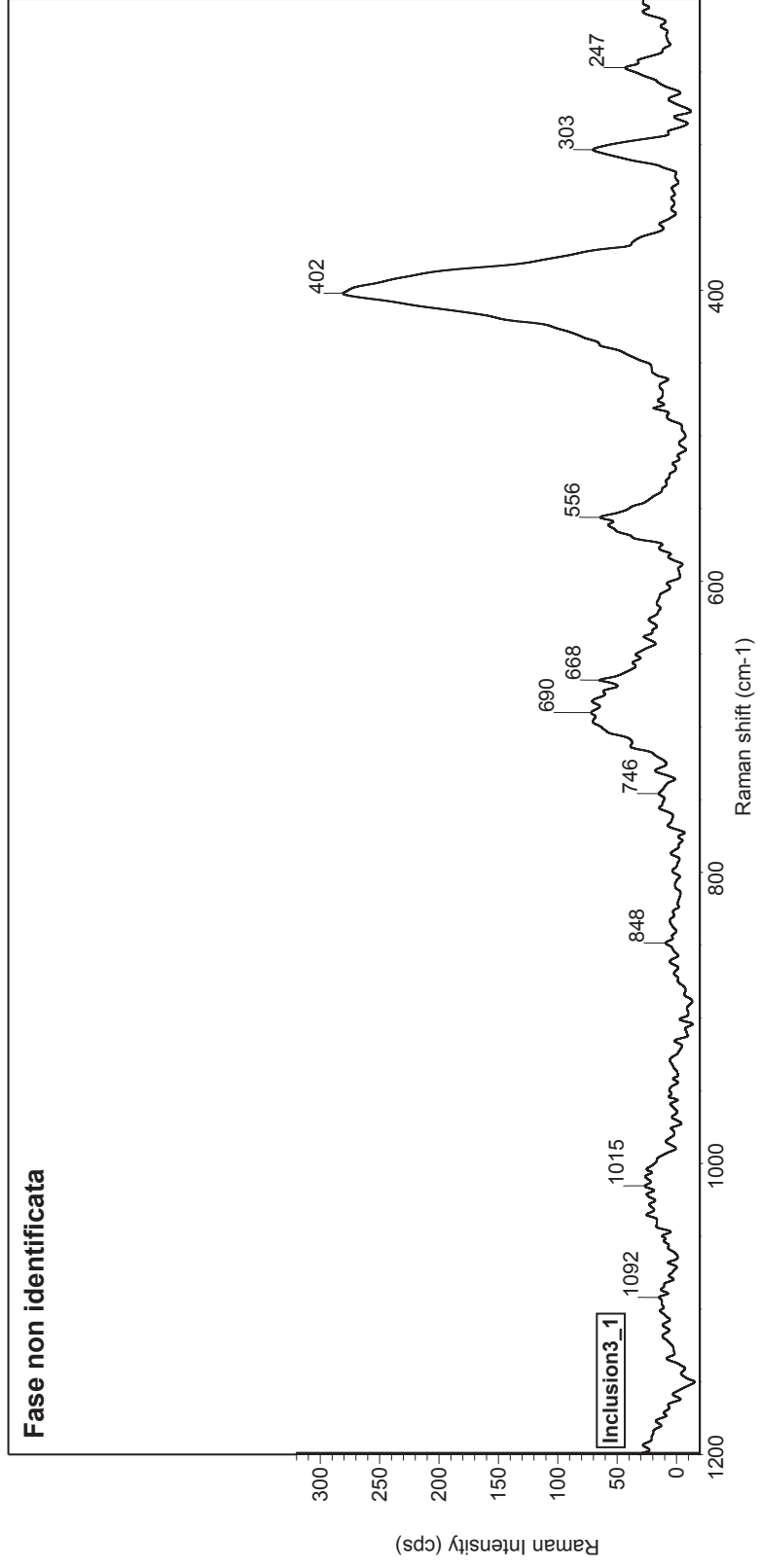
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm

Grating: 900 lines/mm

Spectrograph aperture: 25  $\mu$ m pinhole

Laser power level: 10,0 mW





## SL\_FFM\_12\_inclusion4\_1\_50x

Collection time: Tue Mar 07 11:00:43 2017 (GMT+01:00)

Exposure time: 60,00 sec

Number of exposures: 3

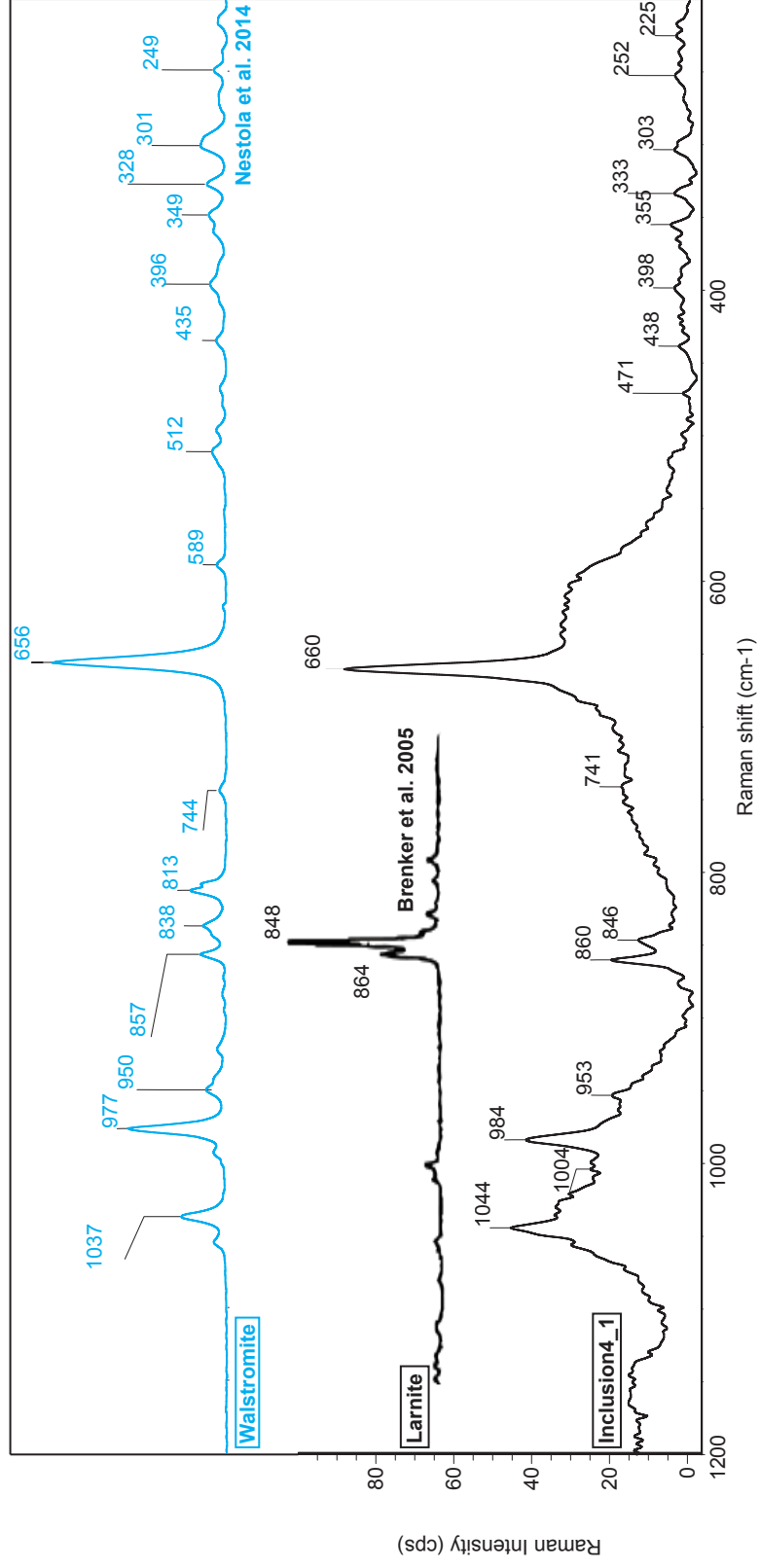
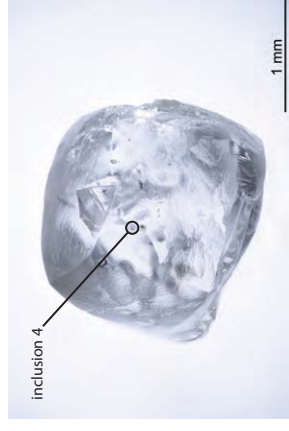
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm

Grating: 900 lines/mm

Spectrograph aperture: 25  $\mu$ m pinhole

Laser power level: 10,0 mW







## SL\_FFM\_12\_inclusion7\_1\_50x

Collection time: Tue Mar 07 11:20:31 2017 (GMT+01:00)

Exposure time: 60,00 sec

Number of exposures: 3

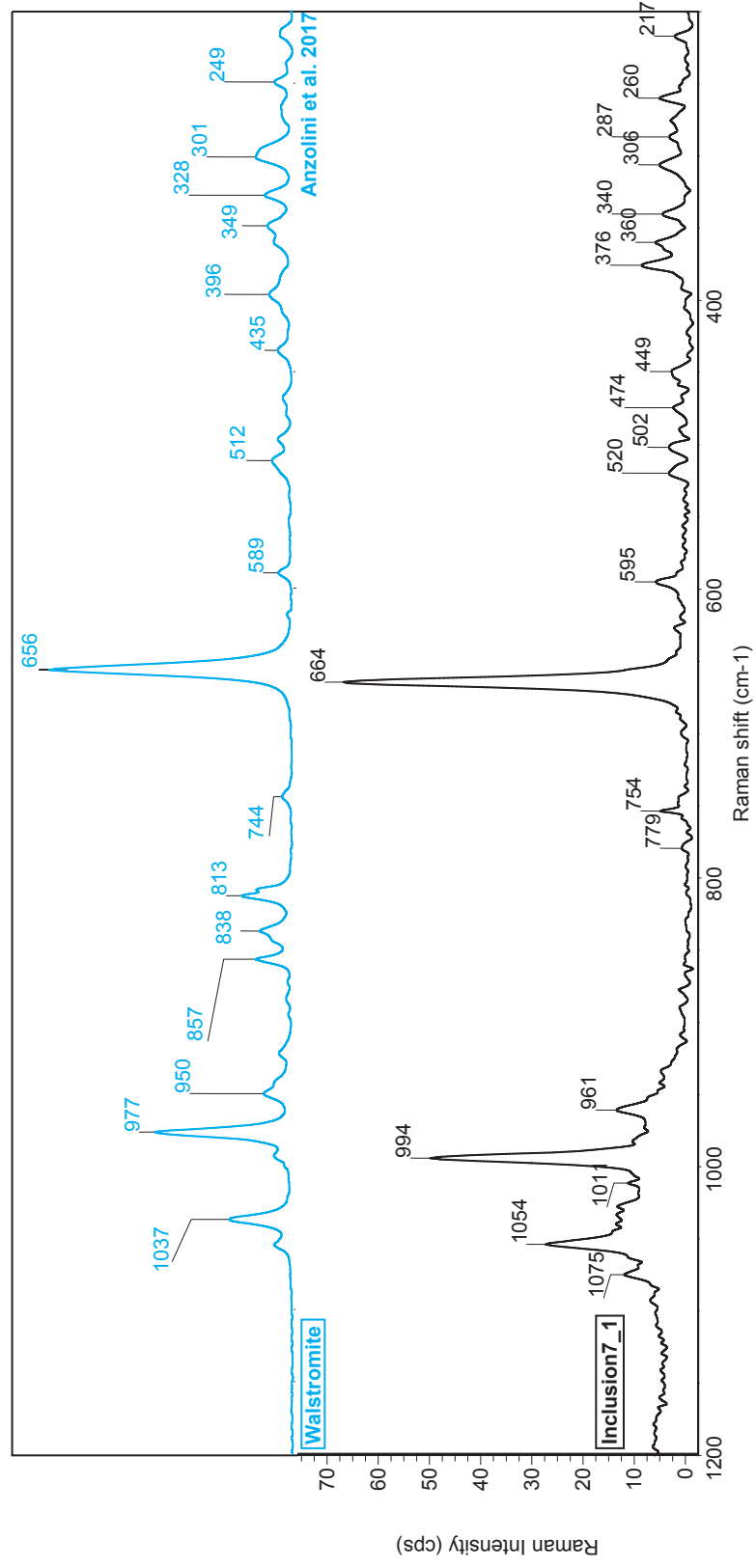
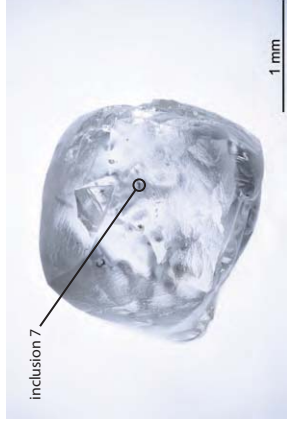
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm

Grating: 900 lines/mm

Spectrograph aperture: 25  $\mu$ m pinhole

Laser power level: 10,0 mW





## SL\_FFM\_12\_inclusion8\_1\_50x

Collection time: Tue Mar 07 11:34:28 2017 (GMT+01:00)

Exposure time: 60,00 sec

Number of exposures: 3

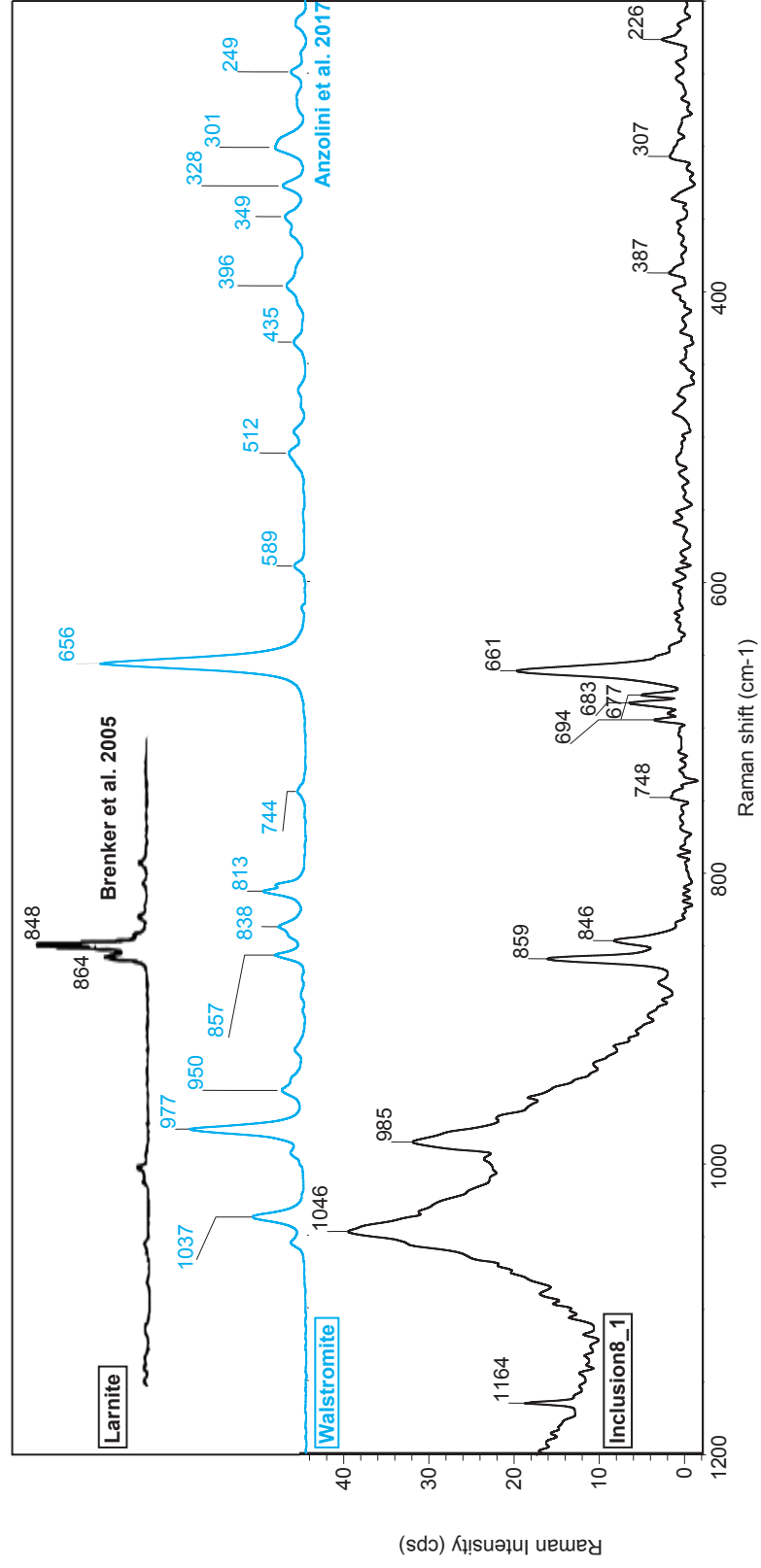
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm

Grating: 900 lines/mm

Spectrograph aperture: 25  $\mu$ m pinhole

Laser power level: 10,0 mW





## SL\_FFM\_12\_inclusion9\_1\_50x

Collection time: Tue Mar 07 11:49:08 2017 (GMT+01:00)

Exposure time: 60,00 sec

Number of exposures: 3

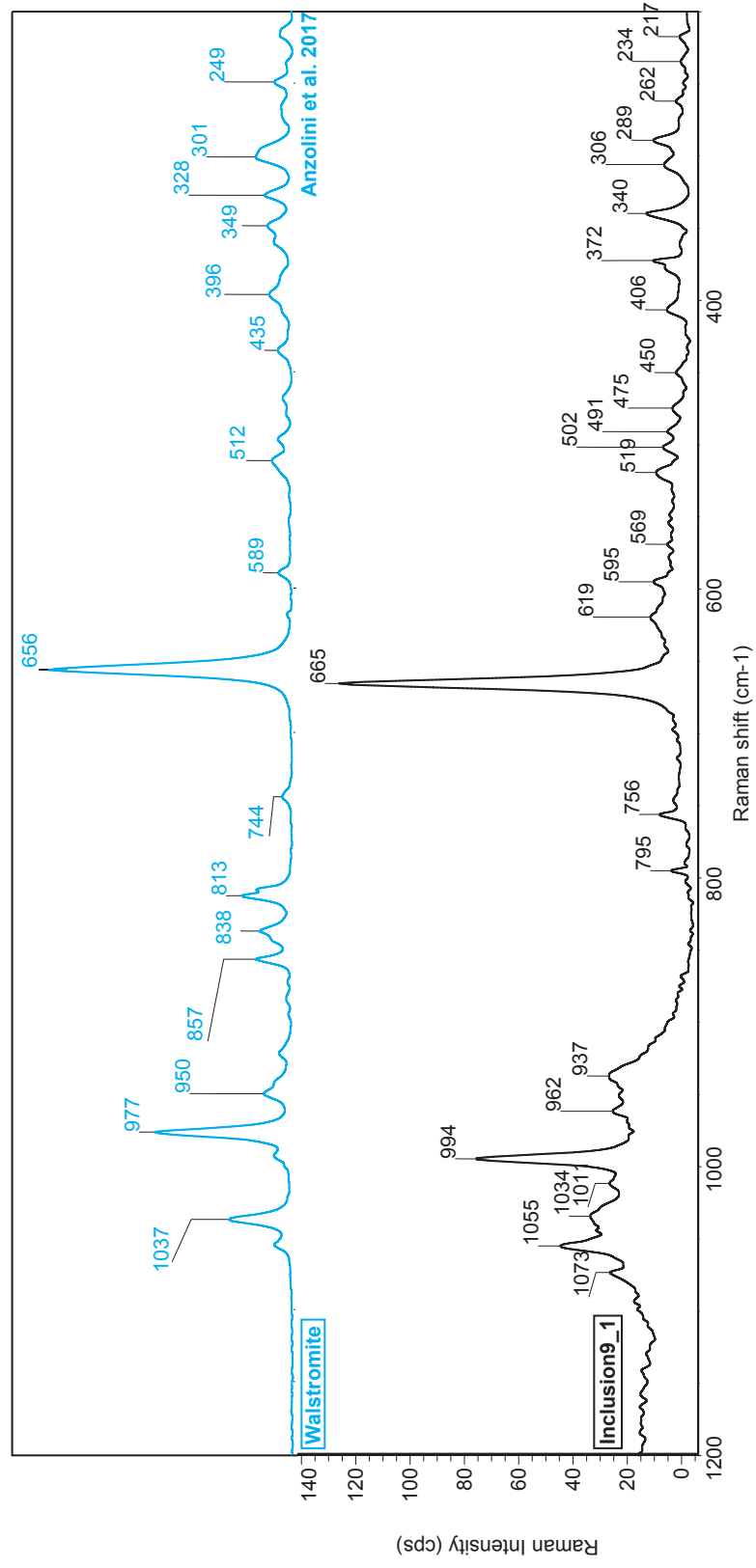
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm

Grating: 900 lines/mm

Spectrograph aperture: 25  $\mu$ m pinhole

Laser power level: 10,0 mW





## SL\_FFM\_12\_inclusion10\_1\_50x

Collection time: Tue Mar 07 12:05:53 2017 (GMT+01:00)

Exposure time: 60,00 sec

Number of exposures: 3

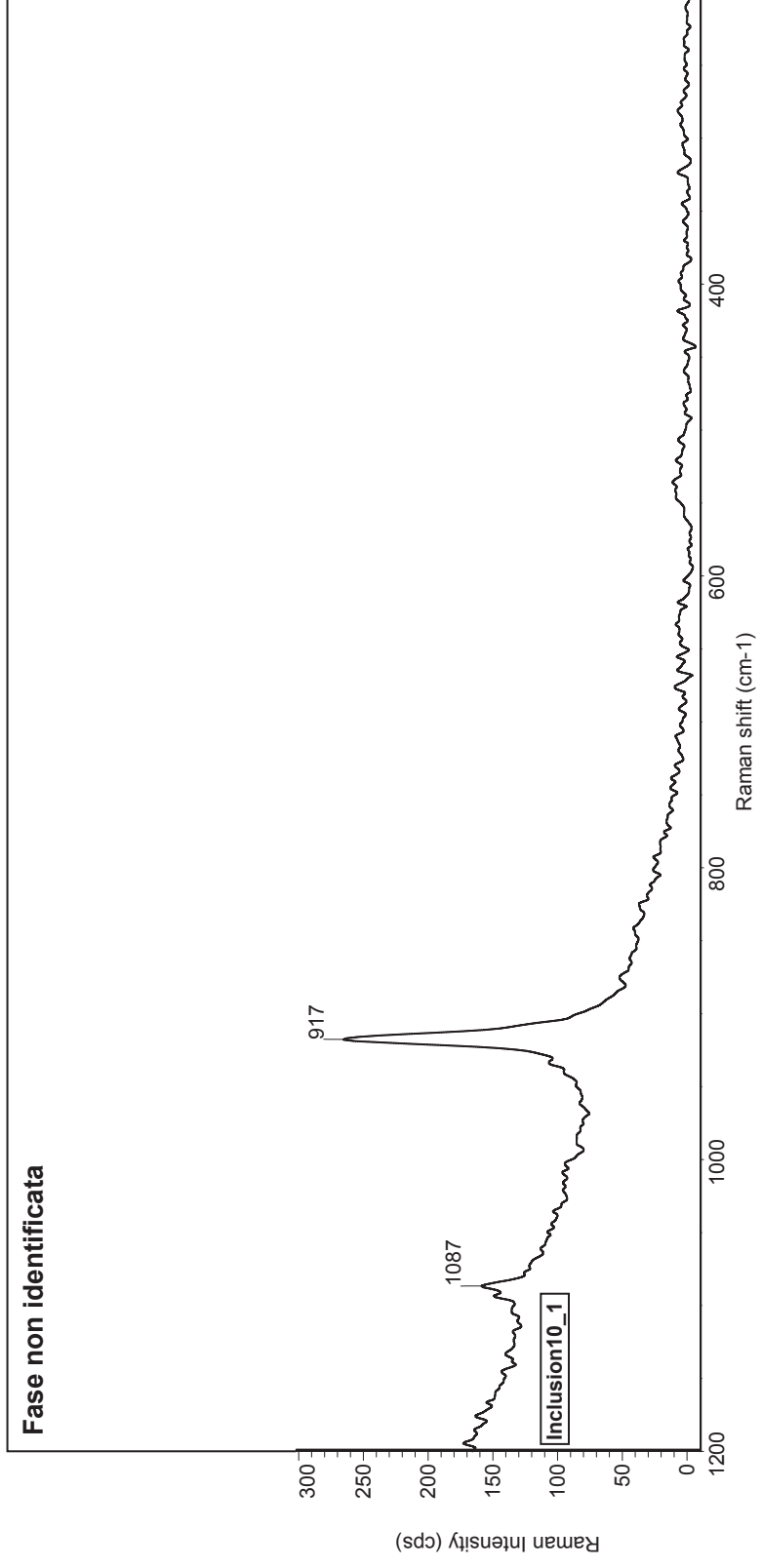
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm

Grating: 900 lines/mm

Spectrograph aperture: 25  $\mu$ m pinhole

Laser power level: 10,0 mW







## SL\_FFM\_12\_inclusion12\_1\_50x

Collection time: Tue Mar 07 12:18:22 2017 (GMT+01:00)

Exposure time: 60,00 sec

Number of exposures: 3

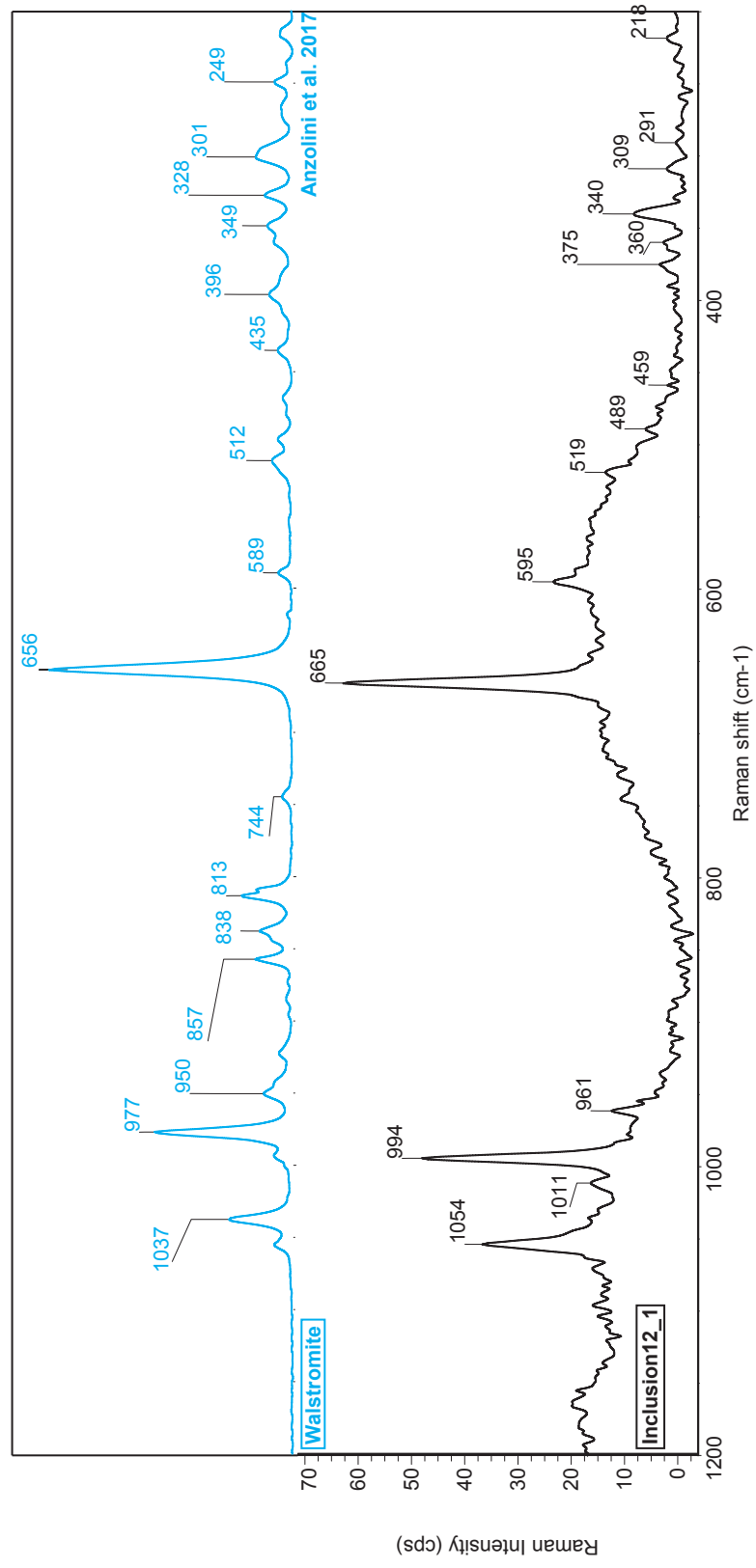
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm

Grating: 900 lines/mm

Spectrograph aperture: 25  $\mu$ m pinhole

Laser power level: 10,0 mW





## SL\_FFM\_12\_inclusion13\_1\_50x

Collection time: Tue Mar 07 12:25:57 2017 (GMT+01:00)

Exposure time: 60,00 sec

Number of exposures: 3

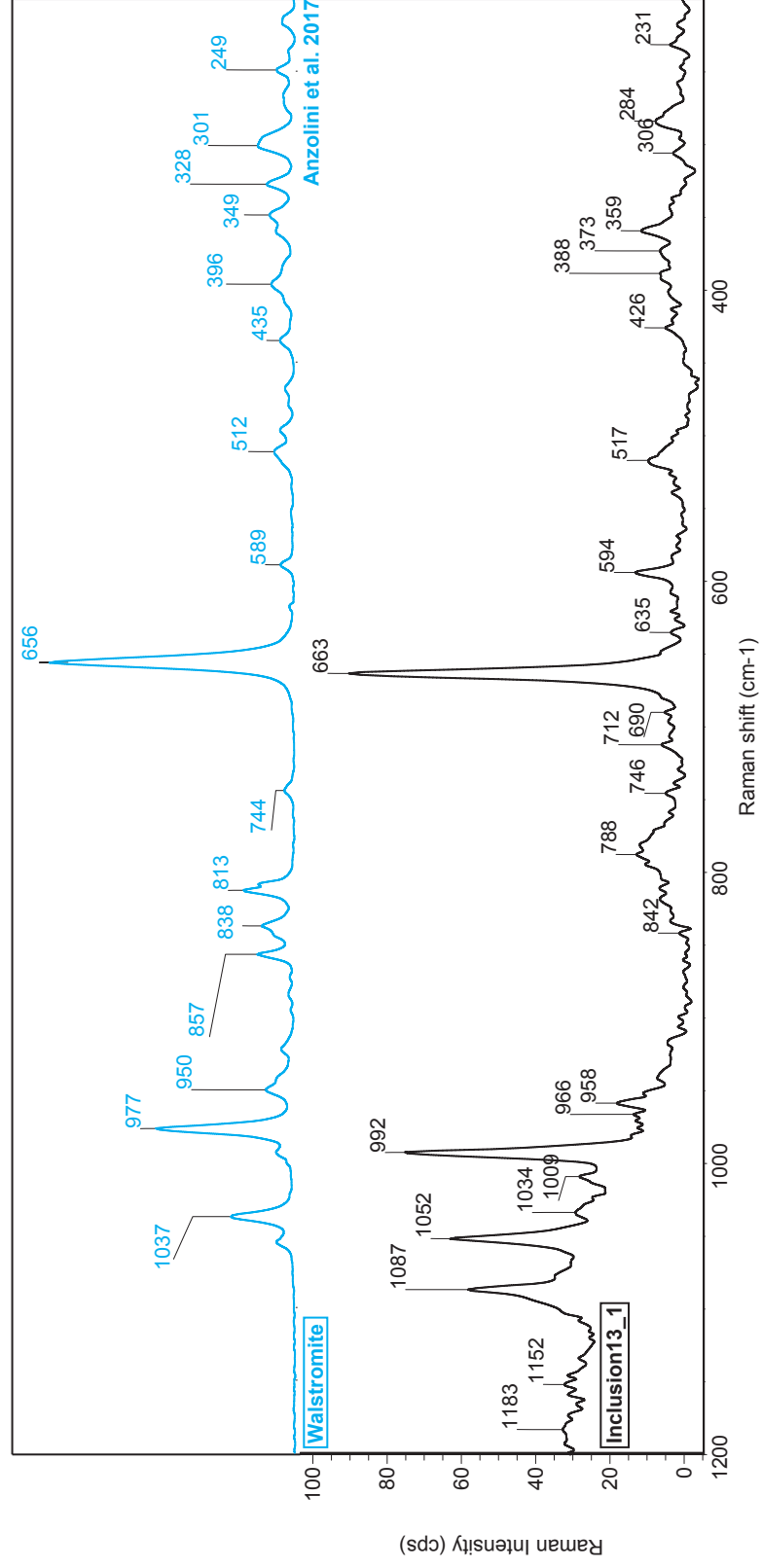
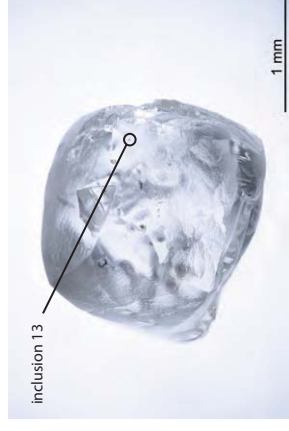
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm

Grating: 900 lines/mm

Spectrograph aperture: 25  $\mu$ m pinhole

Laser power level: 10,0 mW





## SL\_FFM\_14\_inclusion1\_1\_50x



Collection time: Thu Mar 09 18:14:22 2017 (GMT+01:00)

Exposure time: 60,00 sec

Number of exposures: 2

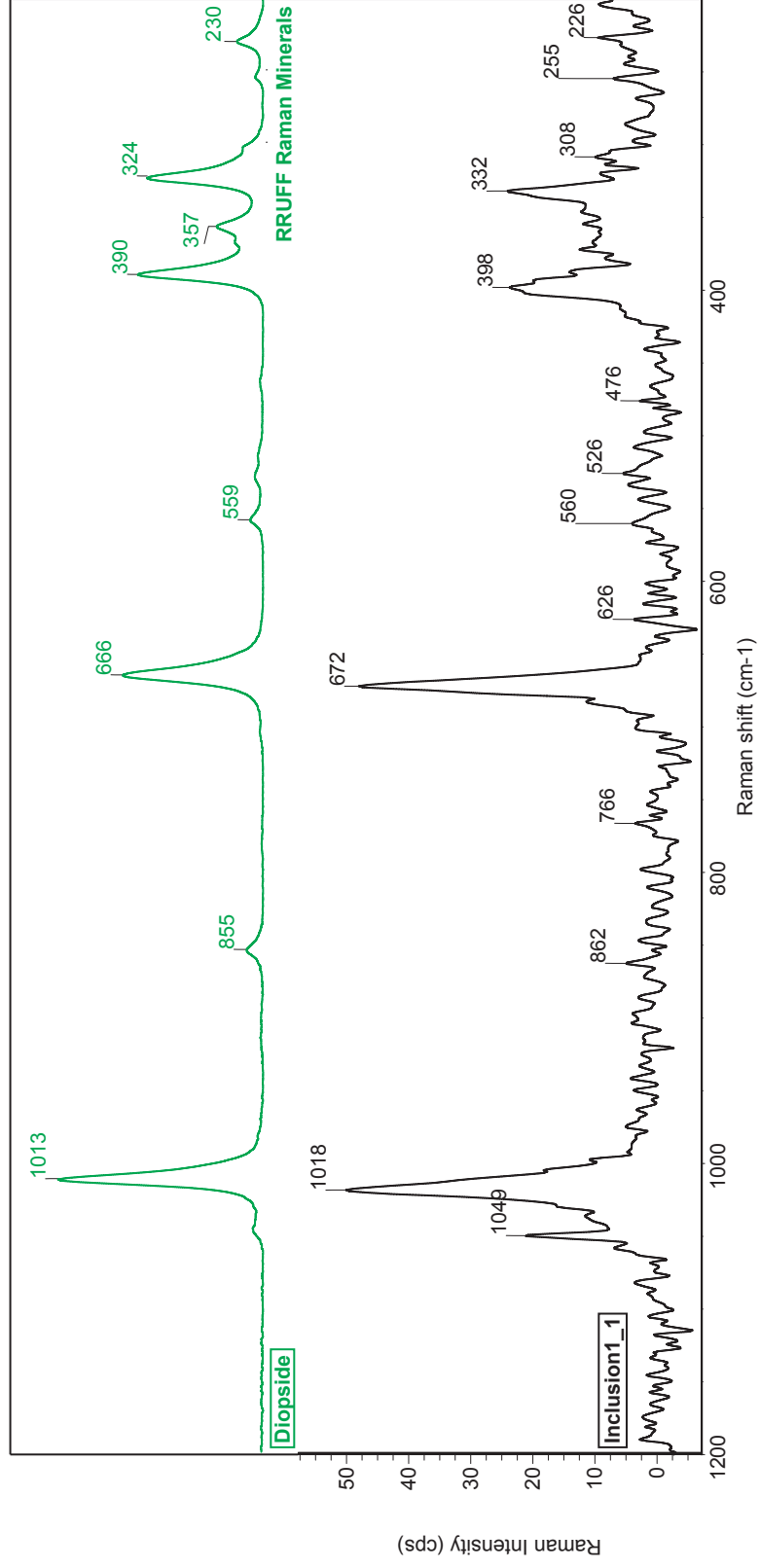
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm

Grating: 900 lines/mm

Spectrograph aperture: 25  $\mu$ m pinhole

Laser power level: 10,0 mW





# SL\_FFM\_14\_inclusion2\_1\_50x



Collection time: Thu Mar 09 18:19:42 2017 (GMT+01:00)

Exposure time: 60,00 sec

Number of exposures: 2

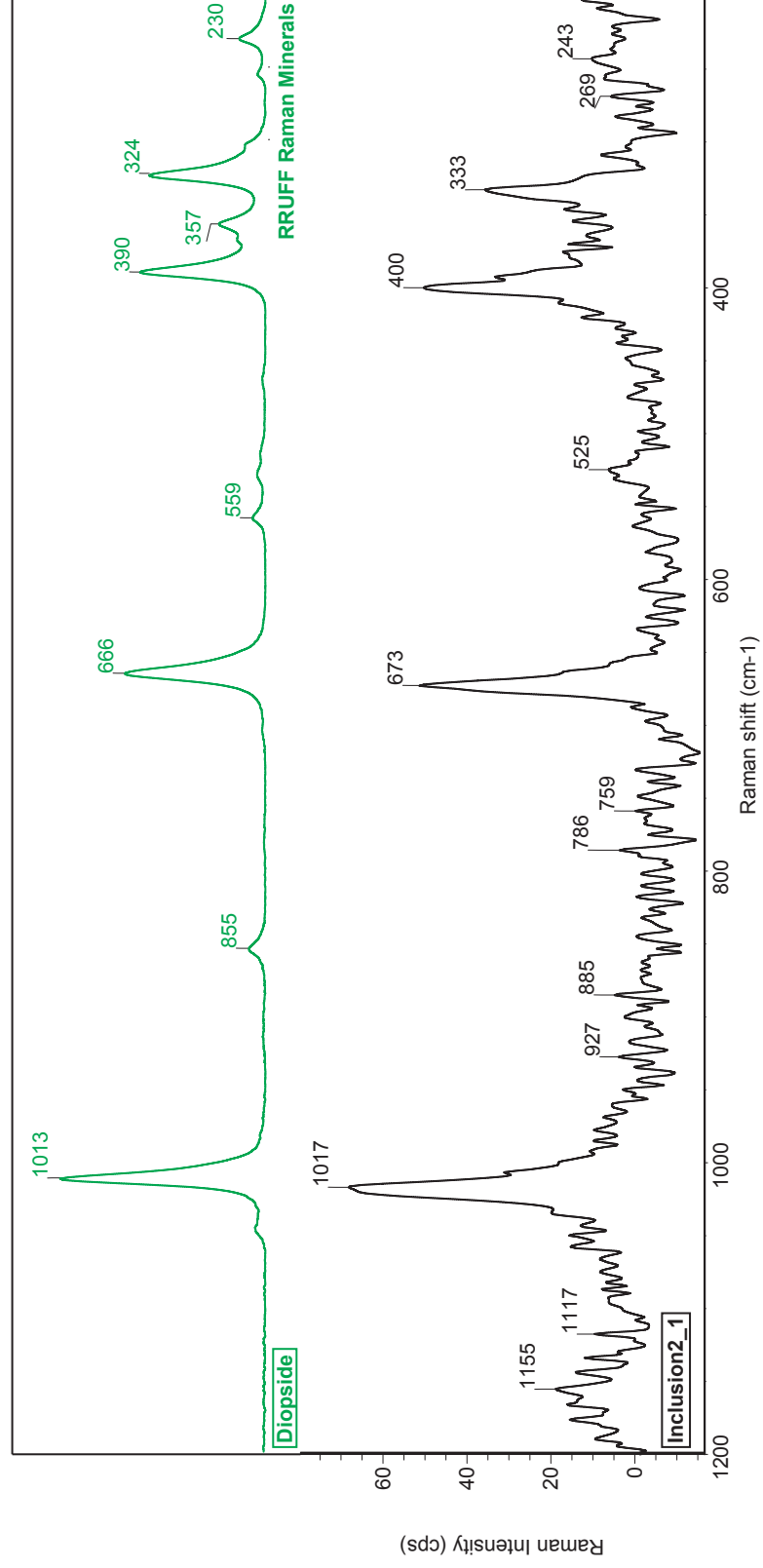
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm

Grating: 900 lines/mm

Spectrograph aperture: 25  $\mu$ m pinhole

Laser power level: 10,0 mW







## SL\_FFM\_15\_inclusion1\_1\_50x

Collection time: Thu Mar 09 14:55:55 2017 (GMT+01:00)

Exposure time: 30,00 sec

Number of exposures: 2

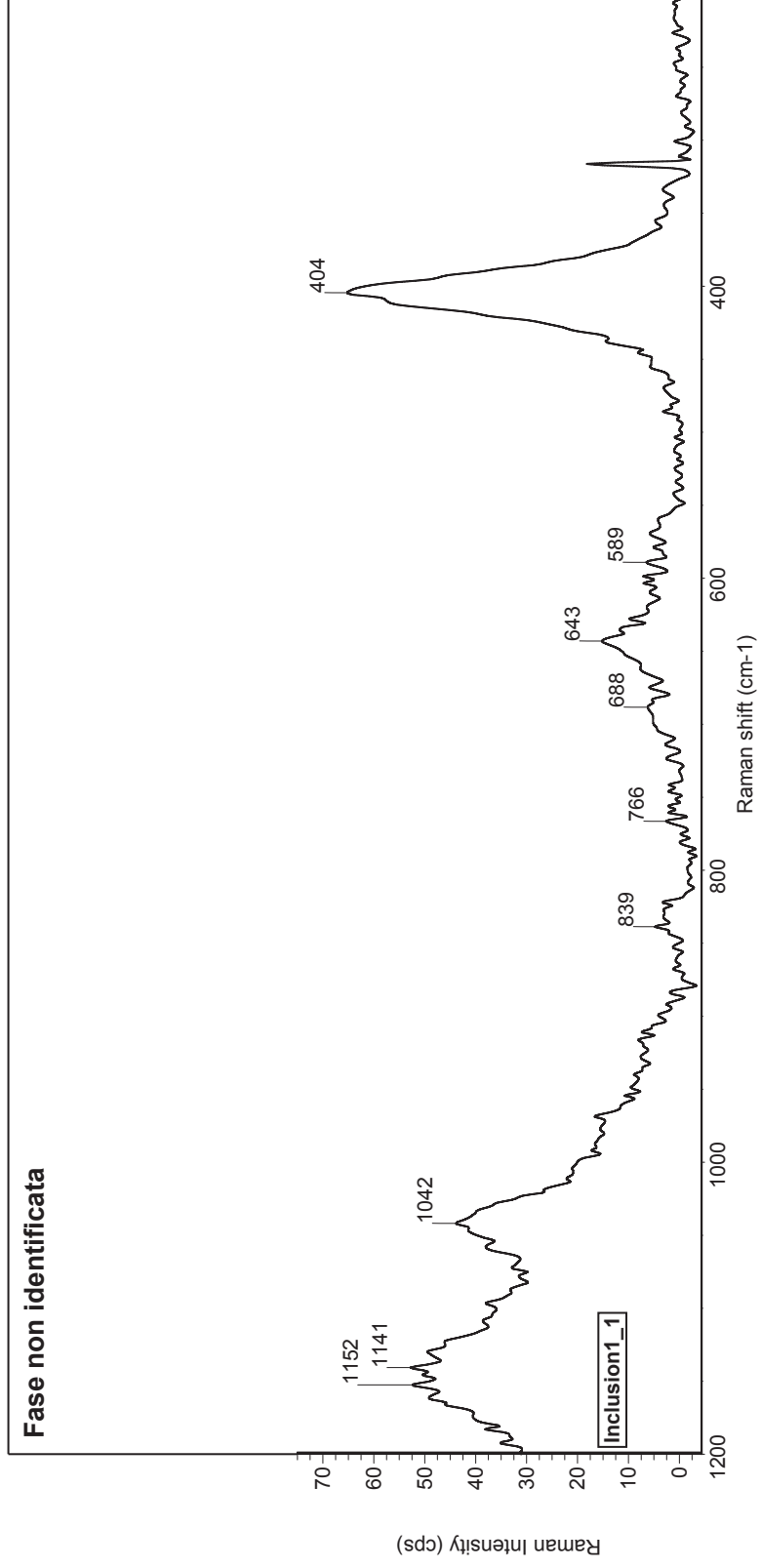
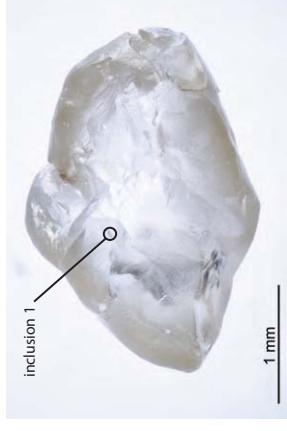
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm

Grating: 900 lines/mm

Spectrograph aperture: 25  $\mu$ m pinhole

Laser power level: 10,0 mW





## SL\_FFM\_16\_inclusion1\_1\_50x

Collection time: Thu Mar 09 17:36:46 2017 (GMT+01:00)

Exposure time: 60,00 sec

Number of exposures: 2

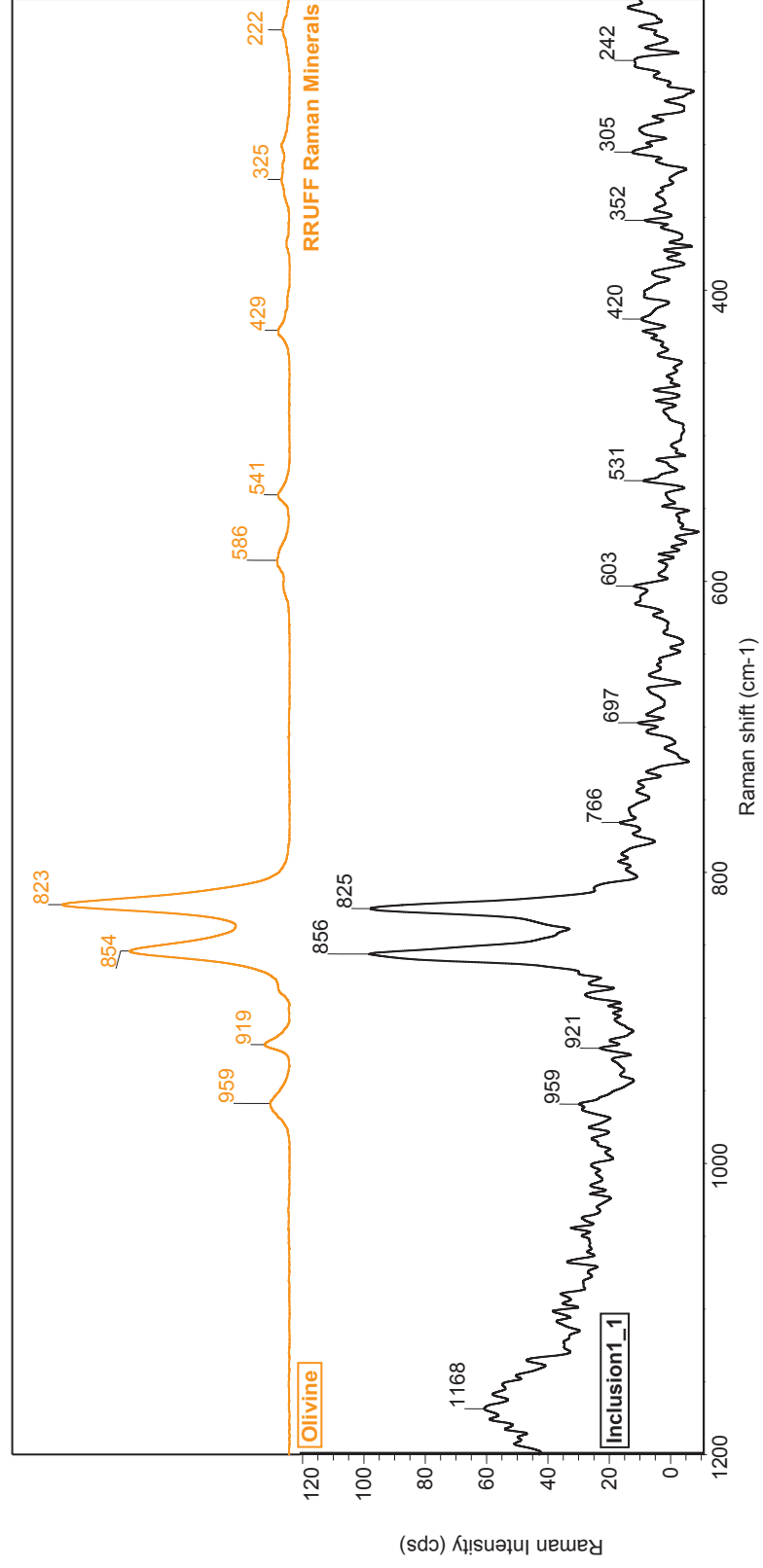
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm

Grating: 900 lines/mm

Spectrograph aperture: 25  $\mu$ m pinhole

Laser power level: 10,0 mW





## SL\_FFM\_16\_inclusion2\_1\_50x

Collection time: Thu Mar 09 17:56:56 2017 (GMT+01:00)

Exposure time: 60,00 sec

Number of exposures: 2

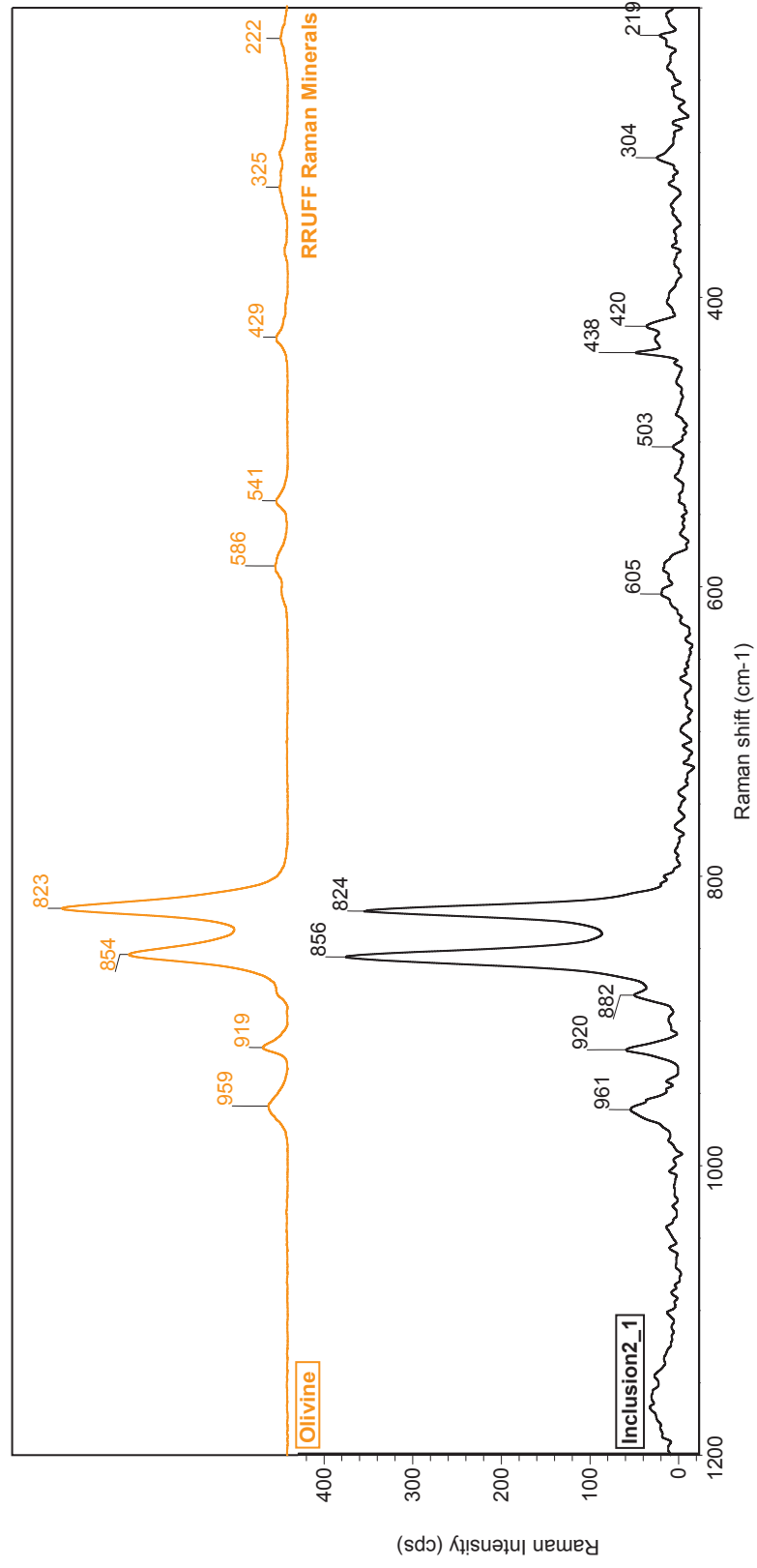
Number of background exposures: 512

Laser: 532 nm

Grating: 900 lines/mm

Spectrograph aperture: 25  $\mu\text{m}$  pinhole

Laser power level: 10,0 mW





## L'UCCELLINO DEL FREDDO

Viene il freddo. Giri per dirlo  
tu, sgricciolo, intorno le siepi;  
e sentire fai nel tuo zirlo  
lo strido di gelo che crepi.  
Il tuo trillo sembra la brina  
che sgrigiola, il vetro che incrina...  
trr trr trr terit tirit...  
Viene il verno. Nella tua voce  
c'è il verno tutt'arido e tecco.  
Tu somigli un guscio di noce,  
che ruzzola con rumor secco.  
T'ha insegnato il breve tuo trillo  
con l'elitre tremule il grillo...  
trr trr trr terit tirit...  
Nel tuo verso suona scio scio,  
con piccoli crepiti e stiocchi,  
il segreto scricchiolettio  
di quella catasta di ciocchi.  
Uno scricchiolettio ti parve  
d'udirvi cercando le larve...  
trr trr trr terit tirit...  
Tutto, intorno, screpolato rotto.  
Tu frulli ad un tetto, ad un vetro.  
Così rompere odi lì sotto,  
così screpolare lì dietro.  
Oh! lì dentro vedi una vecchia  
che fiacca la stipa e la grecchia...  
trr trr trr terit tirit...  
Vedi il lume, vedi la vampa.  
Tu frulli dal vetro alla fratta.  
Ecco un tizzo soffia, una stiampa  
già croscia, una scorza già scatta.  
Ecco nella grigia casetta  
l'allegria fiammata scoppietta...  
trr trr trr terit tirit...  
Fuori, in terra, frusciano foglie  
cadute. Nell'Alpe lontana  
ce n'è un mucchio grande che accoglie  
la verde tua palla di lana.  
Nido verde tra foglie morte,  
che fanno, ad un soffio più forte...  
trr trr trr terit tirit...

Giovanni Pascoli (da I Canti di Castelvecchio)

Grazie a tutti

Andrea

