



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI SCIENZE MM. FF. NN.

Dipartimento di
Scienze Geologiche

TESI DI LAUREA TRIENNALE IN
GEOLOGIA

**STUDIO SUL CONTENUTO D'ACQUA DI
INCLUSIONI OLIVINICHE
INTRAPPOLATE NEI DIAMANTI**

*Relatore: Prof. Fabrizio Nestola
Correlatore: Dr. Davide Novella*

Laureando: Simone Pujatti

ANNO ACCADEMICO
2014/2015

Indice

Introduzione	pg. 3
Metodi sperimentali utilizzati	pg 9
Risultati e conclusioni	pg 10
Referenze	pg 13

Introduzione

L'olivina è la fase più abbondante del mantello superiore costituendo circa il 60% di questo involucro del nostro pianeta, pertanto è uno tra i principali minerali che controllano i più importanti processi geologici, inclusa la tettonica delle placche. Non sorprende quindi che questo minerale sia al contempo la fase più frequentemente trovata come inclusione ancora intrappolata all'interno dei diamanti ed uno dei principali componenti delle xenoliti del mantello nelle kimberliti di tutto il mondo. L'idea che i magmi kimberlitici risalgano rapidamente dalle sorgenti mantelliche che li originano è stata la forza motrice per l'indagine dei contenuti d'acqua delle olivine presenti nelle kimberliti come porzioni di grandi xenoliti, poiché ciò potrebbe fornire dei vincoli sui quantitativi originari di volatili delle profondità interne della Terra.

Generalmente è stato osservato che il contenuto d'acqua nelle olivine delle kimberliti è più elevato di quello delle olivine dei flussi basaltici: infatti, Koch-Mueller et al. (2006) riportano nelle olivine kimberlitiche di Udachnaya un contenuto d'H₂O compreso tra circa 40 e 400 ppm, mentre ricerche più datate su olivine di San Carlos (i.e. basaltiche) caratterizzate con estrema cura mostrano un contenuto d'acqua compreso tra 1 e 3 ppm (Miller et al. 1987; Bai e Kohlstedt 1993; Smyth et al. 2006), indicando quindi condizioni anidre. Più recentemente, Peslier et al. (2008) hanno pubblicato un lavoro in cui hanno investigato il contenuto d'idrogeno di olivine provenienti da kimberliti sudafricane ed in particolare da tre kimberliti del cratone Kaapvaal del Lesotho settentrionale. Questi autori hanno studiato olivine con composizione circa Fo₉₃ trovando una correlazione tra la profondità di formazione ed il loro contenuto d'acqua, rilevando l'assenza d'acqua per olivine cristallizzate all'incirca a 2.5 GPa e 978°C e contenuti d'acqua fino a 50 ppm per pressioni vicine a circa 5 GPa. Tuttavia gli autori non escludono, nonostante abbiano prestato attenzione alla preparazione dei campioni, la presenza di serpentino e talco ed inclusioni fluide nei campioni esaminati. Sempre Peslier et al. (2008) affermano che: *“I contenuti d'acqua misurati nelle olivine xenolitiche dovrebbero perciò essere usati con cautela per*

comparare i contenuti d'acqua di vari ambienti del mantello superiore poiché il tipo di magma ospite che porta in superficie gli xenoliti può alterare drasticamente il contenuto d'acqua originario delle olivine. I contenuti d'acqua delle olivine xenolitiche provenienti dalle kimberliti, tuttavia, sono probabilmente rappresentativi della loro condizione nel mantello perché, nella maggior parte dei casi qui studiati, non è evidente nessuna perdita significativa di H⁺. Inoltre, gli stessi autori affermano che anche la preparazione dei campioni può essere cruciale nella determinazione del contenuto d'acqua.

Un articolo ancora più recente pubblicato su Nature (Peslier et al. 2010) indica chiaramente quanto importante può essere la determinazione del contenuto d'acqua di olivine di cratoni molto antichi (e.g. > 2 Ga) perché può spiegare come questi frammenti molto grandi di mantello “*possono rimanere isolati così a lungo dalla convezione del mantello*”. Peslier et al. (2010) mostrano contenuti d'acqua in olivine kimberlitiche provenienti dal cratone Kaapvaal compresi tra 0 ed 80 ppm; tale contenuto sembra apparentemente connesso con la profondità di cristallizzazione dell'olivina come riscontrato in Peslier et al. (2008), con il massimo quantitativo di H₂O riportata per olivine formatesi a circa 5 GPa. L'articolo più recente pubblicato riguardo a questo argomento è del 2014 ed in questo lavoro gli autori (Doucet et al. 2014), come fatto da Koch-Mueller et al. (2006), hanno determinato il contenuto d'acqua di olivine xenolitiche provenienti dalla kimberlite Udachnaya (cratone Siberiano), dove mostrano una variabilità compresa tra 6 e 323 ppm. Basandosi sui loro risultati, questi autori affermano che “*Se questi xenoliti sono rappresentativi della litosfera cratonica profonda, l'acqua non è un parametro così importante nella resistenza della litosfera cratonica come precedentemente pensato, altrimenti la radice cratonica al di sotto di Udachnaya sarebbe stata delaminata. In alternativa, gli xenoliti metasomatici potrebbero non essere rappresentativi della radice cratonica Siberiana e le kimberliti quindi campionerebbero preferenzialmente materiale del mantello litosferico cratonico (metasomatizzato) adiacente ai condotti kimberlitici*”.

Al fine di eliminare ogni dubbio riguardo la preparazione dei campioni e/o possibili problemi legati all'alterazione delle olivine stesse abbiamo deciso di determinare il contenuto d'acqua di olivine provenienti dalla kimberlite Udachnaya ancora intrappolate nel diamante ospite. In dettaglio, abbiamo analizzato 7 diamanti contenenti 18 cristalli di olivina e al fine di fornire una maggiore completezza relativamente al dato di assemblaggio peridotitico sono stati anche analizzati ulteriori 4 diamanti sempre da Udachnaya contenenti 4 granati peridotitici.

In particolare, le olivine sono state precedentemente analizzate in diffrazione a raggi X a cristallo singolo e in micro-tomografia a raggi X al sincrotrone PSI di Berna per verificare la presenza di fratturazioni micrometriche. Questo ha permesso di valutare una pressione di formazione di circa 5.5 GPa per le olivine senza fratturazione e di circa di 4.5-5.0 GPa per olivine caratterizzate da leggere fratturazioni (Nestola et al. 2014, Figura 1). I diamanti con i relativi inclusi di olivina e granato investigati in questo lavoro di tesi sono mostrati in Figura 2, 3 e 4.

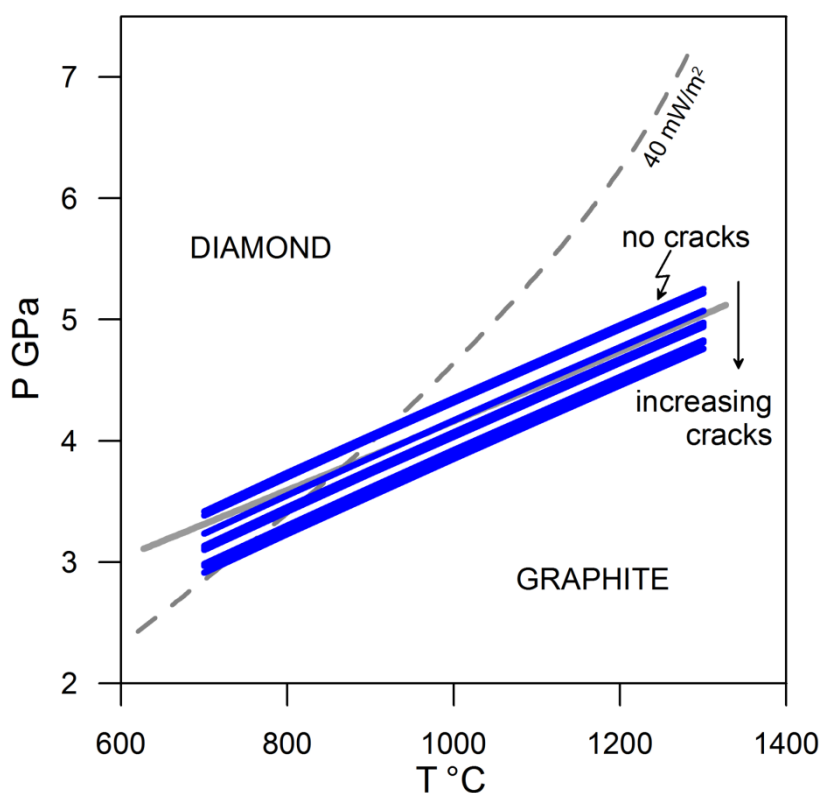


Figura 1. Diagramma pressione-temperatura ottenuto su olivine ancora intrappolate in diamanti da Udachnaya (curve blu). In grigio chiaro è mostrato il limite grafite-diamante, mentre in tratteggiato è riportata l'adiabatica di mantello.

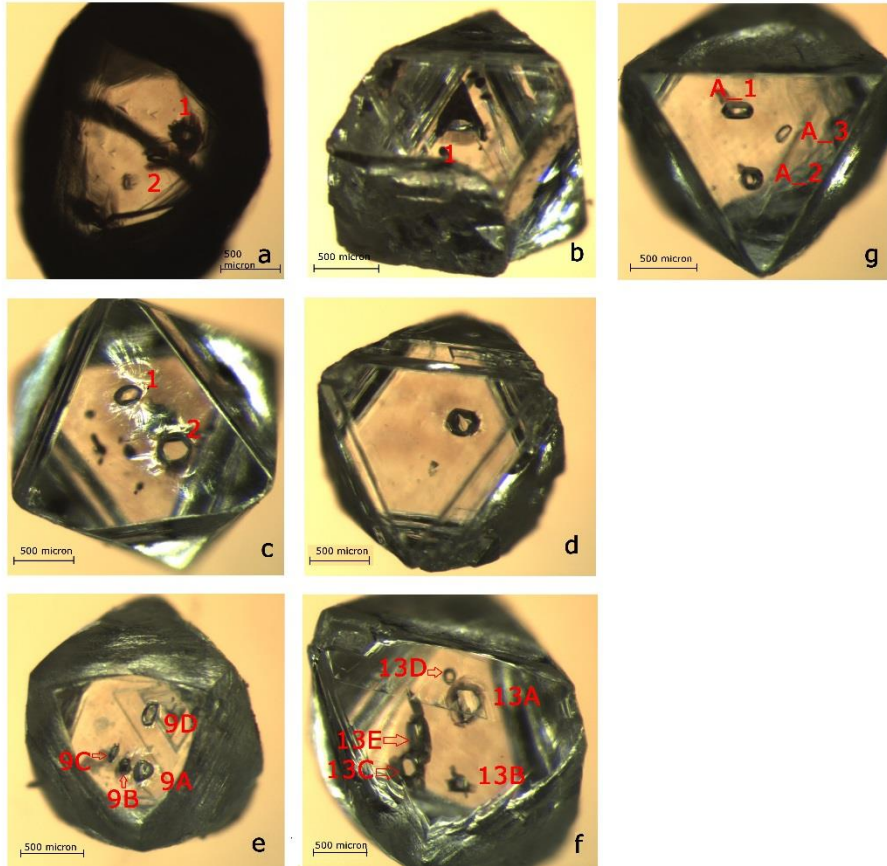


Figura 2. Diamanti fotografati sulla faccia (111) dei diamanti sulle quali si possono osservare con maggior dettaglio la lunghezza e larghezza delle inclusioni. (a) Campione DIO2. (b) Campione OLI1 Chromite. (c) Campione OLI2 Chromite. (d) Campione Olivina 8. (e) Campione Olivina 9. (f) Campione Olivina 13. (g) Campione Olivina 14.

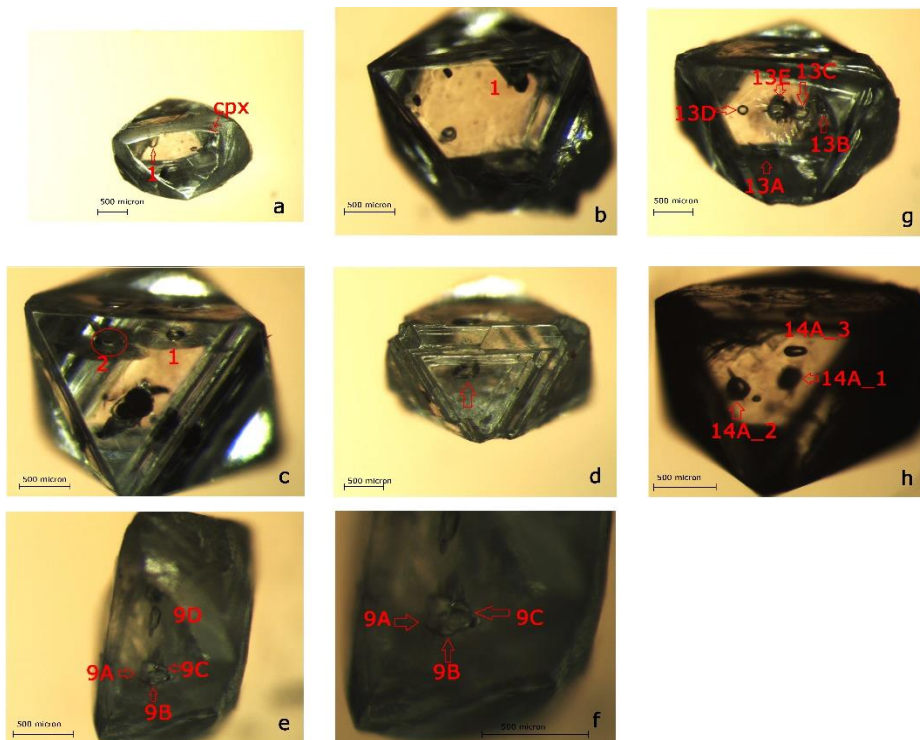


Figura 3. Diamanti fotografati circa perpendicolarmente alla faccia del diamante di Figura 2. Questa orientazione ha permesso di misurare lo spessore delle inclusioni. (a) Campione DIO2 sul quale è stata misurata oltre all'olivina un clinopirosseno. (b) Campione OLI1 Chromite. (c) Campione OLI2 Chromite. (d) Campione Olivina 8. (e) Campione Olivina 9. (f) Dettaglio del campione Olivina 9. (g) Campione Olivina 13. (h) Campione Olivina 14.

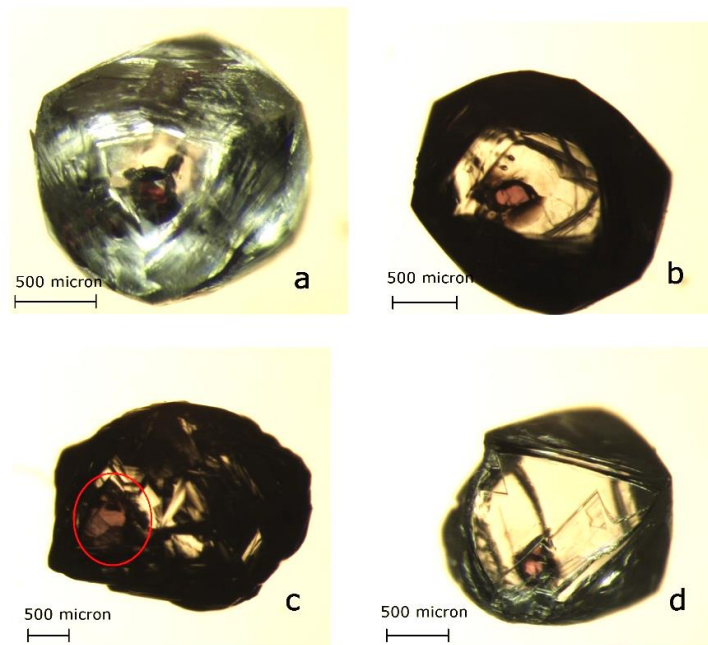


Figura 4. Diamanti su cui sono state misurate le dimensioni di inclusioni di granato. (a) Campione GRT1. (b) Campione GRT2. (c) Campione GRT3. (d) Campione GRT4.

Campione	Inclusione	Lunghezza	Larghezza	Spessore
Oli 14	1	172	190	190
	2	245	150	178
	3	158	85	79
Dio 2	1	234	182	103
	2	214	77	55
	cpx	251	151	113
Oli 8		291	240	187
Oli 9	0	211	107	83
	1	149	108	211
	2	192	167	118
	3	161	63	113
Oli 1 Chromite		229	40	122
Oli 2 Chromite	1	227	150	134
	2	284	215	173
Oli 13	0	215	158	140
	1	282	110	208
	2	128	108	125
	3	178	150	136
	4	274	203	92
GRT1		327	291	220
GRT2		448	274	180
GRT3		877	425	460
GRT4		475	395	238

Tabella 1. Dimensioni delle inclusioni studiate in questo lavoro. Ogni misura è espressa in micron. Tali dimensioni sono fondamentali per determinare il contenuto in H₂O delle varie inclusioni.

Metodi sperimentali utilizzati

Grazie alla collaborazione con il Dr. Davide Novella è stato possibile analizzare i campioni di diamanti attraverso tecnica FTIR presso il Laboratory of Magmas and Volcanoes (LMV), Università Blaise Pascal di Clermont-Ferrand (Francia).

Lo strumento utilizzato per acquisire gli spettri infrarosso delle inclusioni è uno spettrometro Vertex70 Bruker accoppiato con un microscopio Hyperion equipaggiato con un obiettivo $\times 15$. Lo spot size è stato fatto variare tra 30 e 50 μm . Un'immagine dello strumento utilizzato è riportato in Figura 5. Le analisi sono state eseguite senza alcuna preparazione dei campioni e applicando quindi le correzioni del background dovuto all'assorbimento del diamante per ottenere i dati quantitativi di H_2O sulle inclusioni ancora intrappolate nei diamanti stessi.



Figura 2. Strumento utilizzato per acquisire gli spettri infrarosso delle inclusioni: spettrometro Vertex70 Bruker accoppiato con un microscopio Hyperion equipaggiato con un obiettivo $\times 15$.

Risultati e conclusioni

In Figura 6 è stato riportato il tipico spettro FTIR ottenuto sulle olivine studiate nel presente lavoro di tesi. Come si può osservare dalla figura, nella regione compresa tra 3550 e 3610 cm^{-1} sono presenti due picchi di pari intensità che risultano di poco più intensi del rumore di fondo. Il trattamento dello spettro FTIR eseguito tenendo in considerazione l'assorbimento dovuto alla presenza della matrice di diamante porta ad un contenuto in H_2O pari a 3 ppm. I tenori di H_2O risultano simili e spesso inferiori a 3 ppm e lo stesso risultato si riscontra sui granati analizzati.

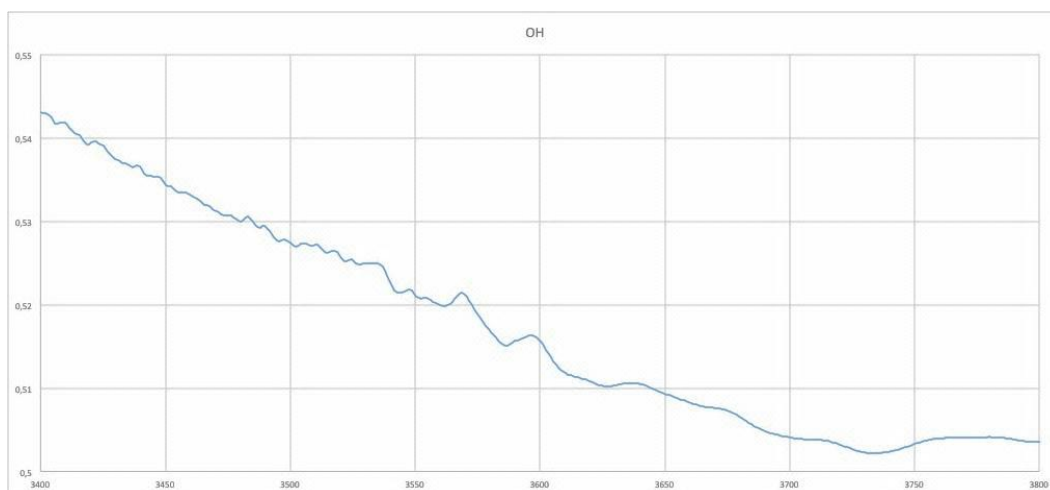


Figura 6. Spettro FTIR nella regione dello stretching OH delle inclusioni di olivine nei diamanti. Le unità di misura sono rappresentate dal numero d'onda in cm^{-1} per l'ascissa ed un'arbitraria unità di assorbimento per l'ordinata.

Tali risultati indicano senza ombra di dubbio che gli assemblaggi peridotitici di Udachnaya sono quasi completamente anidri. Questo risultato va leggermente in contrasto con i dati riportati per altri giacimenti non siberiani. Come anche descritto nell'introduzione del presente lavoro di tesi, Peslier et al. (2010) su di un lavoro pubblicato su Nature riporta un tenore in H_2O decisamente superiore. In Figura 7 si mostra la figura di Peslier et al. (2010) in cui si può notare che per pressioni intorno ai 5.5 GPa e temperature vicine a $1220\text{-}1250^\circ\text{C}$ si misurano sulle

olivine da xenoliti provenienti dal cratone di Kaapvaal (Africa) tenori in H₂O tra i 60 ed i 70 ppm. Le olivine di Udachnaya si formano esattamente nelle stesse condizioni di P e T e i risultati del presente lavoro mostrano praticamente condizioni di formazione anidre.

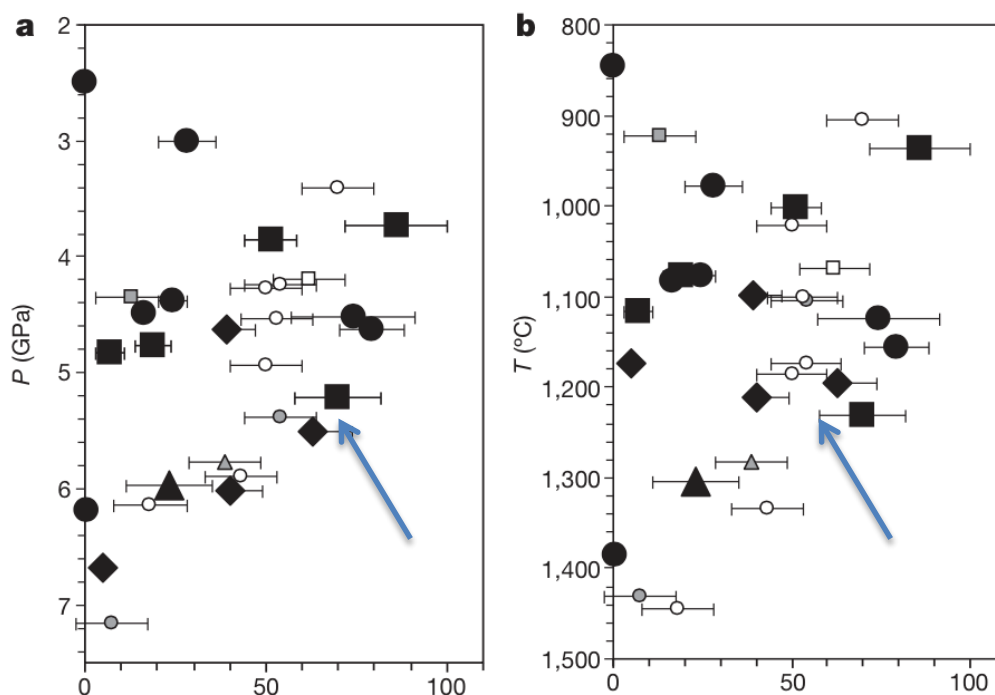


Figura 7. Tenori in H₂O misurati da Peslier et al. (2010) su olivine da xenoliti provenienti dal cratone di Kaapvaal. Le frecce in azzurro sono state inserite al fine di indicare i tenori di H₂O per pressioni intorno ai 5.5 GPa e circa 1200-1250°C.

Riassumendo i risultati ottenuti nel presente lavoro in confronto a dati di letteratura si possono discutere i seguenti punti:

- 1) Nel presente lavoro si sono studiati i contenuti di acqua per la prima volta in olivine ancora intrappolate nei diamanti. Questo dovrebbe assicurare (in assenza di fratturazioni di ogni genere) che tale contenuto in acqua sia il reale contenuto della sorgente di tali olivine. Il risultato è confermato dallo stesso tipo di analisi eseguite sui granati di natura peridotitica sempre da Udachnaya.

- 2) I risultati pubblicati da Peslier et al. (2010) potrebbero essere influenzati da fattori esterni alla reale sorgente di formazione. Si ricorda che tali olivine sono state trovate in xenoliti kimberlitici e quindi non si può escludere completamente una contaminazione da parte del magma kimberlitico che sappiamo contenere acqua capace di diffondere nei minerali delle kimberliti stesse.
- 3) Se invece i dati di Peslier et al. (2010) davvero rappresentassero il reale contenuto in acqua del magma di origine questo indicherebbe una forte disomogeneità negli ambienti di formazione dei diamanti.
- 4) Tuttavia, uno studio eseguito qualche anno prima da Koch-Mueller et al. (2006) proprio su olivine estratte da xenoliti kimberlitici da Udachnaya mostrano contenuti in acqua tra 50 e 300 ppm. Questo studio potrebbe stare ad indicare che proprio le olivine in xenoliti kimberlitici non presentano il reale tenore in H₂O ma piuttosto una contaminazione successiva dovuta al trasporto in superficie.

Referenze

Bai, Quan, and D. L. Kohlstedt. "Effects of chemical environment on the solubility and incorporation mechanism for hydrogen in olivine." *Physics and Chemistry of Minerals* 19.7 (1993): 460-471.

Doucet, Luc S., et al. "High water contents in the Siberian cratonic mantle linked to metasomatism: An FTIR study of Udachnaya peridotite xenoliths." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 137 (2014): 159-187.

Fei, Hongzhan, et al. "Small effect of water on upper-mantle rheology based on silicon self-diffusion coefficients." *Nature* 498.7453 (2013): 213-215.

Koch-Müller, Monika, et al. "Hydroxyl in mantle olivine xenocrysts from the Udachnaya kimberlite pipe." *Physics and Chemistry of Minerals* 33.4 (2006): 276-287.

Miller, Gregory H., George R. Rossman, and George E. Harlow. "The natural occurrence of hydroxide in olivine." *Physics and Chemistry of Minerals* 14.5 (1987): 461-472.

Nestola, Fabrizio, et al. "First crystal-structure determination of olivine in diamond: Composition and implications for provenance in the Earth's mantle." *Earth and Planetary Science Letters* 305.1 (2011): 249-255.

Nestola, F., et al. "Olivine with diamond-imposed morphology included in diamonds. Syngensis or protogenesis?." *International Geology Review* 56.13 (2014): 1658-1667.

Peslier, Anne H., Alan B. Woodland, and John A. Wolff. "Fast kimberlite ascent rates estimated from hydrogen diffusion profiles in xenolithic mantle olivines from southern Africa." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72.11 (2008): 2711-2722.

Peslier, Anne H., et al. "Olivine water contents in the continental lithosphere and the longevity of cratons." *Nature* 467.7311 (2010): 78-81.

Peslier, A. H., et al. "Metasomatic control of water contents in the Kaapvaal cratonic mantle." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 97 (2012): 213-246.

Shirey, Steven B., and James E. Shigley. "Recent advances in understanding the geology of diamonds." *Gems & Gemology* 49.4 (2013).

Smyth, J. R., et al. "Olivine hydration in the deep upper mantle: effects of temperature and silica activity." *Geophysical Research Letters* 33.15 (2006).