Rendiconti
Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL
Memorie di Scienze Fisiche e Naturali
137° (2019), Vol. XLIII, Parte II, Tomo I, pp. 37-56

FABRIZIO NESTOLA*

Diamanti: viaggio al centro della Terra

Abstract – Super-deep diamonds are the natural samples coming from the deepest regions of our Planet. They are super-rare diamonds (representing only 1% of all diamonds extracted and studied so far), which crystallize at depths between about 300 and 1000 km within the Earth's mantle. Super-deep diamonds provide unique information when they transport as inclusions minerals or fluids as these samples allow us to study directly and without any alteration regions of Earth, which would not be investigable by any other methods. Just recently, super-deep diamonds have been the main object of exceptional scientific discoveries, which are opening new and surprising scenarios on our Planet. This work intends to collect all such incredible discoveries and provide a general overview on the importance that natural diamonds have on the comprehension of our Earth's geology.

Keywords: diamonds, Earth's mantle, inclusions, minerals, fluids.

Riassunto – I diamanti super profondi sono i campioni naturali che provengono dalle più grandi profondità terrestri. Si tratta di diamanti estremamente rari (rappresentano solo l'1% di tutti i diamanti estratti e studiati sino ad ora) che cristallizzano a profondità comprese tra i 300 e circa 1000 km all'interno del mantello terrestre. Essi forniscono informazioni uniche quando al loro interno trasportano inclusioni di minerali o di fluidi in quanto ci permettono di studiare in modo diretto e senza possibili alterazioni porzioni di Terra profonda che non sarebbe possibile investigare in nessun altro modo. Proprio recentemente i diamanti super profondi sono stati oggetto di scoperte scientifiche eccezionali che stanno aprendo nuovi scenari sorprendenti sul nostro Pianeta. Il presente lavoro intende raccogliere e descrivere tali scoperte e fornire un quadro generale sull'importanza dei diamanti naturali sulla conoscenza geologica del nostro Pianeta.

Parole chiave: diamanti, mantello terrestre, inclusioni, minerali, fluidi.

* Dipartimento di Geoscienze, Università degli Studi di Padova.
E.mail: fabrizio.nestola@unipd.it

1. Introduzione: l'importanza dei diamanti nella geologia, provenienza, età

I diamanti naturali svolgono un ruolo molto significativo nella geologia moderna ed in particolare nella comprensione dei principali processi geologici che avvengono alle grandi profondità terrestri.

I diamanti sono gli unici materiali naturali capaci di viaggiare nello spazio e nel tempo senza subire significative alterazioni rispetto al loro stato iniziale di formazione: nel dettaglio, non è raro che un diamante nato 3.5 miliardi di anni fa, dopo aver viaggiato da grandi profondità nel nostro pianeta da oltre 800 km e dopo essere stato eruttato e trasportato per miliardi di anni e per migliaia di km sulla superficie terrestre, arrivi «sano e salvo» nelle nostre mani senza alcuna modifica evidente rispetto al momento della sua nascita. Tuttavia, geologicamente, uno dei principali vantaggi derivante dallo studio dei diamanti naturali è quello legato allo studio delle inclusioni che si trovano al loro interno: è possibile infatti che durante la loro crescita i diamanti intrappolino impurezze costituite da altri minerali o fluidi. In generale, tali inclusioni possono essere definite «protogenetiche» qualora siano rappresentate da materiali preesistenti alla cristallizzazione del diamante; «singenetiche» qualora si siano formate simultaneamente e durante lo stesso processo di formazione del diamante; si definiscono inclusioni «epigenetiche» quelle inclusioni formatesi successivamente alla formazione del diamante.

Le inclusioni protogenetiche e singenetiche sono quelle che possono effettivamente fornire informazioni affidabili sull'interno della Terra, in quanto le inclusioni epigenetiche potrebbero essere legate a processi geologici tardivi avvenuti anche successivamente all'eruzione del diamante sulla superficie terrestre.

Lo studio di diamanti privi di inclusioni non forniscono informazioni significative da un punto di vista geologico: è evidente che conoscendo da esperimenti di laboratorio le condizioni di pressione e temperatura di trasformazione della grafite in diamante, è possibile affermare che anche senza la presenza di inclusioni il diamante si possa formare a partire da circa 120 km di profondità [1]; un'ulteriore informazione che può essere ottenuta senza la presenza di inclusioni è certamente lo stato di aggregazione delle impurità di azoto (l'azoto rappresenta la principale impurezza del diamante essendo capace tale elemento di rimpiazzare il carbonio nella struttura cristallina), le quali a loro volta possono fornire la temperatura di residenza del diamante nel mantello terrestre. Riassumendo, lo studio di diamanti senza inclusioni può fornire esclusivamente una profondità minima di formazione e una temperatura di residenza nel mantello; questo limita moltissimo le tipologia di indagini. La presente prolusione intende descrivere quanto siano importanti le indagini sulle inclusioni (vedi Fig. 1 in cui viene riportato un diamante con inclusioni silicatiche) nei diamanti naturali al fine di comprendere numerosi processi geologici legati non solo alla formazione dei diamanti stessi ma all'intera dinamica terrestre. Le inclusioni nei diamanti permettono di determinare pressione (e quindi profondità), temperatura, condizioni geo-

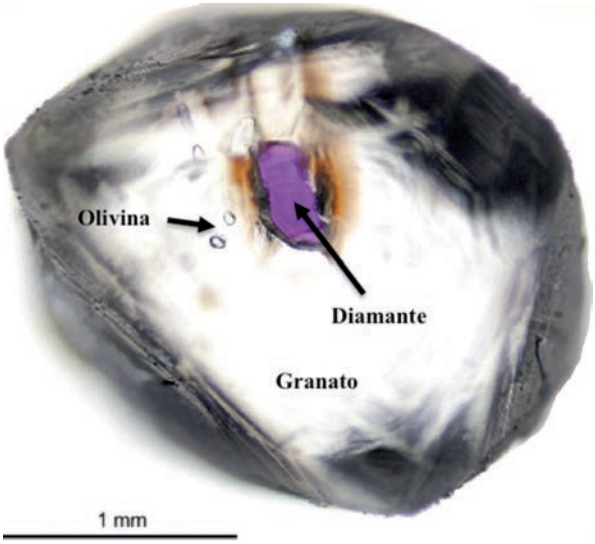

Fig. 1. Diamante naturale con inclusioni di granato (inclusione color porpora con composizione circa $[Mg,Fe,Ca]_3[Al,Cr]_2Si_3O_{12}$) e olivina (inclusioni incolori trasparenti posizionate sul lato sinistro dell'inclusione di granato e con composizione circa $[Mg,Fe]_2SiO_4$). La figura è una versione modificata da [5].

chimiche ed età di formazione dei diamanti, fornendo un quadro molto ampio sull'evoluzione del nostro Pianeta a partire da circa 3.6 miliardi di anni, età che viene indicata per i più antichi diamanti mai rinvenuti [2].

I diamanti naturali vengono trasportati dalle grandi profondità terrestri tramite magmi kimberlitici (si veda la recente review pubblicata sull'autorevole rivista Elements), più raramente tramite magmi lamproitici. Si tratta di magmi molto rari che provengono da grandi profondità terrestri (fino a 200-220 km di profondità) e nella loro risalita intrappolano i diamanti trasportandoli ed eruttandoli in superficie (eruzioni kimberlitiche o lamproitiche). Da rimarcare che i diamanti non hanno alcuna correlazione genetica con il magma kimberlitico che li trasporta e risultano essere sempre più antichi dei magmi stessi. Dal punto di vista geologico, i diamanti si formano principalmente al di sotto dei «cratoni»; questi sono corpi di notevoli dimensioni (centinaia di km di estensione e fino a 200-220 km di profondità), molto stabili dal punto di vista tettonico e normalmente non interessati da processi di subduzione e/o da scontri tra placche (vedi Fig. 2) [3]. Al di sotto dei cratoni il gradiente geotermico è generalmente molto basso (es.: l'aumento della temperatura all'aumentare della profondità è molto limitato proprio grazie alla stabilità tettonica) e questo permette al limite di transizione di temperatura e pressione tra grafite e diamante di abbassarsi rispetto a settori lontani dai cratoni creando una «finestra» adatta alla cristallizzazione dei diamanti qualora si abbia una sorgente di carbonio. Tale finestra

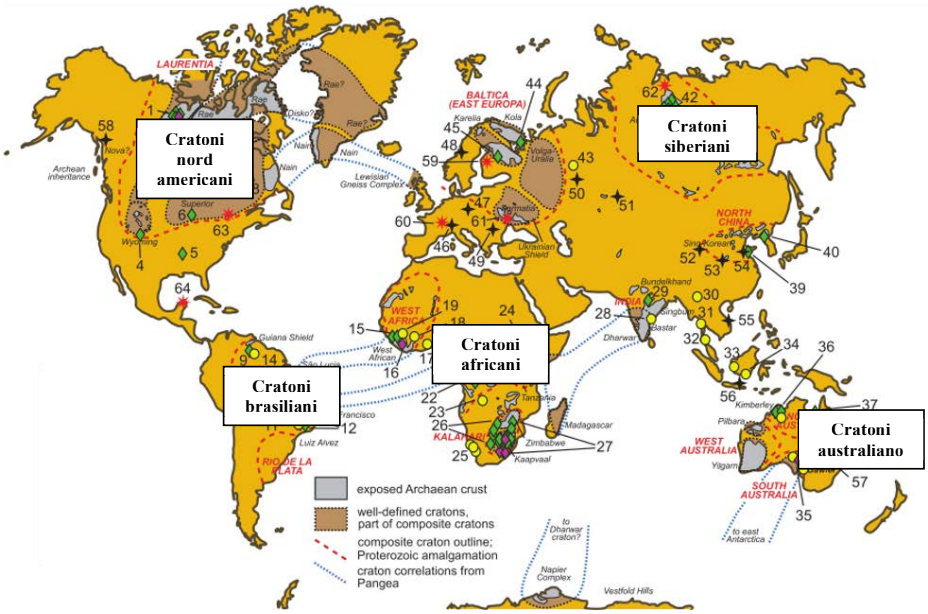

Fig. 2. I principali cratoni a livello mondiale (modificato da [6]). Tali cratoni risultano essere le principali sorgenti di diamanti al mondo.

è normalmente compresa tra 120/130 e 200/220 km di profondità e temperature tra 800 e 1400°C con valori medi che si aggirano tra i 1000 e i 1100 °C [4].

Tuttavia, al contrario di quello che si può ritenere, i diamanti nel mantello terrestre non si formano dalla trasformazione ad alta temperatura e pressione della grafite ma l'ipotesi più accreditata è che si formino dalla cristallizzazione di fluidi a carbonio-idrogeno-ossigeno (C-H-O) [6] in condizioni particolari di fugacità d'ossigeno. La formazione di diamanti in diversi ambienti geologici è ancora fonte di molti dibattiti a causa delle numerose inclusioni che si possono ritrovare al suo interno ma tutti i ricercatori sono concordi nel ritenere che la sorgente che genera diamanti non è certamente la grafite.

Un fattore cruciale nello studio dei diamanti e nelle loro applicazioni geologiche è senza alcun dubbio la loro età. Anche in questo specifico caso, è evidente che diamanti senza inclusioni non potranno essere datati e quindi datare un diamante significa datare le inclusioni contenute nei diamanti. Questo apre una questione dibattuta da oltre cinquant'anni: (1) quali sono le inclusioni adatte per ottenere datazioni affidabili? (2) Le inclusioni protogenetiche possono essere utilizzate per datare i diamanti? La risposta a tali domande non è affatto ovvia. Partendo dalla prima domanda, ad oggi le principali inclusioni utilizzate per la datazioni sono state il granato (attraverso lo studio dei rapporti Sm-Nd), il clinopirosseno (si tratta di un silicato che nei diamanti può avere una formula chimica circa $[Ca,Mg,Fe,Na,Al,]_2Si_2O_6$)

e i solfuri di ferro (attraverso lo studio dei rapporti Re-Os). Le datazioni vengono eseguite tramite spettroscopia di massa e proprio l'aspetto tecnico può influenzare i risultati finali: tra i più famosi lavori scientifici che hanno datato molti diamanti si ha certamente [7] in cui sono stati datati centinaia di granati estratti da diamanti. Per un limite tecnico delle strumentazioni utilizzate in quegli anni, si poteva ottenere una datazione soltanto analizzando una quantità di materiale notevole e tale quantità si poteva raggiungere accumulando vari granuli di granato anche provenendo da diamanti diversi. Non solo tale strategia potrebbe influenzare la datazione finale (in quanto non è per nulla scontato che due diamanti da una stessa miniera abbiano la stessa età) ma rientra in gioco anche la relazione di crescita tra diamante e inclusione. Cosa si sta misurando se l'inclusione (in questo caso di granato) risultasse essere protogenetica? In una tale situazione saremmo in presenza di un'inclusione che potrebbe essersi formata anche un miliardo di anni prima della formazione del diamante. Un recente lavoro [5] dimostra molto nettamente che nel caso in cui un'inclusione risultasse protogenetica, allora la datazione sarà valida solo in certe specifiche condizioni. Nel dettaglio, in [5] hanno dimostrato che i granati nei diamanti sono molto spesso protogenetici (ad oggi non vi sono evidenze per poter affermare che in alcuni casi tali silicati siano singenetici). Considerando che i granati sono le inclusioni più utilizzate per datare i diamanti, è evidente che la loro protogenesi rappresenti un grave problema nella determinazione affidabile dell'età dei diamanti. Tuttavia, nel lavoro menzionato viene messo in evidenza che: a) una datazione è affidabile solo se viene eseguita su un singolo granulo di dimensioni inferiori a 0.100 mm (le più recenti tecniche analitiche lo permettono); b) una datazione è affidabile se viene soddisfatto il criterio a) e simultaneamente se la temperatura di cristallizzazione del diamante che ospita il granato stesso sia superiore ai 1000 °C. Le due condizioni sono legate alla velocità di diffusione allo stato solido di Sm e Nd all'interno della struttura del granato in funzione di temperatura e pressione.

Se le condizioni a) e b) venissero soddisfatte, allora anche qualora l'inclusione fosse protogenetica si avrebbe un «resettaggio» del sistema Sm-Nd utilizzato per la datazione (si potrebbe affermare che «l'orologio» verrebbe rifatto partire da zero) e quindi l'età determinata sul granato analizzato corrisponderebbe al momento dell'intrappolamento da parte del diamante, intrappolamento che avverrebbe ovviamente durante la sua cristallizzazione. Se tuttavia le condizioni a) e b) non venissero soddisfatte (come è evidente da molti lavori pubblicati sino ad ora sui granati) allora le datazioni non sarebbero certamente affidabili. Tale discussione sulle inclusioni di granato sono direttamente applicabili sulle due altre inclusioni utilizzate per datare i diamanti, clinopirosseno e solfuri di ferro. Tuttavia, per tali inclusioni non sono ancora noti i tassi di diffusione Sm-Nd (nel clinopirosseno) e Re-Os (nei solfuri di ferro). Tale assenza di dati potrebbe avere delle ripercussioni sulla datazione del clinopirosseno che si è dimostrato essere protogenetico e quindi le età ottenute su inclusioni di tale minerale in diamanti potrebbero essere errate. Per quanto riguarda i solfuri di ferro invece non si hanno in letteratura ancora sufficienti lavori che indichino eventuali protogenesi per tali importanti inclusioni.

2. Diamanti litosferici e diamanti super profondi

Nel paragrafo precedente abbiamo discusso l'importanza dei diamanti in geologia, la loro provenienza ed età. Tuttavia, è ora necessario introdurre un'importante distinzione tra le due principali tipologie di diamanti: i diamanti litosferici e i diamanti super profondi.

I diamanti litosferici sono i diamanti più abbondanti e le stime indicherebbero che rappresentino circa il 99% di tutti i diamanti estratti sino ad ora [4]. Si tratta dei diamanti che si formano nei cratoni (vedi paragrafo precedente) e che mostrano morfologie molto regolari (tipica la morfologia cubo-ottaedrica). Inoltre, sono caratterizzati generalmente da elevate quantità di impurezze di azoto (fino a migliaia di ppm di N) e includono tipici minerali di mantello superiore (granato, clinopirosseno, olivina $[Mg,Fe]_2SiO_4$, magnesiochromite $[Mg,Fe][Cr,Al]_2O_4$, ed altri, vedi [8]).

I diamanti super profondi sono diamanti estremamente rari e raggiungono approssimativamente l'1% di tutti i diamanti estratti sino ad ora. Si tratta di diamanti con morfologie estremamente irregolari e con impurezze di azoto in quantità spesso trascurabili. Tuttavia, ciò che rende i diamanti super profondi davvero «gemme preziose» dal punto di vista geologico è la loro origine: tali diamanti non si formano all'interno dei cratoni ma si formano a profondità sempre superiori a 300 km e recenti lavori stanno indicando che non di rado provengono da 500-800 km di profondità [9,10]. Tali profondità sono indicate principalmente dalle inclusioni che si ritrovano al loro interno. Si tratta spesso di fasi mineralogiche che non si formano in altri ambienti naturali come ad esempio la breyite ($CaSiO_3$, [11]), la jeffbenite $[(Mg,Fe)_3(Al,Cr)_2Si_3O_{12}$, [12]), la titanite $CaSi_2O_5$ [13], la perovskite $CaSiO_3$ [9], leghe metalliche Fe-Ni, carburi di ferro e fosfuri di ferro [10]. Possono tuttavia anche contenere inclusioni che possono essere presenti in ambienti naturali diversi dai diamanti, come il ferropericlasio (Mg,Fe)O [14], la larnite (Ca_2SiO_4, [15]), l'enstatite $(Mg,Fe)SiO_3$ caratterizzata da bassissimi tenori in nickel (considerata come il prodotto della retrotrasformazione dal suo polimorfo di alta pressione noto come bridgmanite [16]; si definiscono «polimorfi» due minerali con identica composizione chimica ma differente assetto strutturale a livello atomico) e altre fasi minori. In Fig. 3 sono stati riportati tipici diamanti litosferici in confronto con alcuni diamanti super profondi.

Mentre i diamanti litosferici, grazie alla loro abbondanza, sono stati ampiamente studiati sino ad ora, molto meno informazioni si hanno sui diamanti super profondi e proprio questi rari campioni recentemente stanno fornendo incredibili risultati che stanno aprendo nuovi scenari sulle grandi profondità del nostro pianeta. Prima di addentrarci proprio in tali scoperte, è necessaria tuttavia una breve descrizione di ciò che oggi conosciamo sulla struttura interna della Terra dal punto di vista mineralogico e di come siamo arrivati a tali conoscenze. Se infatti si considera che non possiamo ottenere nessun campione naturale dalle grandi profondità del nostro pianeta, diventa fondamentale comprendere come sia stata «esplorata» la struttura interna della Terra e quali siano i limiti delle nostre conoscenze su tale aspetto. L'ar-

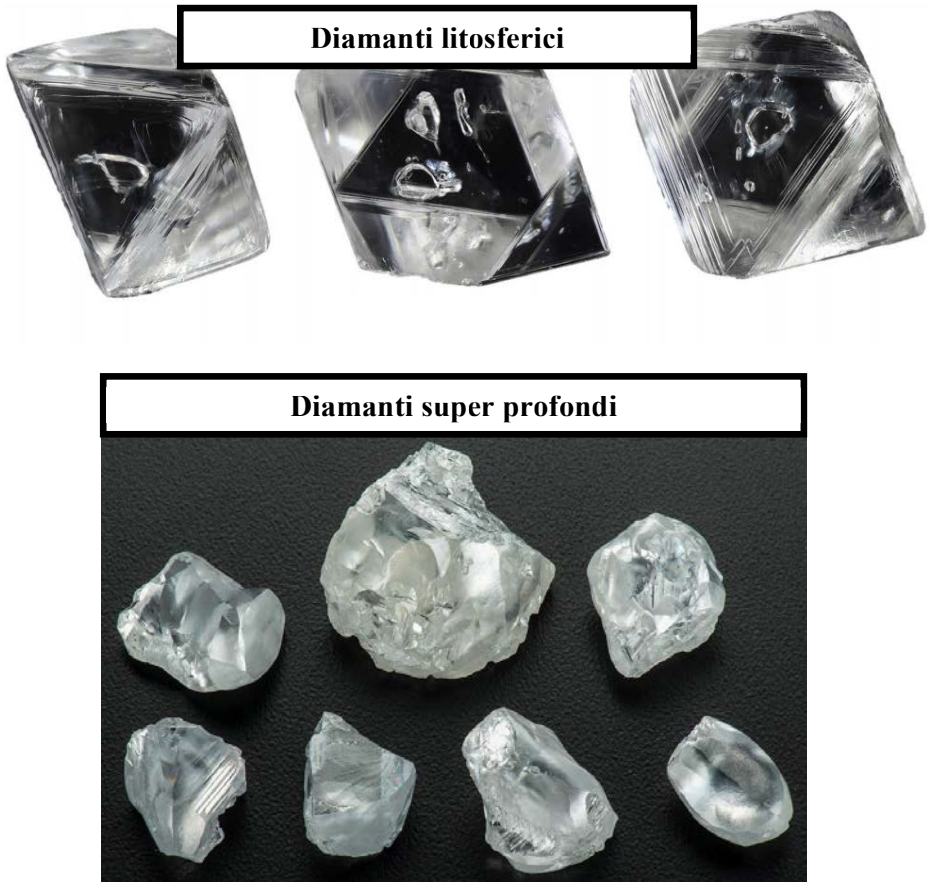

Fig. 3. Diamanti litosferici (il diamante di maggiori dimensioni è di circa 2 mm) e diamanti super profondi (il diamante di maggiori dimensioni è di circa 4 cm; foto: Robert Weldon, GIA; immagini cortesemente donate da Gem Diamonds Ltd.). Si possono osservare le morfologie regolari dei diamanti litosferici contro quelle molto irregolari dei diamanti super profondi.

gomento è di assoluta rilevanza per il presente lavoro in quanto proprio i diamanti super profondi possono provenire da grandissime profondità e qualora includano minerali questi potranno confermare o meno tutte le ipotesi di mineralogia profonda.

3. La struttura interna della Terra

Il nostro pianeta è caratterizzato da una struttura a gusci: è ben noto che il primo guscio chiamato «crosta terrestre» si estende fino a circa 40 km (si tratta di una profondità media, ma la crosta può estendersi da pochi chilometri di profondità fino a oltre 70 km di profondità). La crosta terrestre, rispetto ad altri settori più

interni, è ben conosciuta in quanto la maggior parte dei campioni naturali investigabili provengono proprio da tale porzione di pianeta. Al di sotto della crosta troviamo il **«mantello superiore»** che si estende fino a circa 410 km di profondità. Tale porzione è fondamentale per il presente lavoro in quanto il 99% di tutti i diamanti si formano proprio in questo settore. Considerando la chimica totale più accettata per il mantello superiore e considerando solo le fasi principali e (detto mantello pirolitico, vedi [17] per maggiori dettagli), questo sarebbe costituito per circa il 60% da olivina, circa 20% da granato e circa 20% da pirosseno come in Fig. 4. Al di sotto dei 410 km e fino a circa 660 km di profondità si estende la **«zona di transizione»**. Al di dotto dei 410 km, l'olivina, la fase più abbondante del mantello superiore, non è più stabile e si trasforma nel suo polimorfo di alta pressione chiamato wadsleyite che rappresenta circa il 25% della zona di transizione. La wadsleyite a sua volta si trasforma in un ulteriore polimorfo di alta pressione a circa 525 km di profondità chiamato ringwoodite. La ringwoodite rappresenta circa il 35% della zona di transizione. Oltre a wadsleyite e ringwoodite, la zona di transizione è caratterizzata da un ulteriore minerale che abbiamo già incontrato nel mantello superiore, il granato. Tuttavia, il granato tipico della zona di transizione, di cui ne rappresenta la maggior porzione con una percentuale vicina al 40%, viene definito granato majoritico. Tale granato di più alta pressione si differenzia rispetto al granato di mantello superiore per il suo eccesso in silicio; in pratica, se nel granato di mantello superiore il silicio raggiunge 3 atomi per unità di formula chimica (vedi formula nella didascalia di Fig. 1), nel granato majoritico il silicio supera tale valore (si veda la seguente formula chimica in cui il silicio è presente in eccesso rispetto al valore stechiometrico 3: $[(Ca,Mg,Fe^{2+})_3(Fe^{3+},Al,Si)_2Si_3O_{12}]$) e lo supera in funzione della pressione a cui il granato cristallizza. Di conseguenza, il granato majoritico è un minerale che può essere utilizzato come indicatore di pressione proprio in base al tenore in silicio: per fornire un esempio, un recente lavoro [18] si indica che il silicio aumenta da 3.018 a 3.250 passando da 6.5 a 15 GPa di pressione (si ricorda che ogni GPa di pressione corrisponde a circa 30 km di profondità).

Il rimanente 10% della zona di transizione è costituito da una piccola porzione di pirosseno (circa 5%) che tende a non essere più stabile oltre i 470-480 km di profondità e dalla perovskite $CaSiO_3$ (anche per questa fase quindi circa il 5%) che inizia a formarsi ad una profondità minima intorno ai 540-550 km di profondità e rimane stabile ad elevatissime profondità.

A profondità superiori a 660 km inizia un nuovo settore del nostro pianeta chiamato **«mantello inferiore»**, settore che si estende fino al nucleo esterno a circa 2900 km di profondità. Per gli scopi del presente lavoro tuttavia, non verranno discussi nucleo esterno e nucleo interno. Il mantello superiore è segnato da una marcata discontinuità sismica proprio a 660 km di profondità che in letteratura viene assegnata alla decomposizione della ringwoodite in due minerali; in pratica si assiste alla seguente reazione (considerando solo i componenti chimici principali):

$$Mg_2SiO_{4(ringwoodite)} = MgSiO_{3(bridgmanite)} + MgO_{(ferropericlasio)}$$

La bridgmanite è un minerale caratterizzato dalla tipica struttura a livello atomico della perovskite (struttura cristallina molto nota non solo in natura ma ancor di più in diverse applicazioni tecnologiche) ed è stabile fino al limite con il nucleo esterno. Questo rende la bridgmanite il minerale più abbondante della Terra costituendo circa il 70-80% del mantello inferiore. Il secondo minerale della reazione appena menzionata è il periclasio (che nella letteratura sui diamanti viene impropriamente chiamato «ferropericlasio»). Si tratta di un semplice ossido che tuttavia costituisce circa il 15-20% del mantello inferiore ed è anch'esso stabile fino al nucleo esterno. Il periclasio è il secondo minerale più abbondante sul nostro pianeta. Il terzo minerale presente nel mantello inferiore lo avevamo già incontrato in piccole percentuali nella zona di transizione ed è la perovskite $CaSiO_3$; nel mantello inferiore raggiunge percentuali che si aggirano intorno al 5% e in questo modo è il quarto minerale più abbondante della Terra dopo bridgmanite, periclasio e olivina. Tutte le fasi descritte in funzione di profondità e proporzioni sono riportate in Fig. 4.

A livello mineralogico, i tre settori menzionati, mantello superiore, zona di transizione e mantello inferiore, contengono molti altri minerali ma le loro percentuali sono così limitate che rimandiamo la loro trattazione a testi dedicati (vedi [19]).

Dal dettaglio così elevato con cui conosciamo il mantello terrestre potrebbe apparire che i campioni a nostra disposizione provenienti direttamente da grandi profondità siano in numero molto elevato. In realtà, campioni naturali capaci di risalire da grandi profondità sono davvero rari e normalmente provengono da profondità decisamente inferiori ai 200 km. Rimane quindi una domanda cruciale: come possiamo conoscere la struttura interna della Terra senza alcun campione naturale da grandi profondità? La risposta è da ricercare negli esperimenti di laboratorio. Tutto ciò che noi oggi conosciamo sulle zone più profonde della Terra derivano da esperimenti di laboratorio, principalmente dalle cosiddette «presse a incudine multipla». Tali presse sono capaci oggi di generare pressioni e temperature che si possono aspettare a 700-900 km di profondità nel mantello e quindi permettono di ottenere minerali artificiali che dovrebbero essere gli analoghi sintetici della mineralogia di mantello. Oltre i 700-900 km di profondità si possono utilizzare altri dispositivi capaci di generare pressioni (e quindi profondità) ben superiori raggiungendo anche le pressioni attese al centro della Terra; tali dispositivi si chiamano «incudini a diamante». L'utilizzo di presse a incudine multipla e di incudini a diamante hanno permesso di ricostruire tutta la mineralogia attesa per la Terra profonda. Ma a questo punto si pone una seconda domanda: come possiamo essere certi che gli esperimenti di laboratorio siano davvero in grado di fornirci la struttura interna della Terra? Ad una tale complessa domanda possiamo solo fornire due risposte: 1) un primo test viene dalle indagini indirette tipiche della geofisica; le tomografie sismiche del mantello vengono costruite propagando onde sismiche nel mantello e analizzando la risposta a tali onde delle rocce che costituiscono il mantello stesso. Se dalle sintesi di laboratorio ci aspettiamo un certo tipo di roccia ad una certa profondità allora la tomografia sismica deve fornire un risultato consistente con tali sintesi; 2) la

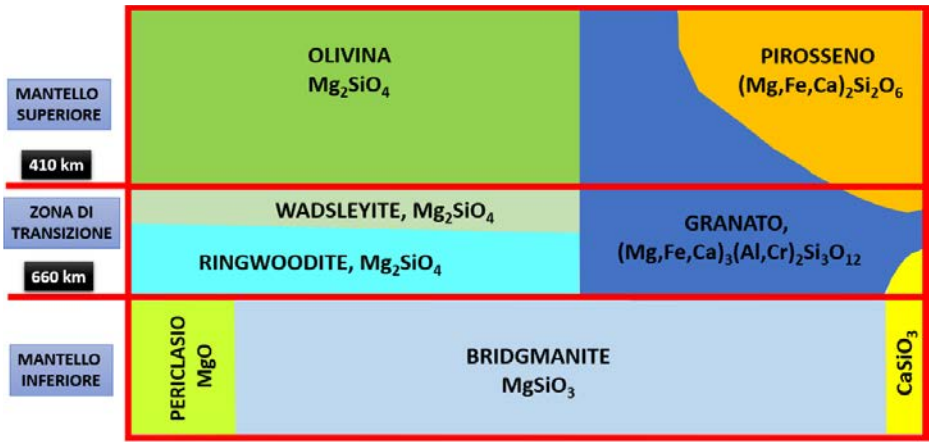

Fig. 4. Proporzione mineralogica di un mantello pirolitico (modificato da [17]). Il granato nella zona di transizione è noto come granato majoritico (stessa struttura cristallina del granato ma con un eccesso in Si che entra in coordinazione ottaedrica, assetto tipico di fasi di altissima pressione). In figura, per semplicità di illustrazione, non è evidenziato che il granato majoritico può estendersi leggermente anche nel mantello inferiore [17].

seconda risposta proviene dai diamanti naturali: questi sono gli unici campioni naturali che siano in grado di viaggiare da 700-800 km di profondità trasportando al suo interno minerali che si sono quindi formati a quelle profondità e che grazie alla «protezione» dovuta all'involucro diamante riescono a giungere sino a noi senza subire modifiche di alcun tipo rispetto al momento e luogo di prima cristallizzazione.

Proprio grazie alla combinazione di esperimenti di laboratorio in alta pressione e temperatura, di indagini geofisiche e delle indagini sulle inclusioni nei diamanti stiamo iniziando a comprendere molto più nel dettaglio come sia fatta la Terra a grandi profondità. Solo negli ultimi anni le indagini sui diamanti super profondi hanno portato a scoperte geologiche di assoluto rilievo che stanno aprendo un nuovo scenario sul mantello terrestre. Tali scoperte sono il soggetto principale del presente lavoro e verranno qui di seguito esposte.

4. I diamanti super profondi

Come descritto nel paragrafo 2 e in Fig. 3, i diamanti super profondi sono «oggetti speciali». Per quanto esteticamente talvolta possano sembrare davvero di limitato valore, tuttavia tali gemme stanno fornendo informazioni uniche da un punto di vista geologico. Nel presente lavoro si vogliono descrivere quattro tra le più importanti scoperte scientifiche effettuate su diamanti super profondi negli ultimi sei anni e che sono state pubblicate sulle più autorevoli riviste scientifiche internazionali. Nel dettaglio, verranno descritte le seguenti scoperte:

– 2014, scoperta della prima ringwoodite terrestre (idrata) in un diamante brasiliano [20] pubblicata su Nature;

– 2016, scoperta di leghe metalliche, metano e idrogeno molecolare in diamanti super profondi [21] che ha ricevuto la copertina di Science;

– 2018, scoperta della prima perovskite $CaSiO_3$ naturale in un diamante super profondo africano [10] pubblicata su Nature);

– 2018, scoperta della natura super profonda dei famosi diamanti blu [11] che ha ricevuto la copertina di Nature.

4.1. *La prima ringwoodite terrestre in diamanti super profondi*

Nel 2014, un team di ricerca internazionale tra Canada, Italia, Germania, Austria, Regno Unito, Belgio e Stati Uniti, scopre all'interno di un diamante super profondo brasiliano (località Juina, una delle più note località per tali tipologie di diamanti) la prima ringwoodite terrestre. La scoperta principale tuttavia non è legata alla ringwoodite stessa ma alla presenza di acqua al suo interno. Nel dettaglio, tramite spettroscopia micro-Raman e spettroscopia ad infrarosso, [20] riportano la prima inclusione terrestre di ringwoodite risultata essere estremamente idrata con percentuali di H_2O fino a 1.4% in peso. Prima di soffermarci sulle implicazioni geologiche di tale scoperta, è necessario fare un passo indietro e comprendere il contesto in cui si colloca la ringwoodite. Sino al 2014 la ringwoodite terrestre non era mai stata identificata. Tuttavia, in [22] studiando le famose meteoriti di Tenham (102 meteoriti cadute nel 1879 nel Queensland, Australia), venne identificato un nuovo minerale derivante dalla trasformazione da impatto dell'olivina. In pratica, l'ipotesi di Binns e colleghi era quella che l'olivina contenuta nelle meteoriti di Tenham si trasformava in un nuovo minerale con stessa composizione chimica ma con più alta densità. Si trattava quindi di un polimorfo di alta pressione dell'olivina e quegli autori la dedicarono al famoso geologo australiano Ringwood, chiamandola quindi «ringwoodite». La scoperta del nuovo minerale fu pubblicata sulla rivista Nature e il motivo di tanta importanza ad una semplice trasformazione tra minerali era in realtà dovuta al fatto che già i quegli anni ben si sapeva che l'olivina fosse il minerale più abbondante del mantello superiore ma non si sapeva a grandi profondità cosa potesse accadere proprio all'olivina; questo perché negli anni '60 non erano ancora a disposizione tecnologie per generare pressioni e temperature di mantello profondo. Di conseguenza, l'aver scoperto la trasformazione olivina-ringwoodite apriva un nuovo scenario sulle grandi profondità terrestri e poneva il grande dilemma: la ringwoodite è davvero un minerale che potremmo trovare all'interno del nostro pianeta. La risposta arrivò negli anni '80 quando si iniziò a produrre le cosiddette «multi-anvil presses», le presse a includine multipla. Tali presse, ancora oggi molto utilizzate, permettono di generare grandi pressioni e temperature e fu così che negli anni '80, comprimendo e scaldando un'olivina fino a 18 GPa e 1800°C (condizioni corrispondenti a circa 540 km di profondità) si otteneva proprio la ringwoodite scoperta qual-

che anno prima nelle meteoriti. Da questo momento la geologia del mantello profondo cambiò completamente andamento e grazie a tali dispositivi di alta pressione si arrivò a ricostruire l'intera mineralogia del mantello come in Fig. 4. A partire dagli anni '90 tuttavia si iniziò a comprendere che la zona di transizione presentava alcune anomalie geofisiche che potevano essere spiegate con la possibile presenza di acqua a più grande profondità di quelle che si ritenevano sino ad allora e si pensò di provare a sintetizzare la ringwoodite e la wadsleyite in condizione idrate. Con grande sorpresa le sintesi misero in evidenza che entrambi i polimorfi di alta pressione dell'olivina potevano contenere fino ad un massimo del 3% di H_2O in peso ma nessun campione naturale fino al 2014 aveva provato una tale assunzione. Proprio la scoperta di [20] mette in evidenza che la prima ringwoodite terrestre contiene un contenuto in acqua molto elevato e comparabile con i valori che si ottengono in laboratorio raggiungendo circa l'1.4% in peso. Considerando che la zona di transizione è costituita per circa il 35% da ringwoodite, se la ringwoodite scoperta nel diamante brasiliano [20] fosse rappresentativa di tutta la ringwoodite presente nella zona di transizione allora questo indicherebbe che tra i 410 e i 660 km di profondità all'interno della Terra potremmo avere tre volte l'intero oceano Pacifico.

Una tale scoperta avrebbe delle fortissime implicazioni sull'intero ciclo dell'acqua terrestre e sulla geodinamica globale (processi di subduzione, risalita di porzioni di mantello da grandi profondità). Tuttavia, la scoperta di [20] considerando che è relativa ad un unico diamante ed un unico granulo di ringwoodite potrebbe non essere rappresentativa di tutta la ringwoodite possibilmente presente nella zona di transizione. Ma solo due anni dopo, un'altra scoperta era destinata a confermare ed ampliare le scoperte di [20], si trattava della pubblicazione di Smith e coautori che ha ottenuto la copertina dell'autorevole rivista Science e che viene descritta nel paragrafo successivo.

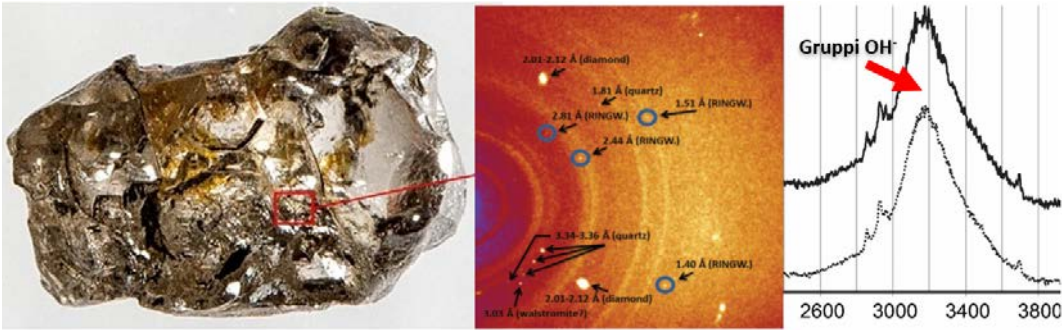

Fig. 5. Nell'immagine di sinistra il diamante super profondo proveniente dalla località brasiliana di Juina (diamante della lunghezza massima di 0.5 cm) e studiato da [20]. L'immagine centrale mostra i risultati della tecnica chiamata diffrazione a raggi X che ha confermato la presenza della ringwoodite all'interno del diamante. L'immagine di destra riporta lo spettro infrarosso nella regione tra i 2600 e i 3800 cm^{-1} con in evidenza la zona tipici dei gruppi ossidrili OH^- che confermano la natura idrata della ringwoodite (modificato da [20]).

4.2. *Diamanti super profondi, leghe metalliche, metano, idrogeno molecolare*

Nel 2016, Smith e coautori studiano una serie di diamanti molto particolari generalmente di dimensioni notevoli ed anche un frammento del famoso diamante Cullinan (il diamante più grande mai ritrovato con i suoi 3107 carati) ottenendo la copertina della prestigiosa rivista Science (Fig. 6). Da rimarcare che fino a quel momento non era molto comune avere a disposizione per indagini di tipo scientifico diamanti di notevoli dimensioni considerato il valore commerciale di tali gemme (vedi immagine in basso della Fig. 3). Infatti, se consideriamo che un diamante di 100 carati (si ricorda che un carato corrisponde in peso a 0.2 grammi) può facilmente raggiungere i 50 milioni di dollari di valore è evidente che l'aspetto scientifico possa essere trascurato dai grandi proprietari di tali oggetti. Tuttavia, grazie ad una proficua collaborazione scientifica tra il Gemological Institute of America di New York ed il Dipartimento di Geoscienze dell'Università degli Studi di Padova, è stato possibile studiare ben 53 diamanti di notevoli dimensioni con tecniche diffrattometriche e spettroscopiche non distruttive. Tali studi hanno rivelato che i diamanti di grandi dimensioni (decine e centinaia di carati) incluso il famoso Cullinan sono diamanti super profondi [21]. I diamanti in questione vanno oggi sotto il nome di «CLIPPIR», acronimo che sta per «**C**ullinan», «**L**arge», «**I**nclusion-**P**oor», «**P**ure», «**I**rregular», «**R**esorbed» ad indicare, in italiano, che sono simili al mitico Cullinan, sono molto grandi, non hanno molte inclusioni, sono decisamente puri, irregolari nella morfologia e con figure tipiche di riassorbimento. La profondità di cristallizzazione dei CLIPPIR è stata determinata grazie al contenuto in Si del granato majoritico (vedi sezione 3) e attraverso la presenza della breyite ed è risultata essere tra i 410 e i 660 km all'interno della zona di transizione. La scoperta certamente di assoluto rilievo è legata alla presenza di leghe metalliche Fe-Ni, di carburi e fosfuri di ferro (minerali mai riportati in ambienti terrestri) ma soprattutto alla presenza di metano CH_4 e idrogeno molecolare H_2 come film intorno alla maggior parte delle inclusioni all'interfaccia con i diamanti.

Questa scoperta non solo spiega che i CLIPPIR si sono formati probabilmente da liquidi metallici (fenomeno mai osservato prima) ma conferma che a grandissime profondità possiamo essere in presenza di fluidi a idrogeno. Nel caso dei CLIPPIR si tratta di numerosi diamanti provenienti da molte località e quindi a differenza del singolo diamante brasiliano studiato in [20], tali diamanti indicano che l'idrogeno è presente nella zona di transizione un po' ovunque nei vari continenti. Questo confermerebbe in modo definitivo che la zona di transizione è certamente idrata e diventa sempre più inevitabile che tutti i modelli futuri sul ciclo globale dell'acqua tenga in considerazione un tenore proprio in H_2O molto superiore a quello che veniva ritenuto sino ad ora. Alcuni calcoli preliminari [23] considerando una percentuale media di 1.4% di H_2O in peso nella ringwoodite indicherebbe che l'acqua totale del nostro pianeta potrebbe essere fino a quattro volte rispetto a quello che si riteneva.

Fig. 6. La copertina di Science ottenuta dalla pubblicazione [21] grazie alle scoperte fatte sui diamanti CLIPPIR (vedi testo). In copertina si può osservare un diamante CLIPPIR superiore ai 400 carati proveniente dall'Angola. La grande purezza e qualità generale di tali diamanti li rende gli oggetti più preziosi in assoluto dal punto di vista gemmologico.

4.3. Diamanti super profondi e la perovskite $CaSiO_3$: implicazioni geologiche

Dagli esperimenti di laboratorio in alta pressione e temperatura appare evidente che la terza fase presente alle condizioni del mantello inferiore sia la perovskite $CaSiO_3$. Tale fase tuttavia ha una caratteristica particolare che la rende decisamente enigmatica: per poterla studiare si devono eseguire esperimenti in situ ad alta pressione e temperatura. In pratica, gli esperimenti possono essere svolti in situ o ex situ: nel primo caso le indagini si eseguono mentre la fase da analizzare è mantenuta in condizioni di pressione e temperatura non ambientali; nel secondo caso gli esperimenti avranno una certa durata e termineranno con il rilascio di pressione e temperatura fino a condizioni ambientali. Una volta raggiunte tali condizioni, il campione viene estratto dalle cariche sperimentali e studiato in condizioni ambientali. La perovskite $CaSiO_3$ in condizioni ambientali appare sempre amorfa; in gergo tecnico si dice che sia una fase «unquenchable» («non-congelabile»). Al contrario, fasi come la ringwoodite sono perfettamente «congelabili» e quando si estrae il campione dalle cariche di alta pressione e temperatura può essere studiata in condizioni ambientali. La natura non congelabile della perovskite $CaSiO_3$ la rende quindi una fase di difficile analisi. Nel 2018 tuttavia, Nestola e coautori individuano per la prima volta un granulo di circa 0.03 mm con composizione $CaSiO_3$ e struttura perovskitica ancora intrappolato all'interno di un diamante (Fig. 7) proveniente dalla famosa

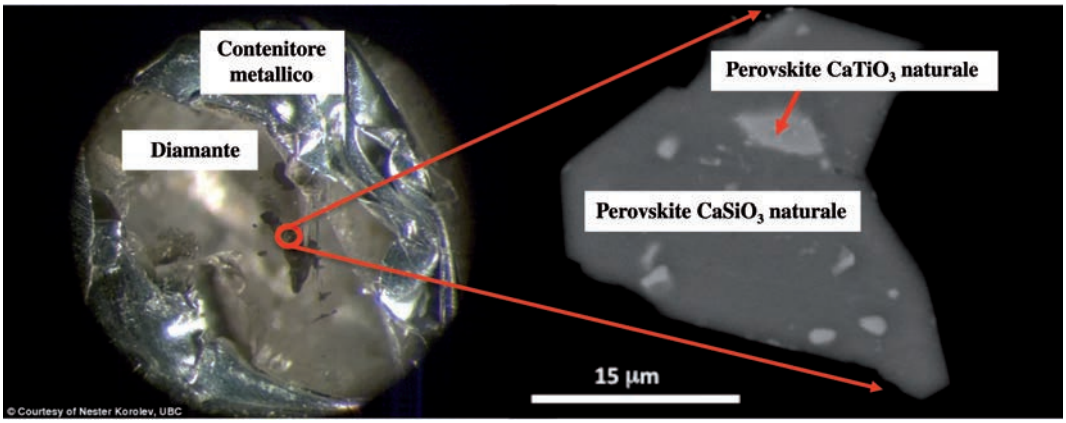

Fig. 7. Il diamante super profondo (immagine di sinistra) proveniente dalla miniera di Cullinan contenente la prima perovskite $CaSiO_3$ riportata in natura (cerchio rosso nell'immagine di sinistra e granulo grigio nell'immagine di destra osservato in microscopia elettronica a scansione, modificata da [9]).

miniera africana Cullinan. Nel dettaglio, il granulo è costituito per circa il 93% da una composizione $CaSiO_3$ e per il 7% dalla perovskite $CaTiO_3$. A livello di microstrutture, appare evidente che le «isole» di $CaTiO_3$ sembrano essoluzioni della $CaSiO_3$. Le essoluzioni possono essere definite come degli «smescolamenti» di fasi partendo da una fase singola che come composizione chimica totale è rappresentata dalle percentuali delle due fasi mineralogiche smescolate. Normalmente, si può verificare che un minerale omogeneo chimicamente all'abbassarsi della temperatura possa dare origine a due minerali ben separati. Allo stesso modo, è evidente che nel diamante studiato da [9] la perovskite $CaSiO_3$ e la perovskite $CaTiO_3$ combinate in una fase singola omogenea darebbero una composizione totale di circa $Ca(Si_{0.93}Ti_{0.07})O_3$. Una perovskite con una simile composizione è stata ottenuta da [24] attraverso esperimenti in alta pressione e temperatura partendo da una composizione chimica di tipo basaltico (la stessa composizione chimica delle rocce che si ritrovano in corrispondenza delle dorsali medio oceaniche). [24] ottennero una perovskite molto simile a quella individuata da [9] ad una pressione di 26 GPa e una temperatura di 2400°C. Tali condizioni sono tipiche di una profondità ben all'interno del mantello inferiore e più precisamente di una profondità di circa 780 km. Attualmente, sulla base degli esperimenti di [24], il diamante di Cullinan studiato da [9] è il diamante più profondo mai rinvenuto. Non solo tale lavoro pone delle serie questioni su quale possa essere il limite inferiore di cristallizzazione del diamante all'interno del mantello inferiore ma conferma in modo chiaro che rocce che si possono formare molto vicino alla superficie terrestre sono state trasportate fino a circa 800 km di profondità e quindi, attraverso un diamante, riportate in superficie. Questo può avvenire solo attraverso processi di subduzione con placche litosferiche oceaniche capaci di essere trasportate a grandi profondità all'interno della Terra con-

fermando le indagini di tomografia sismica globale. Tali risultati indicano un forte riciclo di materiali geologici almeno nei primi 800 km di profondità del nostro pianeta ed hanno fortissime implicazioni geologiche.

4.4. *I diamanti blu*

La scoperta di [9], soprattutto per quanto riguarda il riciclo profondo di rocce superficiali, viene immediatamente confermata ancora nel 2018 da un'ulteriore pubblicazione che riceve la copertina di Nature. Il lavoro in questione è quello di [10] in cui gli autori hanno la grande opportunità di investigare 21 diamanti blu di varia provenienza. I diamanti blu sono diamanti estremamente rari e mai studiati in modo sistematico prima del 2018 proprio a causa dei costi elevatissimi di tali gemme. Uno dei diamanti blu studiati da [10], il famoso Cullina Dream, è stato acquistato per circa 20 milioni di euro e questa è la principale motivazione per spiegare l'assenza quasi completa di studi scientifici su un numero soddisfacente di diamanti blu. Il colore blu di tali diamanti è dovuto alla presenza del boro che è capace di sostituire il carbonio nella struttura cristallina del diamante [25]. In generale, tuttavia, i tenori maggiori di boro all'interno dei diamanti non supera poche parti per milione fino ad un massimo di 10 e in media tra 0.5 e 5. La grande scoperta di [10], che ha ricevuto la copertina di Nature (vedi Fig. 8), mostra come anche i costosissimi diamanti blu siano diamanti super profondi che si formano a pressioni minime di 16 GPa (corrispondenti a circa 480 km di profondità). Inoltre, se non fossero state sufficienti le evidenze di fluidi idrati a grandissime profondità portate nelle precedenti pubblicazioni [20, 21], anche i diamanti blu sono caratterizzati dalla presenza di fluidi a metano e idrogeno molecolare presenti all'interfaccia tra le inclusioni e i diamanti stessi (Fig. 8). Tuttavia, la scoperta che i diamanti blu sono diamanti estremamente profondi è un'evidenza eccezionale del grandissimo riciclo di materiale terrestre proveniente dalla superficie e capace di raggiungere almeno la zona di transizione. Infatti, è ben noto che la più grande sorgente di dell'elemento chimico boro siano gli oceani: come può lo stesso boro presente negli oceani viaggiare così in profondità fino a formare diamanti blu a 500-600 km nella zona di transizione? [10] forniscono una risposta che può essere considerata molto convincente: le rocce di mantello più vicine alla superficie terrestre possono essere alterate attraverso l'interazione con i fluidi (e quindi anche attraverso dell'interazione con le acque degli oceani). Tale alterazione trasforma le rocce originarie in «serpentiniti». Si tratta di rocce molto idrate e che possono essere portate in subduzione a notevoli profondità. L'idratazione di tali rocce implica che le serpentiniti siano certamente le rocce di tipo mantellico con il più alto tenore in boro. Ad una certa profondità. che può aggirarsi attorno ai 60-100 km, la maggior parte dei fluidi vengono rilasciati e mentre parte di questi riprenderà un viaggio verso la superficie terrestre, un'altra parte sarà incorporata in una serie di composti cristallini noti come DHMS (Dense Hydrous Magnesium Silicates, in italiano: silicati densi e idrati di magnesio) e che sono

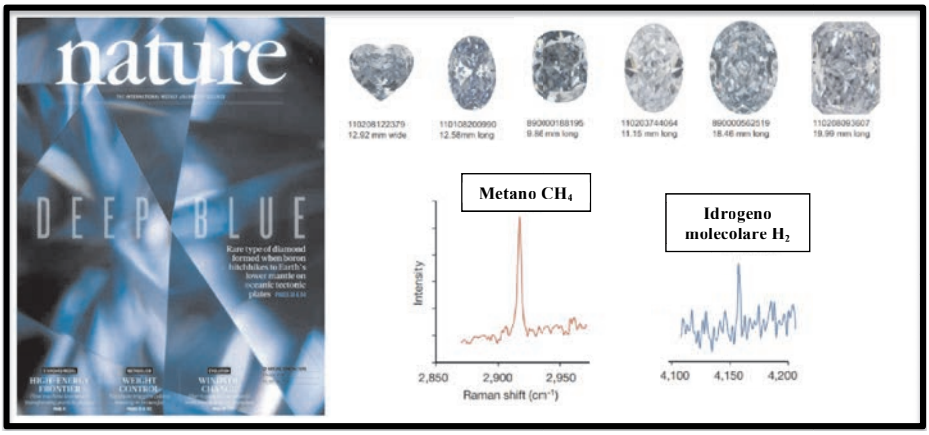

Fig. 8. La copertina di Nature (immagine sulla sinistra) ottenuta dalla pubblicazione di [10]. In alto vengono riportati alcuni diamanti studiati in questo lavoro e in basso sono riportati gli spettri in microscopia micro-Raman ottenuti analizzando le interfacce tra le inclusioni e i diamanti che indicano la presenza di metano e idrogeno molecolare (modificato da [10]).

principalmente cinque fasi note da esperimenti di laboratorio con i seguenti nomi: «fase A», «fase B», «fase B super idrata», «fase D» e «fase E» (vedi [26]). Tali fasi non sono mai state rinvenute in nature ma è ormai largamente accettato che tali fasi debbano svolgere un certo ruolo a grandi profondità nella Terra e potrebbero essere proprio tali fasi ad incorporare parte dei fluidi residui ricchi in boro e rilasciati dalle serpentiniti. Una volta che tali fasi raggiungono la zona di transizione potrebbero destabilizzarsi e a loro volta rilasciare i fluidi idrati incorporati nel mantello superiore. Tali fluidi potrebbero in conclusione essere coinvolti nella formazione di diamanti ed il famoso boro, partito dalla superficie terrestre all'interno degli oceani, andrebbe a colorare di blu proprio tali diamanti.

Il modello di riciclo dalla superficie terrestre fino alla zona di transizione e mantello inferiore proposto da [10] è quello riportato in Fig. 9. Il modello mostra nel punto (1) come il boro dagli oceani possa entrare nelle rocce della litosfera oceanica; al punto (2) si osserva il processo di subduzione con il passaggio di fluidi dalle serpentiniti alle fasi DHMS; nel mantello inferiore al punto (3), le fasi DHMS non sono più stabili e rilasciano i fluidi che avevano incorporato includendo anche il boro che ha viaggiato dagli oceani; nella zona (4) viene ipotizzata la cristallizzazione dei diamanti blu ricchi in boro; infine, il settore (5) ci mostra come i diamanti vengono trasportati verso la superficie attraverso la risalita mantellica fino ad assistere ad un'eventuale eruzione kimberlitica.

Lo stesso modello proposto per i diamanti blu può essere esteso anche ad altri diamanti super profondi cristallizzati in presenza o assenza di boro.

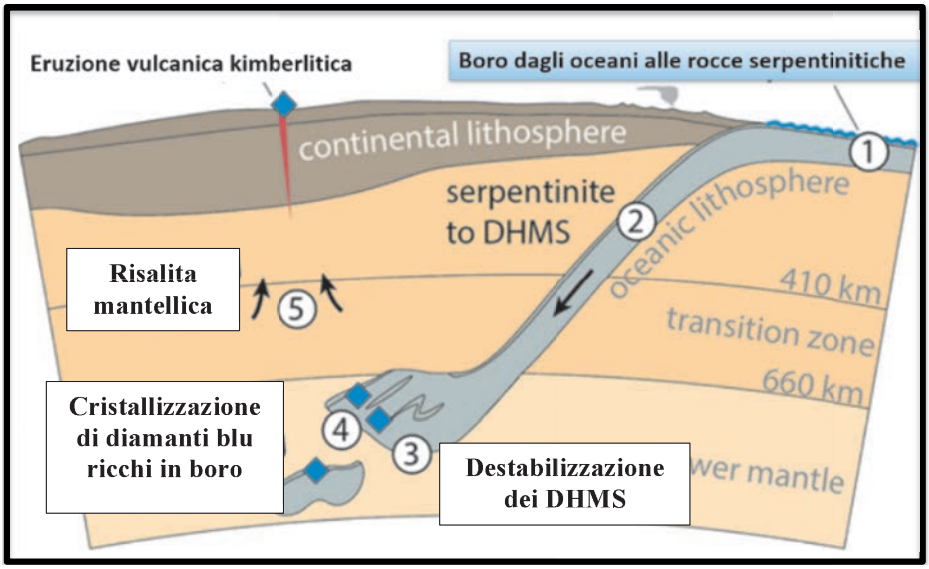

Fig. 9. Modello di riciclo della litosfera oceanica fino al mantello inferiore modificato da [10]. Per dettagli relativi ai vari settori (1), (2), (3), (4) e (5) si veda il testo.

5. Sommario

Il presente lavoro è focalizzato sull'importanza della ricerca scientifica sui diamanti naturali e le sue inclusioni. In particolare, su una rarissima categoria di diamanti chiamati «diamanti super profondi» e che stanno aprendo scenari completamente nuovi sulle zone più inaccessibili del nostro pianeta. I diamanti super profondi si formano a profondità comprese tra i 300 e gli 800 km ma il limite inferiore di cristallizzazione in termini di profondità non è ancora noto e potrebbero formarsi a profondità anche superiori. Gli ultimi 5-6 anni di ricerca su tali preziose gemme sono stati fondamentali perché hanno messo in evidenza che la Terra è definitivamente idrata nella zona di transizione con tenori di H_2O che probabilmente aumentano la riserva d'acqua globale del nostro pianeta di almeno 2-3 volte. Questo ha forti implicazioni sul ciclo globale dell'acqua ma non solo: l'analisi degli isotopi del carbonio, la presenza di boro, la composizione chimica di alcune inclusioni dimostrano che il materiale che ha formato i diamanti può essere anche materiale superficiale. Questo indica che siamo in presenza di un riciclo di materiale dalla superficie terrestre fino a circa 800-1000 km di profondità e dimostra, se ve ne fosse ancora bisogno, che le placche possono raggiungere il mantello inferiore (come la tomografia sismica globale aveva suggerito). Se a tutti questi aspetti aggiungiamo la variabile età dei diamanti, allora è evidente che il loro studio potrà fornirci una fotografia generale anche sull'evoluzione terrestre da almeno 3.6 miliardi di anni fino a circa 90 milioni di anni fa, essendo questi i limiti di età determinati ad oggi sui diamanti.

RIFERIMENTI

[1] Day H.W. 2012. A revised diamond-graphite transition curve. American Mineralogist, 97, 52-62.
[2] Shirey S.B., Richardson S.H. 2011. Start of the Wilson cycle at 3 Ga shown by diamonds from subcontinental mantle. Science, 333, 434-436.
[3] Shirey S.B., Smit K.V., Pearson D.G., Walter M.J., Aulbach S., Brenker F.E., Bureau H., Burnham A.D., Cartigny P., Chacko T., Frost D.J., Hauri E.H., Jacob D.E., Jacobsen S.D., Kohn S.C., Luth R.W., Mikhail S., Navon O., Nestola F., Nimis P., Palot M., Smith E.M., Stachel T., Stagno V., Steele A., Stern R.A., Thomassot E., Thomson A.R., Weiss Y. 2019. Diamonds and the mantle geodynamics of carbon - deep mantle carbon evolution from the diamond record. In: Deep Carbon – Past to Present. Eds. Orcutt B.N., Daniel I., Dasgupta R., Cambridge University Press. Cambridge, UK. Pp.89-129.
[4] Stachel T., Harris J.W. 2008. The origin of cratonic diamonds - Constraints from mineral inclusions. Ore Geology Review, 34, 5-32.
[5] Nestola F., Jacob D.E., Pamato M.G., Pasqualetto L., Oliveira B., Greene S., Perritt S., Chinn I., Milani S., Kueter N., Sgreva N., Nimis P, Secco L, Harris J.W. 2019. Protogenetic garnet inclusions and the age of diamonds. Geology, 47, 431-434.
[6] Shirey S.B., Cartigny P., Frost D.J., Keshav S., Nestola F., Nimis P., Pearson D.G., Sobolev N.V., Walter M.J. 2013. Diamonds and the Geology of Mantle Carbon. In: Carbon in Earth, Eds. Hazen R.M, Jones A.P., Baross J.A., Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 75, 355-421.
[7] Richardson S.H., Gurney J.J., Erlank A.J., Harris J.W. 1984. Origin of diamonds in old enriched mantle. Nature, 310, 198-202.
[8] Nestola F. 2017. Inclusions in super-deep diamonds: windows on the very deep Earth. Rendiconti Lincei – Scienze Fisiche e Naturali, 28, 595-604.
[9] Nestola F., Korolev N., Kopylova M., Rotiroti N., Pearson D.G., Pamato M.G., Alvaro M., Peruzzo L., Gurney J.J., Moore A.E., Davidson J. 2018. $CaSiO_3$ perovskite in diamond indicates the recycling of oceanic crust into the lower mantle. Nature, 555, 237-240.
[10] Smith E.M., Shirey S.B., Richardson S.H., Nestola F., Bullocks E.S., Wang J.H., Wang W.Y. 2018. Blue boron-bearing diamonds from Earth's lower mantle. Nature, 560, 84-87.
[11] Brenker F.E., Nestola F., Brenker L., Peruzzo L., Harris J.W. 2020. Origin, properties and structure of breyite: the second most abundant mineral inclusion in super-deep diamonds. American Mineralogist, submitted.
[12] Nestola F., Burnham A.D., Peruzzo L., Tauro L., Alvaro M., Walter M.J., Gunter M., Anzolini C., Kohn S.C. 2016. Tetragonal Almandine-Pyrope Phase, TAPP: finally a name for it, the new mineral jeffbenite. Mineralogical Magazine, 80, 1219-1232.
[13] Brenker F.E., Vincze L., Vekemans B., Nasdala L., Stachel T., Vollmer C., Kersten M., Somogyi A., Adams F., Joswig W. 2005. Detection of a Ca-rich lithology in the Earth's deep (>300 km) convecting mantle. Earth and Planetary Science Letters, 236, 579-587.
[14] Nimis P., Angel R.J., Alvaro M., Nestola F., Harris J.W., Casati N., Marone F. 2019. Crystallographic orientations of magnesiochromite inclusions in diamonds: what do they tell us? Contributions to Mineralogy and Petrology, 174, Art. 29.
[15] Anzolini C., Angel R.J., Merlini M., Derzsi M., Tokár K., Milani S., Krebs M.Y., Brenker F.E., Nestola F., Harris J.W. 2016. Depth of formation of $CaSiO_3$-walstromite included in super-deep diamonds. Lithos, 265, 138-147.
[16] McCammon C. 2001. Deep diamond mysteries. Science, 293, 813-814.
[17] Frost, D.J. 2008. The upper mantle and transition zone. Elements, 4 , 171-176.
[18] Tao R., Fei W. Bullock E.S., Xu C., Zhang L. 2018. Experimental investigation of Fe^{3+}-rich majoritic garnet and its effect on majorite geobarometer. Geochimica et Cosmochimica Acta, 225, 1-16.

[19] Kaminsky F. 2012. Mineralogy of the lower mantle: A review of 'super-deep' mineral inclusions in diamond. Earth-Science Reviews, 110, 127-147.
[20] Pearson D.G, Brenker F., Nestola F., McNeill J., Nasdala L., Hutchison M., Matveev S., Mather K., Silversmit G., Schmitz S. 2014. Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond. Nature, 507, 221–224.
[21] Smith E.M., Shirey S.B., Nestola F., Bullock E.S., Wang J.H., Richardson S.H., Wang W.Y. 2016. Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle. Science, 354, 1403-1405.
[22] Binns R.A, Davis R.J., Reed S.J.B. 1969. Ringwoodite, natural $(Mg,Fe)_2SiO_4$ spinel in the Tenham Meteorite. Nature, 221, 943-944.
[23] Nestola F., Smyth J.R. 2016. Diamonds and water in the deep Earth: a new scenario. International Geology Review, 58, 263-276.
[24] Hirose K., Fei Y.W. 2002. Subsolidus and melting phase relations of basaltic composition in the uppermost lower mantle. Geochimica et Cosmochimica Acta, 66, 2099-2108.
[25] Howell D., Collins A.T., Loudin L.C., Diggleg P.L., D'Haenens-Johansson U.F.S., Smit K.V., Katrusha A.N., Butler J.E., Nestola F. 2019. Automated FTIR mapping of boron distribution in diamond. Diamond and Related Materials, 96, 207-215.
[26] Frost D.J. 1999. The stability of dense hydrous magnesium silicates in Earth's transition zone and lower mantle. In: Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation: A tribute to Francis R. (Joe) Boyd, Geochemical Society Special Publication No. 6 (eds. Y. Fei, C.M. Bertka, B.O. Mysen). Geochemical Society, Houston, pp. 283-296.