

УДК 552.13, 552.18

РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ CaSiO_3 В МАНТИИ ЗЕМЛИ И ЕЕ ГЕОХИМИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ НА ПРИМЕРЕ РАЙОНА ДЖУИНА В БРАЗИЛИИ

© 2025 г. Ф. В. Каминский*, Ю. А. Костицын

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: kaminsky@geokhi.ru

Поступила в редакцию 04.11.2024 г.

После доработки 23.12.2024 г.

Принята к публикации 27.12.2024 г.

Включения CaSiO_3 в алмазах из района Джуина в Бразилии характеризуются невысокими концентрациями Fe (0.08–0.53 мас. % FeO) и Al (0–1.52 мас. % Al_2O_3); по этим признакам они относятся к ультрамафической ассоциации. Среди них существуют два различных типа. Тип I имеет линейное распределение РЗЭ, тогда как тип II имеет синусоидальный характер РЗЭ. CaSiO_3 I типа ассоциирует с высокомагнезиальным-высоконикистым протогенетическим ферропериклазом, а тип II – с высокожелезистым-низконикелистым сингенетическим ферропериклазом. Таким образом, зерна CaSiO_3 I типа являются протогенетическими, образовавшимися, как и высоко-Mg – высоко-Ni ферропериклаз, в верхней части нижней мантии в виде дейвмаита (CaSi -перовскита), а CaSiO_3 II типа образовался в переходной зоне в виде брейита. Обогащение CaSiO_3 REE, в частности LREE, соответствует высоким значениям коэффициента распределения CaSiO_3 /расплав и указывает на происхождение CaSiO_3 из мантийного материала при высоких давлениях. Геохимические характеристики исследуемого CaSiO_3 демонстрируют сильную гетерогенность включений. Отношения Rb/Sr в CaSiO_3 типа II (0.04–1.1) на 3–4 порядка выше, чем в типе I (0.0003). Даже в пределах одного алмаза разные зерна CaSiO_3 имеют соотношения Rb/Sr от 0.005 до 1.1. Такая же изменчивость характерна и для отношений U/Pb (изменяется в одном образце на порядок: от 0.031 до 0.312) и, в некоторой степени, для Sm/Nd. Sr–Nd–Pb изотопные данные для исследованных образцов CaSiO_3 демонстрируют значительную изотопную гетерогенность. Это указывает на геохимическую неоднородность в глубинной Земле на очень малых расстояниях.

Ключевые слова: CaSiO_3 , дейвмаит, брейит, ферропериклаз, алмаз, REE, изотоп, мантия, гетерогенность

DOI: 10.31857/S0016752525040011, **EDN:** FXSFYK

ВВЕДЕНИЕ

Минералы CaSiO_3 в мантии Земли – дейвмаит и брейит – являются высокобарическими полиморфами CaSiO_3 (Milani et al., 2021). Кубический дейвмаит (бывший CaSi -перовскит; Tschauner et al., 2021, 2022) составляет 7–10 об. % нижней мантии (Akaogi, 2007; Tsuchiya, Kawai, 2013; Dorfman, 2016), где он ассоциирует с бриджманитом и ферропериклазом. Находка природного CaSiO_3 со структурой перовскита была сделана Нестола с соавторами (Nestola et al., 2023) в виде включения в алмазе из южноафриканской кимберлитовой трубки Куллинан. Однако параметры этого минерала не соответствовали параметрам синтетического кубического CaSiO_3 , и он

не был утвержден ИМА в качестве нового минерала. Впоследствии надежно определенный кубический CaSiO_3 был найден в алмазе из другой южноафриканской трубки Орапа и был утвержден в качестве нового минерала дейвмаита (Tschauner et al., 2021).

Триклинный брейит (бывший Са-уолстромит; Brenker et al., 2021) стабилен в переходной зоне и нижней части верхней мантии и является либо ретроградной фазой дейвмаита, либо кристаллизуется при 5–15 ГПа в ассоциации с мейджоритом и вадслеитом. Как дейвмаит, так и брейит являются основными концентраторами редкоземельных элементов (РЗЭ) и других микроэлементов в глубинах Земли (Corgne et

al., 2005; Kaminsky, 2017). Между этими минералами не известно никаких геохимических различий.

Ассоциирующий с минералами CaSiO_3 ферропериклаз образует две группы, различающиеся по составу и генезису: протогенетический высоко-Mg – высоко-Ni ферропериклаз ($\text{Mg\#} = \text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})_{\text{at}} = 0.756\text{--}0.842$; $\text{Ni} = 8270\text{--}10660$ ppm) и сингенетический низко-Fe – низко-Ni ферропериклаз ($\text{Mg\#} = 0.477\text{--}0.718$; $\text{Ni} = 600\text{--}3050$ ppm). Ферропериклаз с высоким содержанием Mg и Ni образуется в верхней части нижней мантии, а ферропериклаз с высоким содержанием Fe и низким содержанием Ni – в литосфере (Kaminsky et al., 2023). Lorenzon et al. (2023) подтвердили существование двух различных генетических групп включений ферропериклаза в сверхглубоких алмазах, изучив их взаимоотношения по кристаллографической ориентации. Согласно полученным ими данным, ферропериклазы, богатые Fe, имеют неслучайные ориентации и были специфически ориентированы на момент их включения. Они были сформированы вместе со своими алмазами-хозяевами (т.е. являются сингенетическими) в нижней части верхней мантии или переходной зоне. Бедные Fe включения ферропе-

риклаза демонстрируют случайные ориентации по отношению к своему алмазу-хозяину и являются протогенетическими, представляя собой материал нижней мантии, захваченный во время роста алмаза-хозяина.

Одним из немногих районов в мире, где встречаются алмазы нижней мантии, является район Джуина в штате Мату-Гросу, Бразилия (Harte et al., 1999; Kaminsky et al., 2001) (рис. 1). Район Джуина является также одним из основных алмазодобывающих районов в Бразилии. В 1970–2010-х годах в районе было обнаружено тридцать три кимберлитовые трубки, мало- или неалмазоносные. Nauman et al. (2005) провели первое общее исследование алмазов Рио Соррисо. Они обнаружили ассоциации ферропериклаза с CaSiO_3 , MgSiO_3 (ретроградный бриджманит) и некоторые другие, что указывает на глубинное происхождение этой ассоциации.

В данной работе мы представляем результаты детального изучения вновь обнаруженных включений CaSiO_3 из изученной ранее коллекции алмазов Рио Соррисо (Kaminsky et al., 2023). Мы проанализировали их геохимические особенности, показав,

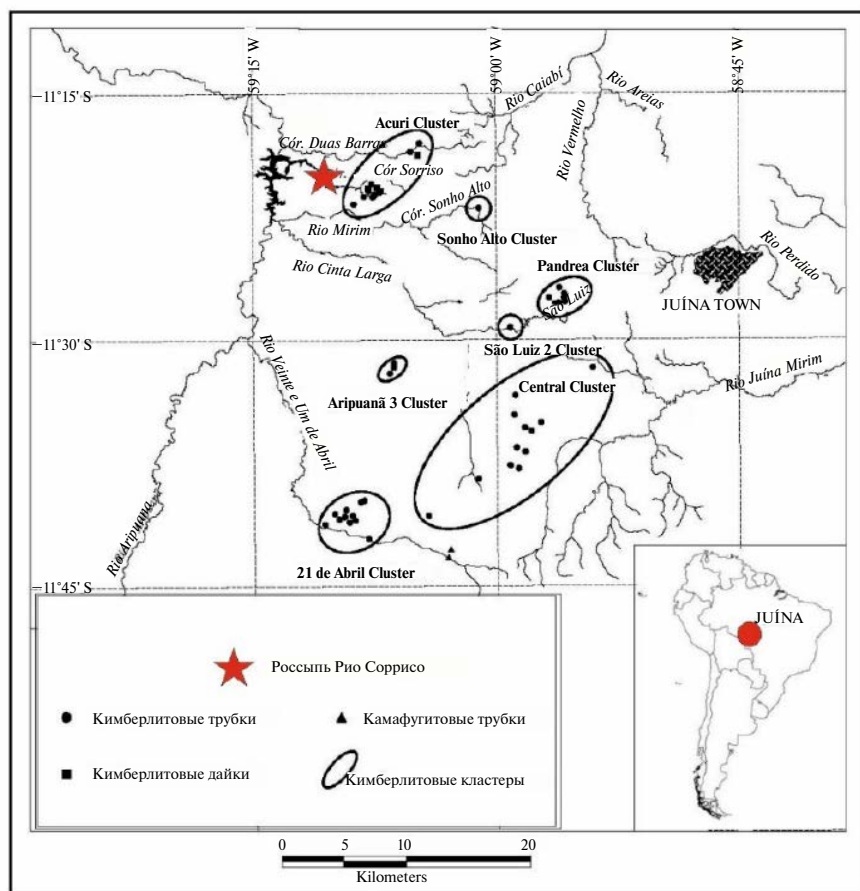


Рис. 1. Алмазоносный район Джуина и положение в нем россыпи Рио Соррисо (красная звезда). По Kaminsky et al. (2010), модифицировано.

что среди включений CaSiO_3 также имеются две различные по составу и генезису группы, протогенетические и сингенетические.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА

Алмазоносный район Джуина расположен в Центральном-Бразильском щите, который является частью Южно-Американской плиты, в середине протерозойского Амазонского кратона (рис. 2). Его геологическая история началась с архейского зарождения Центрально-Амазонской провинции 3.2–2.6 млрд лет назад, за чем последовал региональный Трансамазонский метаморфизм с формированием обширных гранитно-зеленокаменных террейнов возрастом 2.25–2.05 млрд лет.

Провинция Рио-Негро-Джуриена, в состав которой входит кимберлитовый район, является одним из протерозойских поясов, образовавшимся приблизительно 2.0 млрд лет назад в результате аккреции вдоль юго-западной окраины Центрально-Амазонской провинции с общим омоложением аккреционных клиньев с северо-востока на юго-запад (рис. 2). В этом регионе выявлены два последовательных протерозойских мегааккреционных

цикла с последующей кратонизацией, самый ранний из которых относится к 1980–1830 млн лет назад, а более молодой – к 1780–1550 млн лет. Они сопровождались большим количеством ювенильного материала, образовавшегося в условиях субдукции (Cordani, Teixeira, 2007).

Провинция Рио-Негро-Джуриена сложена преимущественно гранито-гнейсовыми и гранитоидными породами в результате формирования протерозойских гранитоидов (1.78–1.55 млрд лет, 1.54–1.51 млрд лет и 1.08–0.92 млрд лет) и анорогенного бимодального плутонизма, выразившегося в формировании интрузивной свиты Сьерра-да-Провиденсия (1.60–1.53 млрд лет). Наиболее выраженными тектоническими событиями в протерозойское время были образования рифтовых структур, связанных с вулканогенно-осадочными комплексами (Cordani, Teixeira, 2007; Teixeira, Cordani, 2008).

Внедрение кимберлитов Джуины, которые являются источниками алмазов в россыпных отложениях этого района, происходило в верхнемеловое (сеноман-туронское) время (91.6–93.9 млн лет; Heaman et al. 1998; Bulanova et al., 2010; Kaminsky et al., 2010). Возрасты минеральных включений в алмазах, обычно рассматриваемые в качестве возраста формиро-

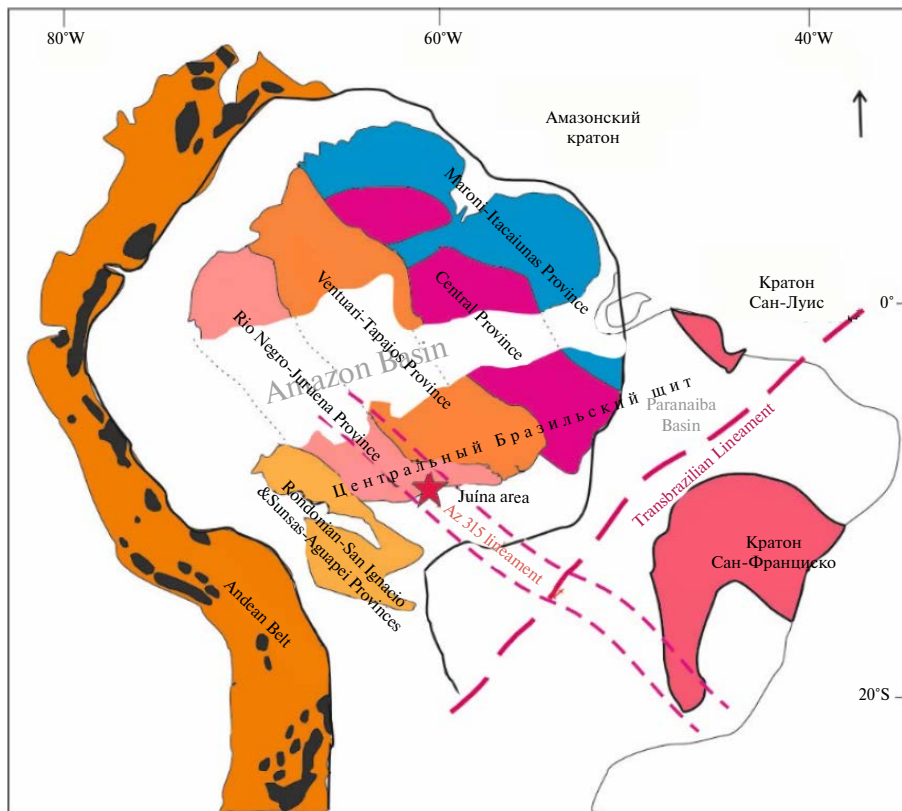


Рис. 2. Положение района Джуина (красная звездочка) в Амазонском кратоне. По Cordani and Teixeira (2007), модифицировано.

вания алмазов, более древние, как и в других алмазоносных провинциях (например, Smit et al., 2022). Они варьируют от 101 млн лет (модельный U-Pb возраст сублитосферного CaSiO_3 ; Bulanova et al., 2010) до 1271 млн лет (модельный Re-Os возраст эклогитового сульфида; Hutchison et al., 2012) (рис. 3). Подробная морфологическая характеристика алмазов и результаты петрографических исследований кимберлитов в этом районе представлены в работах (Bulanova et al., 2010; Kaminsky et al., 2010; Araujo et al., 2013; Cabral-Neto et al., 2024).

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ
ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изученные алмазы были собраны в россыпи реки Рио Соррисо. Они представляют собой округлые

ромбододекаэдрониды, характерные для бразильских алмазов. Размер их варьирует от 0.1 мм до 1 мм. Они содержат многочисленные включения ферропериклаза, бриджманита, CaSiO_3 , $\text{Ca}(\text{Si,Ti})\text{O}_3$, магнезита и мерриллита (Kaminsky et al., 2023). В трех алмазах (RS-122, RS-222 и RS-223) были выявлены шесть зерен CaSiO_3 в ассоциации с ферропериклазом. Из этих шести зерен, идентифицированных как брейит, с помощью спектров комбинационного рассеяния света удалось выполнить четыре микронзондовых анализа и пять анализов на РЗЭ и изотопные соотношения. В некоторых образцах брейит находится в сростании с кальцитом (№ 1.2.2), ларнитом (№ 2.2.2) и титанитом (№ 2.2.3) (Timmerman et al., 2023). Они образуют неправильные зерна (рис. 4).

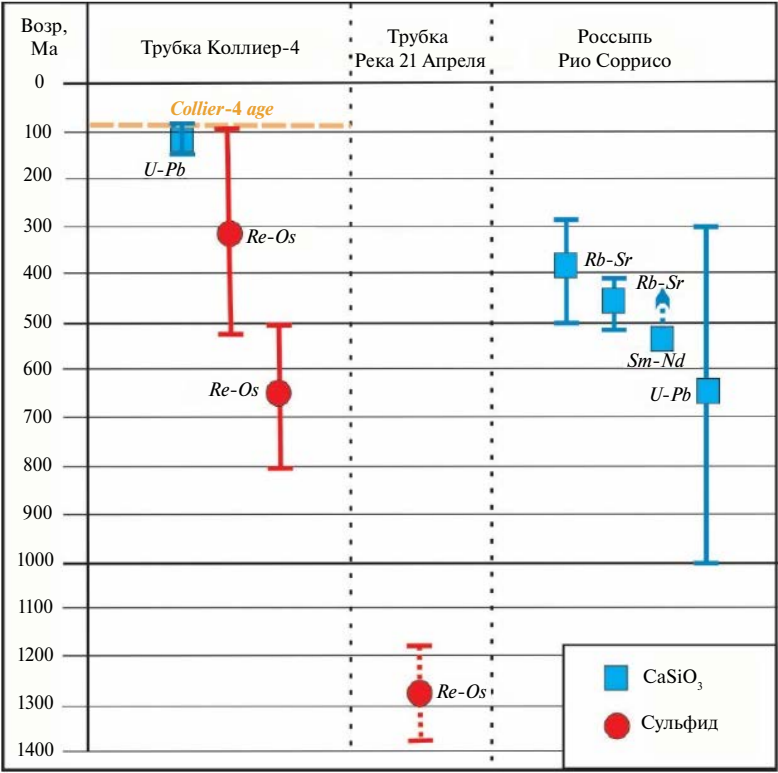


Рис. 3. Возрасты включений в алмазах из района Джуина. Данные из Bulanova et al. (2010), Hutchison et al. (2012), Smit et al. (2022), Nestola et al. (2023), Timmerman et al. (2023).

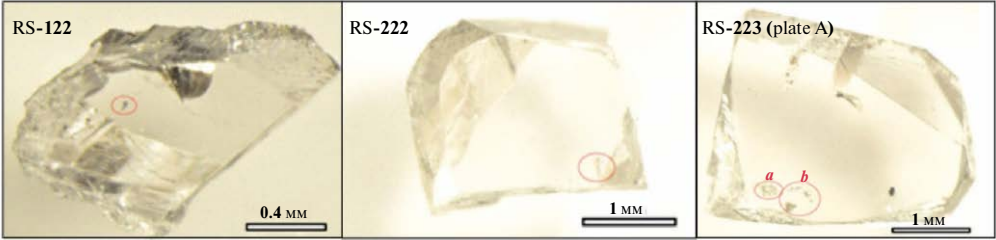


Рис. 4. Выведенные на полированную поверхность алмазов включения CaSiO_3 . По Timmerman et al. (2023). © Nature.

Анализ CaSiO₃ и ферропериклаза на главные химические элементы (ЕРМА) был выполнен в Институте геологии и минералогии СО РАН с использованием электронно-зондового микроанализатора JEOL JXA 8100 согласно протоколу, изложенному в работе Лаврентьева и др. (2015), а также и сканирующего электронного микроскопа MIRA 3 LMU (Tescan), оснащенного системой микроанализа INCA Energy 450 Xmax 80 (Oxford Instruments). Для ЕРМА использовались: ускоряющее напряжение 15 кВ, ток зонда 20 нА, диаметр пучка 2 мкм. В качестве стандартных образцов использовался стандартный набор простейших соединений и чистых металлов: кварц SiO₂ (для Si и O), корунд Al₂O₃ (для Al), Cr₂O₃ (для Cr), диоксид MgCaSi₂O₆ (для Mg и Ca), альбит NaAlSi₃O₈ (для Na), ортоклаз KAlSi₃O₈ (для K), и металлы (для Ti, Mn, Fe и Ni). Время набора сигнала на пике и фоне при определении концентраций петрогенных элементов и микропримесей (P, Mn, Ti, Cr) составляло 80 и 40 с соответственно. Внутренняя неопределенность каждого анализа ЕРМ не превышала 3 %.

Определения содержаний Rb, Sr, Sm, Nd, U, Pb и изотопных отношений Sr, Nd и Pb в зернах CaSiO₃ были проведены в лаборатории ресурсов Арктики

Университета Альберты. Детальная информация об этих анализах представлена Timmerman et al. (2023).

Изотопные отношения углерода были измерены в ГЕОХИ РАН с помощью Flash EA 1112 (Thermo Fisher Scientific) в комбинации с масс-спектрометром Finnigan Delta Plus XP. Алмазы измельчали в агатовой ступке, а полученные фрагменты алмазов размером 50–100 мкм помещали в капсулы Sn и сбрасывали в реактор сгорания (1020 °C). Температура восстановительного реактора поддерживалась на уровне 650 °C. Все углеродно-изотопные составы образцов представлены в стандартной нотации по шкале Vienna Pee Dee Belemnite Reference standard (VPDB) ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$). Для расчета средних значений и значений стандартного отклонения (1 σ) были проанализированы от четырех до шести фрагментов каждого образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Химический состав включений CaSiO₃

Химический состав четырех включений CaSiO₃ и ассоциирующих с ними включений ферропериклаза из россыпи Рио Соррисо представлен в табл. 1. Невысокие суммы в анализах, вероятно,

Таблица 1. Химические составы CaSiO₃ и ферропериклаза, включенных в алмазы (вес. %), и изотопный состав углерода алмазов-хозяев (‰ $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$) из россыпи Рио Соррисо в районе Джужина

Окислы	1.2.2b1	1.2.2b2	1.2.2a	2.2.2a	2.2.1-2	2.2.3b	2.2.3c	2.2.3a
	CaSiO ₃	Ca(Si,Ti)O ₃	<i>fPer</i>	CaSiO ₃	<i>fPer</i>	CaSiO ₃	CaSiO ₃	<i>fPer</i>
	<i>fPer</i> + CaSiO ₃ + Ca(Si,Ti)O ₃			<i>fPer</i> + CaSiO ₃		<i>fPer</i> + CaSiO ₃		
SiO ₂	49.98	12.92	0.05	47.92	bdl	51.58	50.64	0.06
TiO ₂	bdl	40.28	0.02	bdl	bdl	0.04	0.02	0.01
Al ₂ O ₃	bdl	1.83	0.04	0.59	0.11	0.09	0.06	0.04
Cr ₂ O ₃	bdl	1.33	0.15	bdl	0.54	0.01	0.02	0.53
FeO	0.35	0.51	59.06	0.53	35.25	0.28	0.08	35.88
NiO	bdl	bdl	0.22	bdl	1.15	0.02	bdl	1.18
MnO	bdl	bdl	0.37	bdl	0.27	0.03	0.03	0.29
MgO	0.28	bdl	38.44	bdl	61.23	bdl	bdl	60.52
CaO	48.13	38.06	bdl	49.7	bdl	47.44	47.46	bdl
Na ₂ O	bdl	bdl	0.09	bdl	0.17	0.06	0.02	0.21
K ₂ O	bdl	bdl	bdl	bdl	0.01	0.02	bdl	0.01
Сумма	98.74	94.93	98.44	98.74	98.74	99.56	98.33	98.73
Mg# = Mg/(Mg + Fe) _{al.}	—	—	0.537	—	0.756	—	—	0.751
$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в алмазе-хозяине, ‰	-5.76 ± 0.99 (n = 6)			-5.10 ± 0.10 (n = 4)		-5.61 ± 0.74 (n = 4)		

Примечания. *fPer* — ферропериклаз; bdl — ниже уровня чувствительности.

связаны с наличием в составах CaSiO_3 непроанализированных элементов, в частности РЗЭ, содержание которых в наших образцах достигает 0.36 мас. % (см. анализ 2.2.b1 в табл. 2) и Sr, содержание которого в образцах из Гвинеи и Канады достигает 0.73–0.85 мас. % SrO (Stachel et al., 2000; Zhang et al., 2024). Все проанализированные включения CaSiO_3 относятся к ультрамафической ассоциации, которая, по сравнению с включениями CaSiO_3 мафической (“эклогитовой”) ассоциации (рис. 5), характеризуется низкими концентрациями Fe (0.01–0.87 мас. % FeO) и Al (0.03–1.52 мас. % Al_2O_3) (Kaminsky, 2017). CaSiO_3 в образце № 1.2.2 ассоциирует с низко-Mg и низко-Ni ферропериклазом (Mg# = 0.537; 0.22 мас. % NiO); в образцах № 2.2.2 и № 2.2.3 – с высоко-Mg и высоко-Ni ферропериклазом (Mg# = 0.751–0.756; 1.15–1.18 мас. % NiO). В последних двух образцах CaSiO_3 содержит несколько

ко более высокий уровень Al_2O_3 (0.06–0.59 мас. %) по сравнению с образцом № 1.2.2, где он ниже уровня чувствительности анализа (<0.01 мас. %).

Зерна ферропериклаза, ассоциирующие с включениями CaSiO_3 в одних и тех же алмазах, принадлежат к разным популяциям: протогенетической, с низким содержанием железа и высоким содержанием Ni, и сингенетической, с высоким содержанием Fe и низким содержанием Ni. Низко-Fe – высоко-Ni-ферропериклазы образуются в верхней части нижней мантии, где они ассоциируют с бриджманитом, в то время как высоко-Fe – низко-Ni-ферропериклазы, скорее всего, образуются в переходной зоне (Kaminsky et al., 2023). Этот вывод подтверждается экспериментальными данными, согласно которым богатые железом ферропериклазы образуются не в нижней мантии, где

Таблица 2. Концентрации РЗЭ в CaSiO_3 из включений в алмазы Рио Соррисо (ppm)

Элементы	1.2.2b1	2.2.2a	2.2.3a	2.2.3b	2.2.3c	2.2.3-av.3
Ti	—	—	—	505	—	505
Rb	0.71	1.1	4.0	bdl	20.7	12.3
Sr	2475	25.8	27.5	466	18.6	170.8
Y	18	0.19	1.4	2.5	2.0	2.0
Zr	—	—	—	155	—	155
Nb	—	—	—	0.8	—	0.8
Cs	1.3	0.08	0.5	bdl	2.1	1.3
Ba	1282	7	45	bdl	42	43.7
La	60	0.6	3.2	15.9	3.1	7.4
Ce	1051	0.53	19	9.9	15	14.6
Pr	135	0.07	1.8	1.7	1.6	1.7
Nd	bdl	0.35	5.4	5.5	5.0	5.3
Sm	84	0.05	0.8	0.9	1.1	0.93
Eu	8.2	0.01	0.06	0.15	0.10	0.1
Dy	7.0	0.03	0.22	0.52	0.34	0.36
Ho	bdl	0.006	0.04	0.06	0.06	0.05
Er	1.38	0.01	0.12	0.24	0.20	0.19
Tm	—	—	—	—	—	—
Yb	bdl	bdl	0.12	bdl	0.24	0.18
Lu	0.36	0.004	0.14	bdl	0.04	0.07
Hf	—	—	—	2.06	—	2.06
Ta	—	—	—	0.60	—	0.60
Pb	—	—	—	1.25	—	1.25ц
Th	—	—	—	1.76	—	1.76
U	—	—	—	0.14	—	0.14

Примечания. bdl – ниже уровня чувствительности.

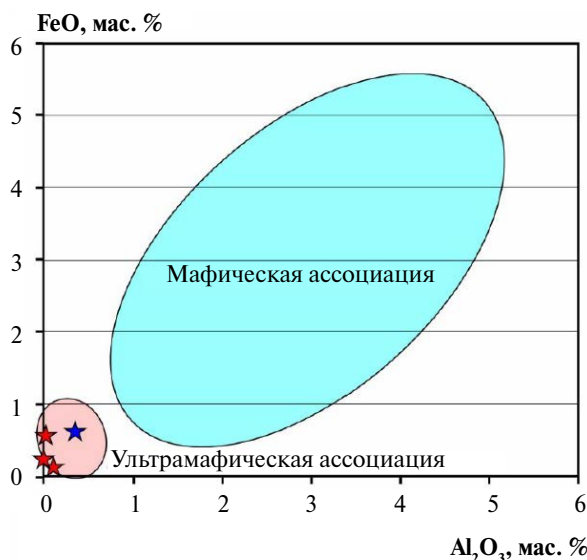


Рис. 5. Химические составы включений CaSiO_3 ультрамафического и мафического парагенезисов. Все четыре исследованных включения CaSiO_3 из россыпи Рио Соррисо (показаны звездочками) относятся к ультрамафическому парагенезису. Основа по (Kaminsky, 2017, Fig. 5.5a).

они связываются с бриджманитом, а в литосферных условиях в верхней мантии и переходной зоне (Brey et al., 2004; Thomson et al., 2016b; Bulatov et al., 2019). Эти же две группы встречаются среди изученных в настоящей работе зерен ферропериклаза, ассоциирующих с включениями CaSiO_3 . Образцы № 2.2.2 и № 2.2.3 являются высоко-Mg разновидностями

($\text{Mg\#} = 0.756$ и 0.751) с повышенными концентрациями Ni (1.15 и 1.18 мас. % NiO соответственно), в то время как ферропериклаз из образца № 1.2.2 является высоко-Fe – низко-Ni ($\text{Mg\#} = 0.537$; NiO = 0.22 мас. %) (табл. 1). Таким образом, образцы № 2.2.2 и № 2.2.3 можно считать протогенетическими и отнести к нижней мантии, и CaSiO_3 можно предположить ретроградным дейвмацитом, а образец № 1.2.2 может быть отнесен к переходной зоне и сформированным как брейит.

Известно, что редкоземельные элементы, а также Th и U^{4+} обладают высокой совместимостью с CaSiO_3 -перовскитом (Corgne and Wood, 2005). Наиболее благоприятным механизмом для включения этих элементов в CaSiO_3 является образование вакансий в позиции Ca^{2+} .

Распределение редкоземельных элементов (РЗЭ) и других элементов-примесей в CaSiO_3

Распределение редкоземельных элементов (РЗЭ) в двух выделенных разновидностях CaSiO_3 подтверждает вышесказанный вывод. Он показан в табл. 2 и на графике РЗЭ_н, нормализованном по хондриту CI (рис. 6).

Эти распределения РЗЭ аналогичны тем, которые были установлены ранее для CaSiO_3 из Бразилии и Гвинеи (Kaminsky, 2017, рис. 7.25). Для Рио Соррисо можно выделить два типа распределения РЗЭ_н (терминология по Creighton et al., 2009). *Tun I* (образец № 2.2.3, ассоциирующий с высоко-Mg – высоко-Ni ферропериклазом ($\text{Mg\#} = 0.751$ и $\text{NiO} =$

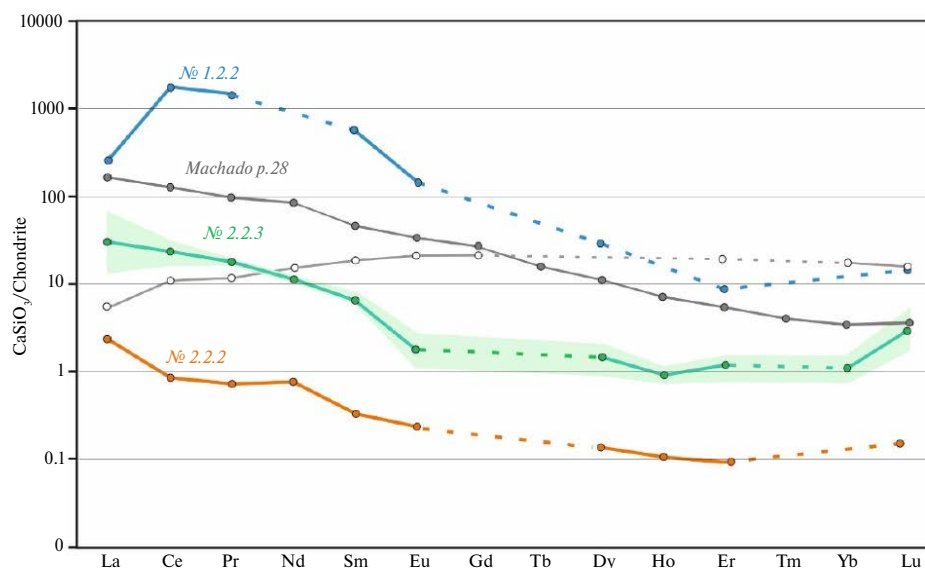


Рис. 6. Нормализованное по хондриту распределение РЗЭ во включенных в алмазы из россыпи Рио Соррисо CaSiO_3 . Затененная зеленая область показывает вариации РЗЭ в образце № 2.2.3. Тонкая серая линия показывает распределение РЗЭ между CaSiO_3 -перовскитом и расплавом по Corgne et al. (2005). Аналитические данные по Timmerman et al. (2023). Данные по хондритам по McDonough, Sun (1995). Данные по образцу Мачадо по Burnham et al. (2016).

= 1.18 мас. %) имеет нормальный характер РЗЭ_n с пологим отрицательным наклоном для легких и средних РЗЭ_n и практически плоским распределением для тяжелых РЗЭ_n начиная от Eu, с приблизительно хондритовыми значениями для Eu, Dy, Ho, Er и Yb (0.92–1.78× к хондриту) и повышенным Lu (2.85× к хондриту). Распределение РЗЭ в образце № 2.2.2 аналогично распределению для № 2.2.3, лишь нормализованные коэффициенты элементов на порядок ниже. CaSiO₃ в образце № 2.2.2 также связан с ферропериклазом, имеющим высокие содержания Mg и Ni (Mg# = Mg# = 0.756; Ni = 1.15 мас. %).

CaSiO₃ *типа II* (образец № 1.2.2, ассоциирующий с низко-Mg – низко-Ni ферропериклазом (Mg# = 0.537 и NiO = 0.22 мас. %)) имеет синусоидальный характер с максимумом в аномалии Ce (1715× к хондриту), за которым следует пологий отрицательный наклон через Pr и Sm (1454–565× к хондриту), затем крутой наклон через средние РЗЭ_n до минимума на Er (8.64× к хондриту) и обогащения Lu (14.55× к хондриту). Общее соотношение тяжелых РЗЭ к сумме средних и легких РЗЭ в образце II типа № 1.2.2 (78.4) в несколько раз больше, чем в “нормальных образцах” I типа №№ 2.2.2 и 2.2.3 (21.7–31.5) (рис. 7). Соотношение Ce_n/Er_n в образце II типа составляет 198.5, что на порядок больше, чем в образцах I типа (9.2–40.2), а также в образце Мачадо I типа (23.6; Burnham et al., 2016). Некоторые другие микроэлементы также имеют разные концентрации в зернах CaSiO₃ I и II типа. Например, образец № 1.2.2 (тип I)

обогащен Sr на два порядка по сравнению с образцами № 2.2.2a, 2.2.2b и 2.2.2c (все типа II) (табл. 3).

Характеристики изотопов во включениях CaSiO₃

Результаты исследования изотопных систем во включениях CaSiO₃ представлены в табл. 3. Прежде всего следует отметить значительную элементную гетерогенность исследованных включений. Например, соотношения Rb/Sr в образцах CaSiO₃ II типа № 2.2.2 и 2.2.3 (0.044–1.11) на 3–4 порядка выше, чем в образце I типа № 1.2.2 (0.0003). Даже в пределах одного алмаза № 2.2.3 три разных зерна CaSiO₃ имеют соотношение Rb/Sr от 0.005 (#2.2.2b) до 1.11 (#2.2.3c). То же самое справедливо и для U/Pb отношения (например, величина μ в образце 2.2.3 изменяется на порядок: от 0.031 до 0.312) и, в некоторой степени, для отношений Sm/Nd (табл. 3). Вариации содержаний элементов-примесей и их отношений во много раз выше, чем вариации главных элементов для включений одного и того же минерального состава (ср. данные табл. 1 с данными табл. 2 и 3). Это может указывать на гетерогенность нижнемантийных пород в отношении содержаний элементов-примесей. Подобная гетерогенность, в свою очередь, на больших временных интервалах неизбежно приводит к возникновению изотопной гетерогенности в системах с радиогенными изотопами: долговременная неоднородность Rb/Sr, Sm/Nd, U/Th/Pb отношений в мантийном источнике становится причиной изотопных вариаций Sr, Nd, Pb в нем.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Два типа изученных зерен CaSiO₃

В итоге выделяются два типа CaSiO₃. Зерна CaSiO₃ I типа имеют нормальный рисунок РЗЭ_n. Напротив, зерна типа II имеют синусоидальное распределение РЗЭ_n (рис. 6). Ранее распределение РЗЭ изучалось во включениях CaSiO₃ из других местонахождений в районе и вблизи него, из кимберлитовой трубки Джуина-5 (Thomson et al., 2016a) и россыпного месторождения Мачадо, расположенного приблизительно в 200 км к западу от района Джуина (Bulanova et al., 2008; Burnham et al., 2016). Распределение РЗЭ_n в CaSiO₃ из россыпи Мачадо имеет такое же нормальное распределение I типа, как и для #2.2.3, лишь с несколько повышенными концентрациями (рис. 6). Данные Thomson et al. (2016a), полученные в основном для композитных включений CaSiO₃–CaTiO₃ методом SIMS, показывают очень высокие концентрации РЗЭ в CaSiO₃ (в некоторых образцах превышающие 20000 и даже 80000 ppm, т.е. 2–8 мас. %).

MREE + HREE, ppm

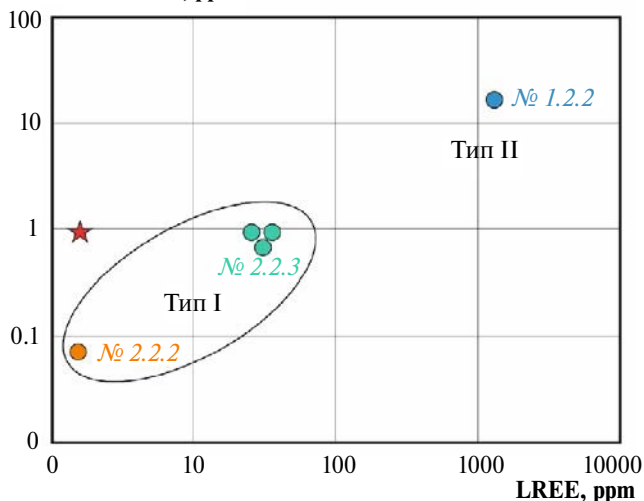


Рис. 7. Соотношение средних и тяжелых с легкими РЗЭ в изученных образцах CaSiO₃. Источник данных – табл. 2. Красная звезда отвечает составу хондрита по McDonough, Sun (1995).

Таблица 3. Изотопная систематика Rb/Sr, Sm/Nd and U/Pb в CaSiO₃ из алмазов Рио Коррисо

Элементы	1.2.2b1	2.2.2a	2.2.3a	2.2.3c	2.2.3b
Rb, ppm	0.71 ± 0.35	1.13 ± 0.62	3.96 ± 2.43	20.66 ± 8.82	2.19 ± 0.16
Sr, ppm	2475 ± 63	25.8 ± 0.5	27.5 ± 2.1	18.6 ± 0.7	460 ± 2
⁸⁷ Rb/ ⁸⁶ Sr	0.0008 ± 0.0004	0.127 ± 0.070	0.417 ± 0.258	3.23 ± 1.38	0.014 ± 0.001
⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	0.70909 ± 0.0023	0.70378 ± 0.00011	0.71156 ± 0.00043	0.72593 ± 0.00038	0.703035 ± 0.000045
<i>n</i>	131	320	185	280	124
Sm, ppm	—	0.069 ± 0.004	—	0.345 ± 0.006	0.87 ± 0.07
Nd, ppm	—	0.35 ± 0.01	—	1.71 ± 0.02	5.51 ± 0.04
¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	—	0.1204 ± 0.0084	—	0.1218 ± 0.0026	0.0954 ± 0.0075
¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	—	0.51124 ± 0.00074	—	0.51185 ± 0.00164	0.51363 ± 0.00087
<i>n</i>	—	80	—	46	23
Th/U	—	3.60	2.59	2.86	—
U, ppm	—	0.03	0.11	0.21	0.13
Pb, ppm	—	5.33	12.85	12.70	1.866
²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	—	18.35 ± 0.025	18.14 ± 0.09	18.35 ± 0.017	18.67 ± 0.011
²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	—	15.56 ± 0.06	15.56 ± 0.04	15.65 ± 0.04	15.62 ± 0.07
²³⁸ U/ ²⁰⁶ Pb	—	0.019 ± 0.002	0.031 ± 0.004	0.063 ± 0.002	0.312 ± 0.024
²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	—	0.848 ± 0.001	0.858 ± 0.001	0.853 ± 0.001	0.836 ± 0.002

Примечания. Аналитические данные по Timmerman et al. (2023). Аналитические погрешности 2s для Rb, Sr, Sm, Nd и 1s для U и Pb.

Их распределение нерегулярно, с общим уклоном от легких к тяжелым РЗЭ.

Зерна ферропериклаза, ассоциирующие с включениями CaSiO₃ в одних и тех же алмазах, также принадлежат к разным группам: протогенетической, образовавшейся в нижней мантии, и сингенетической, сформированной в переходной зоне мантии (Kaminsky et al., 2023). Это подтверждается экспериментальными данными, согласно которым богатый железом (с низким содержанием Mg) ферропериклаз образуется не в нижней мантии, а в верхней мантии и переходной зоне (Brey et al., 2004; Thomson et al., 2016b; Bulatov et al., 2019). Среди изученных зерен ферропериклаза, ассоциирующих с включениями CaSiO₃, встречаются те же две группы. Образцы № 2.2.2 и № 2.2.3 являются высоко-Mg разностями (Mg# = 0.756 и 0.751) с повышенными концентрациями Ni (1.15 и 1.18 мас. % NiO соответственно), тогда как ферропериклаз № 1.2.2 имеет низкие содержания Mg и Ni (Mg# = 0.537; NiO = 0.22 мас. % (табл. 1). Таким образом, образцы № 2.2.2 и № 2.2.3 можно считать протогенетическими и отнести к нижней мантии, а CaSiO₃ можно определить как ретроградный дейвмаит. Образец № 1.2.2 должен быть отнесен к переходной зоне, он был кристаллизован как брейит.

Обогащенность CaSiO₃ РЗЭ, особенно легкими РЗЭ, соответствует высоким значениям коэффициента распределения CaSiO₃/расплав (Corgne et al., 2003; Corgne and Wood, 2005) и указывает на образование CaSiO₃ из мантийного материала; образование CaSiO₃, менее обогащенных РЗЭ, можно объяснить их формированием при более высоких давлениях (Thomson et al., 2016a). Протогенетический CaSiO₃ типа I сформировался в верхней части нижней мантии и является более древним, чем алмаз-хозяин; сингенетический CaSiO₃ II типа образовался позже, одновременно с алмазами. Таким образом, протогенетические образцы № 2.2.2 и № 2.2.3, ассоциирующие с высоко-Mg — высоко-Ni ферропериклазом, кристаллизовались в более глубоких слоях Земли (верхняя часть нижней мантии), чем сингенетический образец № 1.2.2, связанный с сингенетической высоко-Fe — низко-Ni ферропериклазом из переходной зоны. Обе группы CaSiO₃ являются ретроградными фазами бывшего CaSi-перовскита (дейвмаита; образцы № 2.2.2 и № 2.2.3) и брейита (образец № 1.2.2) (Milani et al., 2021; Kaminsky et al., 2023).

Следует подчеркнуть, что исследуемые образцы CaSiO₃ относятся к ультрамафической ассоциации (рис. 5), так как в некоторых работах включения в алмазах указываются как эклогитовые без долж-

ного обоснования (например, Timmerman et al., 2023). Они *a priori* считаются результатом субдукции литосферных плит на глубинах свыше 100 км, где давления превышают 4 ГПа и возможно образование алмазов. Однако даже если минеральные включения являются эклогитовыми, они не обязательно образовались в результате субдукции. Существуют разные типы эклогитов. Биминеральные (гранат-омфацитовые) эклогиты группы А (по классификации Coleman et al., 1965) имеют мантийное происхождение. Они являются магматическими в результате образования “эклогитовой магмы”, по терминологии Эскола (Godard, 2001), из мантийного расплава. В качестве иллюстрации можно привести разнообразие эклогитовых ксенолитов в кимберлитовой трубке Робертс Виктор в Южной Африке, расположенной в центральной части кратона Каапвааль рядом с кластером кимберлитов Кимберли (Huang et al., 2012). Среди них выделяют два типа (I и II) эклогитов, образовавшихся на глубинах 120–200 км, которые различаются по минералогическому и изотопному составу и по степени вторичного изменения. Они имеют разный возраст формирования: 103 ± 10 млн лет (Sm–Nd) и 132 ± 16 млн лет (Lu–Hf) для I типа, и 738–1143 млн лет (Sm–Nd) и 1148–1544 млн лет (Lu–Hf) для II типа, и процессы субдукции этих возрастов в регионе неизвестны. Как пришли к выводу Huang et al. (2012), эклогитовые ксенолиты из трубки Робертс-Виктор изначально были магматическими породами, кристаллизовавшимися на глубине, а не продуктами субдукции океанической коры.

В исследованных образцах все четыре включения CaSiO_3 относятся к ультрамафическому парагенезису (рис. 5), и их возраст (рис. 3) отражает не эпохи гипотетических древних субдукций литосферных плит, а связан с эпизодическим образованием расплавов в мантии в результате глубинных геодинамических процессов.

Недавно были опубликованы данные об аналогичных включениях в сублитосферных алмазах из другого района, из кимберлитовой трубки DO-27 на кратоне Слейв, Канада (Zhang et al., 2024). Среди них диагностированы энстатит (бывший бриджманит), ферропериклаз, брейит CaSiO_3 и другие. Два проанализированных зерна брейита имеют очень низкие концентрации Al (0.01–0.07 мас. % Al_2O_3) и Fe (0.01–0.05 мас. % FeO); по этому признаку они также принадлежат к ультрамафической ассоциации. Одно из этих зерен (#DO-088) ассоциирует с высоко-Mg ($\text{Mg\#} = 0.865$) – высоко-Ni (1.15 мас. % NiO) ферропериклазом и может быть отнесено к нашему типу I CaSiO_3 , образовавшемуся в нижней мантии. Эта связь подтверждается очень низкими концентрациями легких РЗЭ в CaSiO_3 , а среднее соотно-

шение La_n/Yb_n составляет 35.8, что близко к нашим данным для района Джуина (27.9).

Изотопная неоднородность

Недавно были опубликованы данные виртуозных изотопных исследований мельчайших включений CaSiO_3 в алмазах из разных регионов, включая район Джуина (Timmerman et al., 2023). В этой работе сделана попытка придать полученным изотопным данным геохронологический смысл, однако опубликованные в ней изотопные данные не согласуются с изохронной моделью, и на основе выполненных анализов изохроны не могут быть построены (Timmerman et al., 2023, рис. 4). Все три изотопные системы (Rb–Sr, Sm–Nd и U–Pb) нарушены. Представленные данные показывают неоднородность как по изотопным, так и по элементным (Rb/Sr, Sm/Nd, U/Pb) соотношениям и содержанию элементов. Имеющиеся изотопные данные не позволяют предположить, были ли эти минералы когда-либо однородными, и если да, то чем была вызвана наблюдаемая изотопная неоднородность.

На рис. 8 представлены изотопные данные по Rb–Sr (рис. 8a), Sm–Nd (рис. 8б) и Pb (рис. 8в) для включений CaSiO_3 в алмазах из района Джуина в сравнении с вариациями для базальтов срединно-океанических хребтов (MORB) и базальтов океанических островов (OIB). Изотопные характеристики последних двух групп горных пород могут представлять собой состав ювенильного мантийного источника, потенциально наименее загрязненного обогащенным материалом земной коры. Вариации изотопных соотношений Sr, Nd и Pb в изученных включениях CaSiO_3 заметно шире, чем в мантийных породах, хотя значительная часть вариаций изотопных соотношений этих элементов во включениях может быть вызвана аналитическими погрешностями.

Многие публикации посвящены изучению магматических пород мантийного происхождения, и подавляющее большинство из них содержат доказательства изотопной неоднородности мантии по результатам исследований кимберлитов, включений в них, и алмазов (например, Kargin et al., 2011; Palot et al., 2012; Zedgenizov et al., 2014; Walter et al., 2022; и ссылки в них). Насколько нам известно, нет данных, показывающих изотопную однородность верхнемантийного источника для любой магматической провинции или даже для одного значительного магматического тела. Вопрос об однородности/неоднородности нижней мантии остается открытым. В работах (Костицын, 2004, 2007) на основе анализа обширной изотопно-геохимической базы данных приведены доводы

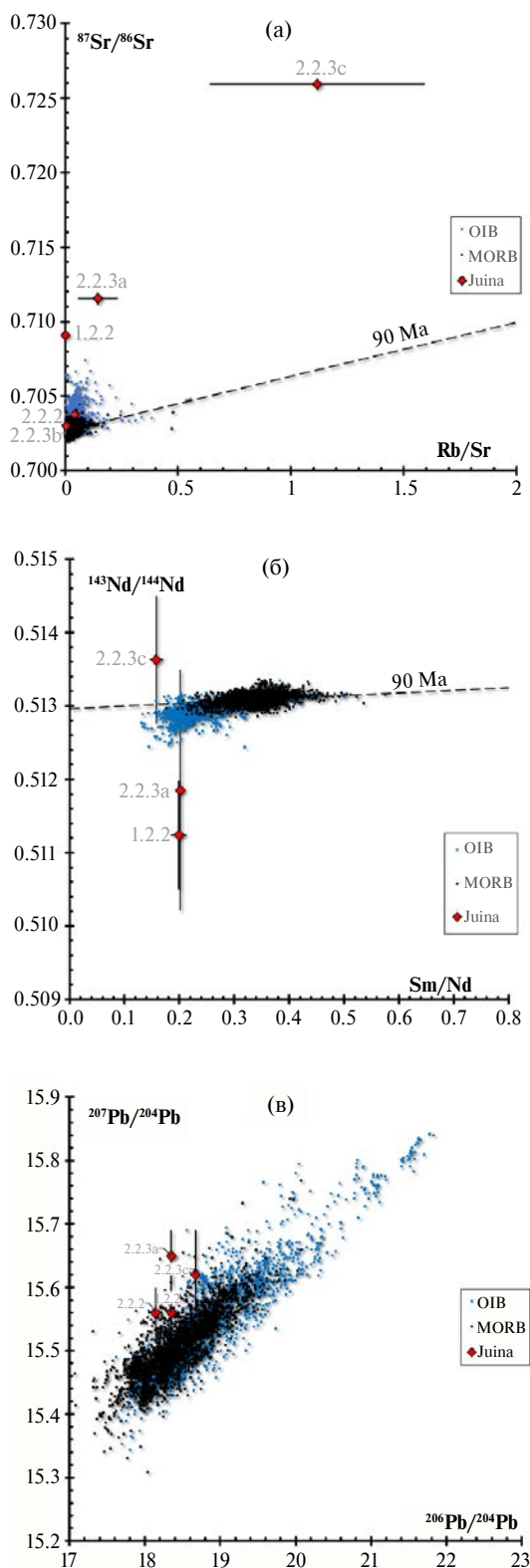


Рис. 8. Rb–Sr (а), Sm–Nd (б) и Pb (в) изотопные данные для изученных включений CaSiO_3 в алмазах из района Джуина (Juina). Данные по MORB и OIB из Костицын (2004, 2007). Для сравнения на рис. (а) и (б) также приведены линии, отвечающие возрасту трубки Джуина – 90 млн лет. Аналитические точки не попадают ни на эту линию, ни на любую другую.

в пользу полномасштабного конвективного перемешивания мантии без возможности изоляции нижней ее части от верхней. Эти выводы основаны на масс-балансе в системе кора-мантия и ряде других соображений, а также показано, что Sr–Nd–Pb изотопная гетерогенность мантийных источников статистически согласуется с их химической гетерогенностью в части Rb/Sr, Sm/Nd, U/Th/Pb соотношений. Эти выводы относятся к мантии в целом и нижней ее части в частности.

Нет оснований *a priori* предполагать, что источник исследованных минеральных включений глубинной мантии в алмазе был или мог быть изотопно однородным. Исследования кимберлитов и мантийных ксенолитов свидетельствуют об обратном; их мантийный источник также химически и изотопно неоднороден (например, Fraser, Hawkesworth, 1992; Gibson et al., 1995; Carlson et al., 2006; Kargin et al., 2011; Shirey et al., 2024). Вопрос только в масштабах этой неоднородности. Является ли вещество нижней мантии неоднородным в масштабе километров, метров или миллиметров? Изученные включения CaSiO_3 в алмазах из Джуины указывают на то, что их мантийный источник неоднороден в очень малых масштабах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изученные включения CaSiO_3 в глубинных алмазах из района Джуина, Бразилия, принадлежат к ультрамафической ассоциации и не связаны с процессами субдукции. Среди этих включений CaSiO_3 выделяются два различных генетических типа по их композиционным особенностям и минеральным ассоциациям. Тип I, ассоциирующий с протогенетическим ферропериклазом с высокими содержаниями Mg и Ni, имеет нормальный характер распределения PЗЭ_n , тогда как тип II CaSiO_3 , ассоциирующий с сингенетическим ферропериклазом, имеющим низкие содержания Mg и Ni, имеет синусоидальный тип PЗЭ_n с повышенными концентрациями Ce, Pr и Sm. CaSiO_3 типа I может быть отнесен к нижней мантии, тип II – к переходной зоне. Их генетический тип следует учитывать в первую очередь при определении возраста алмазных включений в будущем.

Sr–Nd–Pb изотопные данные для исследованных образцов CaSiO_3 указывают на сильную химическую и изотопную гетерогенность в глубинах Земли в масштабе источников вещества включений, находящихся в одном и том же кристалле алмаза, т.е. на очень малых расстояниях. Эта особенность, впервые установленная для нижней мантии, заслуживает дальнейшего изучения.

Авторы благодарны Д.А. Зедгенизову за первичную идентификацию и выделение включений CaSiO_3 в алма-

зах Рио Соррисо, Л.Н. Когарко за полезные советы по интерпретации распределения РЗЭ в CaSiO_3 , а также научному редактору и двум анонимным рецензентам статьи за ее детальный анализ и ценные конструктивные замечания, которые способствовали улучшению работы.

Микрозондовый анализ CaSiO_3 и ферропериклаза был выполнен в Институте геологии и минералогии СО РАН. Анализы концентраций РЗЭ, и изотопной систематики Rb/Sr, Sm/Nd и U/Pb во включениях CaSiO_3 из алмазов Рио Соррисо выполнены в лаборатории Университета Альберты, Канада. Анализ изотопного состава углерода алмазов выполнен в Институте геохимии и аналитической химии РАН.

Авторы заявляют, что у них нет известных конкурирующих финансовых интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, описанную в этой статье.

Работа профинансирована Министерством науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Костицын Ю.А. (2004) Sm–Nd и Lu–Hf изотопные системы Земли: отвечают ли они хондритам? *Петрология*. **12**(5), 451–466.
- Костицын Ю.А. (2007) Взаимосвязь между химической и изотопной (Sr, Nd, Hf, Pb) гетерогенностью мантии. *Геохимия*. **12**, 1267–1291.
- Kostitsyn Yu.A. (2007) Relationships between chemical and isotopic (Sr, Nd, Hf, and Pb) heterogeneity of the mantle. *Geochem. Int.* **45**(12), 1173–1196. <https://doi.org/10.1134/S0016702907120014>
- Лаврентьев Ю.Г., Карманов Н.С., Усова Л.В. (2015) Электронно-зондовое определение состава минералов: Микроанализатор или сканирующий электронный микроскоп. *Геология и Геофизика*. **56**(8), 1473–1482. <https://doi.org/10.15372/GiG20150806>
- Akaogi M. (2007) Phase transitions of minerals in the transition zone and upper part of the lower mantle. In Ohtani E. (ed) *Advances in High-Pressure Mineralogy*. *Geol. Soc. Amer. Spec. Paper*. **421**, 1–13. [https://doi.org/10.1130/2007.2421\(01\)](https://doi.org/10.1130/2007.2421(01))
- Araujo D.P., Gaspar J.C., Bulanova G.P., Smith C.B., Kohn S.C., Walter M.J., Hauri E.H. (2013) Juina diamonds from kimberlites and alluvials: a comparison of morphology, spectral characteristics, and carbon isotope composition. *Proceedings of the 10th. International Kimberlite Conference, Special Issue of the Journal of the Geol. Soc. India*. **1**, 255–269. https://doi.org/10.1007/978-81-322-1170-9_16
- Brenker F.E., Nestola F., Brenker L., Peruzzo L., Harris J.W. (2021) Origin, properties, and structure of breyite: The second most abundant mineral inclusion in super-deep diamonds. *Am. Mineral.* **106**, 38–43. <https://doi.org/10.2138/am-2020-7513>
- Brey G.P., Bulatov V., Gurnis A., Harris J.W., Stachel T. (2004) Ferropericlasite – a lower mantle phase in the upper mantle. *Lithos*. **77**, 655–663.
- Bulanova G.P., Smith C.B., Kohn S.C., Walter M.J., Gobbo L., Kearns S. (2008) Machado River, Brazil – a newly recognized ultradeep diamond occurrence. 9th International Kimberlite Conference Extended Abstract No. 9IKC–A–00233.
- 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. *Contrib. Mineral. Petr.* **160**, 489–510. <https://doi.org/10.1007/s00410-010-0490-6>
- Bulatov V.K., Gurnis A.V., Brey G.P., Woodland A.B., Höfer H.E. (2019) Ferropericlasite crystallization under upper mantle conditions. *Contrib. Mineral. Petr.* **174**, 45. <https://doi.org/10.1007/s00410-019-1582-6>
- 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, Rondônia, Brazil, derived from both lithospheric and sublithospheric mantle. *Lithos*. **265**, 199–213. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.05.022>
- Cabral-Neto I., Ruberti E., Pearson D.G., Luo Y., Azzone R.G., Silveira F.V., Almeida V.V. (2024) Diamond sources of the Juina region, Amazonian craton: textural and mineral chemical characteristics of Kimberley-type pyroclastic kimberlites. *Mineral. Petrol.* **118**, 1–22. <https://doi.org/10.1007/s00710-023-00849-8>
- Carlson R.W., Czamanske G., Fedorenko V., Ilupin I. (2006) A comparison of Siberian meimechites and kimberlites: Implications for the source of high-Mg alkalic magmas and flood basalts. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **7**(11), Q11014. <https://doi.org/10.1029/2006GC001342>
- Coleman, R.G., Lee, D.E., Beatty, L.B., Brannock, W.W. (1965) Eclogites and eclogites – their differences and similarities. *Geol. Soc. Amer. Bull.* **76**, 483–508.
- Cordani U.G., Teixeira W. (2007) Proterozoic accretionary belts in the Amazonian Craton. In Hatcher R.D., Jr., Carlson M.P., McBride J.H., Martínez-Catalán J.R. (eds) *4-D Framework of Continental Crust*. 297–320. *Geol. Soc. Amer. Mem.* **200**, 297–320. [https://doi.org/10.1130/2007.1200\(14\)](https://doi.org/10.1130/2007.1200(14))
- Corgne A., Wood B.J. (2005) Trace element partitioning and substitution mechanisms in calcium perovskites. *Contrib. Mineral. Petrol.* **149**, 85–97. <https://doi.org/10.1007/s00410-004-0638-3>
- Corgne A., Allan N.L., Wood B.J. (2003) Atomistic simulations of trace element incorporation into the large site of MgSiO_3 and CaSiO_3 perovskites. *Physics of Earth and Planetary Interiors*. **139**, 113–127.
- Corgne A., Liebske C., Wood B.J., Rubie D.C., Frost D.J. (2005) Silicate perovskite-melt partitioning of trace elements and geochemical signature of a deep perovskitic reservoir. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **69**(2), 485–496. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.06.041>
- Creighton S., Stachel T., Matveev S., Hofer H., McCammon C., Luth R.W. (2009) Oxidation of the Kaapvaal lithospheric mantle driven by metasomatism. *Contrib. Mineral. Petr.* **157**, 491–504. <https://doi.org/10.1007/s00410-008-0348-3>
- Dorfman S.M. (2016) Phase diagrams and thermodynamics of lower mantle materials. In: Terasaki H., Fischer R.A. (eds) *Deep Earth; physics and chemistry of the lower mantle and core*, *Geophys. Monograph*. **217**, 241–252.
- Fraser K.J., Hawkesworth C.J. (1992) The petrogenesis of Group-2 ultrapotassic kimberlites from Finsch Mine, South Africa. *Lithos*. **28**(3–6), 327–345.
- Gibson S.A., Thompson R.N., Dickin A.P., Leonardos O.H. (1995) High-Ti and low-Ti mafic potassic magmas – key to

- plume- lithosphere Interactions and continental flood-basalt genesis. *Earth Planet. Sci. Lett.* **136**(3–4), 149–165.
- Godard G. (2001) Eclogites and their geodynamic interpretation: a history. *J. Geodyn.* **32**(1–2), 165–203.
- Harte B., Harris J.W., Hutchison M.T., Watt G.R., Wilding M.C. (1999) Lower mantle mineral associations in diamonds from Sao Luiz, Brazil. In: Fei Y., Bertka C.M., Mysen B.O. (eds) *Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation: A tribute to Francis R. (Joe) Boyd*. *Geochem. Soc. Spec. Publ.* **6**, 125–153.
- Hayman P.C., Kopylova M.G., Kaminsky F.V. (2005) Lower mantle diamonds from Rio Soriso (Juina, Brazil). *Contrib. Mineral. Petr.* **149**, 430–445. <https://doi.org/10.1007/s00410-005-0657-8>
- 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. Seventh International Kimberlite Conference Extended Abstracts. Cape Town, April 1998, 322–324.
- Huang J.-X., Gréau Y., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Pearson N.J. (2012) Multi-stage origin of Roberts Victor eclogites: Progressive metasomatism and its isotopic effects. *Lithos.* **142–143**, 161–181. <https://doi.org/10.106/j.lithos.2012.03.002>
- Hutchison M.T., Dale C.W., Nowell G.M., Lainghas F.A., Pearson D.G. (2012) Age constraints on ultra-deep mantle petrology shown by Juina diamonds. 10th Internat. Kimberlite Conference Extended Abstract 10IKC-184. <https://doi.org/10.29173/ikc3733>
- Kaminsky F.V. (2017) *The Earth's Lower Mantle: Composition and Structure*, 331 pp. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-55684-0>
- Kaminsky F.V., Zakharchenko O.D., Davies R., Griffin W.L., Khachatryan-Blinova G.K., Shiryayev A.A. (2001) Superdeep diamonds from the Juina area, Mato Grosso State, Brazil. *Contrib. Mineral. Petr.* **140**(6), 734–753. <https://doi.org/10.1007/s004100000221>
- Kaminsky F.V., Sablukov S.M., Belousova E.A., Andreazza P., Tremblay M., Griffin W.L. (2010) Kimberlitic sources of super-deep diamonds in the Juina area, Mato Grosso State, Brazil. *Lithos.* **114**, 16–29. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2009.07.012>
- Kaminsky F.V., Zedgenizov D.A., Sevastyanov V.S., Kuznetsova O.V. (2023) Distinct groups of low- and high-Fe ferropericlasite inclusions in super-deep diamonds: an example from the Juina area, Brazil. *Minerals.* **13**(9), 1217. <https://doi.org/10.3390/min13091217>
- Kargin A.V., Golubeva Yu.Yu., Kononova V.A. (2011) Kimberlites of the Daldyn-Alakit region (Yakutia): Spatial distribution of the rocks with different chemical characteristics. *Petrology.* **19**, 496–520. <https://doi.org/10.1134/S086959111105002X>
- Lorenzon S., Wenz M., Nimis P., Jacobsen S.D., Pasqualetto L., Pamato M.G., Novella D., Zhang D., Anzolini C., Regier M., Stachel T., Pearson G., Harris J.F., Nestola F. (2023) Dual origin of ferropericlasite inclusions within super-deep diamonds. *Earth Planet. Sci. Lett.* **608**: 118081. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2023.118081>
- McDonough W.F., Sun S.-s. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.* **120**(3–4), 223–253.
- Milani S., Comboni D., Lotti P., Fumagalli P., Ziberna L., Maurice J., Hanfland M., Merlini M. (2021) Crystal structure evolution of CaSiO₃ polymorphs at Earth's mantle pressures. *Minerals.* **11**, 652. <https://doi.org/10.3390/min1106065>
- Nestola F., Pamato M.G., Novella D. (2023) Going inside a diamond. In: Bindi L., Cruciani G. (eds) *Celebrating the International Year of Mineralogy*, 249–263. https://doi.org/10.1007/978-3-031-28805-0_10
- Palot M.P., Cartigny P., Harris J.W., Kaminsky F.V., Stachel T. (2012) Evidence for deep mantle convection and primordial heterogeneity from N and C stable isotopes in diamond. *Earth and Planetary Science Letters. Earth Planet. Sci. Lett.* **357–358**, 179–193. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.09.015>
- Shirey S.B., Pearson I.D.G., Stachel T., Walter M.J. (2024) Sublithospheric diamonds: Plate tectonics from Earth's deepest mantle samples. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **52**, 9.1–9.45. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-032320-105438>
- Smit K.V., Timmerman S., Aulbach S., Shirey S.B., Richardson S.H., Phillips D., Pearson D.G. (2022) Geochronology of diamonds. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry.* **88**, 567–636.
- Stachel T., Harris J.W., Brey G.P., Joswig W. (2000) Kankan diamonds (Guinea) II: Lower mantle inclusion parageneses. *Contrib. Mineral. Petr.* **140**(1), 16–27.
- Teixeira W., Cordani U.G. (2008) Proterozoic evolution of the Amazonian Craton Reviewed. *Indian J. Geol.* **80**(1–4), 115–137.
- Thomson A.R., Kohn S.C., Bulanova G.P., Smith C.B., Araujo D., Walter M.J. (2016a) Trace element composition of silicate inclusions in sub-lithospheric diamonds from the Juina-5 kimberlite: Evidence for diamond growth from slab melts. *Lithos.* **265**, 108–124. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.08.035>
- Thomson A.R., Walter M.J., Kohn S.C., Brooker R.A. (2016b) Slab melting as a barrier to deep carbon subduction. *Nature.* **529**, 76–79. <https://doi.org/10.1038/nature1617>
- Timmerman S., Stachel T., Koornneef J.M., Smit K.V., Harlour R., Nowell G.M., Thomson A.R., Kohn S.C., Davies J.H.F.L., Davies G.R., Krieb M.Y., Zhang Q., Milne S.E.M., Harris J.W., Kaminsky F.V., Zedgenizov D., Bulanova G., Smith C.B., Neto I.C., Silveira F.V., Burnham A.D., Nestola F., Shirey S.B., Walter M.J., Steele A., Pearson D.G. (2023) Sublithospheric diamonds and supercontinent cycle. *Nature.* **623**, 752–756. <https://doi.org/10.1038/s41586-023-06662-9>
- Tschauner O., Huang S., Yang S., Humayun M., Liu W., Corder S.N.G., Bechte H.A., Tischler J., Rossman G.R. (2021) Discovery of davemaoite, CaSiO₃-perovskite, as a mineral from the lower mantle. *Science.* **374**(6569), 891–894. <https://doi.org/10.1126/science.abl8568>
- Tschauner O., Huang S., Humayun M., Liu W., Rossman G.R. (2022) Response to comment on “Discovery of davemaoite, CaSiO₃-perovskite, as a mineral from the lower mantle”. *Science.* **376**(6593). <https://doi.org/10.1126/science.abo2029>
- Tsuchiya T., Kawai K. (2013) Ab initio mineralogical model of the Earth's lower mantle. In: Karato S.-I. (ed) *Phys. Chem. Deep Earth*. 213–243. John Wiley & Sons, Somerset, NJ, USA.
- Walter M.J., Thomson A.R., Smith E.M. (2022) Geochemistry of silicate and oxide inclusions in sublithospheric diamonds. *Rev. Miner. Geochem.* **88**. 393–450. <https://doi.org/10.2138/rmg.2022.88.07>
- Zedgenizov D.A., Kagi H., Shatsky V.S., Ragozin A.L. (2014) Local variations of carbon isotope composition in diamonds from Sao-Luis (Brazil): Evidence for heterogeneous carbon reservoir in sublithospheric mantle. *Chem. Geol.* **240**(1–2), 114–124. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.10.033>
- Zhang O., Timmerman S., Stachel T., Chinn I., Stern R.A., Davies J., Nestola F., Luth R.L., Pearson D.G. (2024) Sublithospheric diamonds extend Paleoproterozoic record of cold deep subduction into the lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **634**, 118675. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2024.118675>

DIFFERENT TYPES OF CaSiO_3 IN THE EARTH'S MANTLE AND ITS GEOCHEMICAL HETEROGENEITY: THE JUINA AREA IN BRAZIL AS AN EXAMPLE

© 2025 F. V. Kaminsky*, Yu. A. Kostitsyn

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry,
Russian Academy of Sciences, Kosygin Str., 19, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: kaminsky@geokhi.ru*

Received November 4, 2024; revised December 23, 2024; accepted December 27, 2024

CaSiO_3 inclusions in diamonds from the Juina area in Brazil have low Fe (0.08–0.53 wt. % FeO) and Al (0–1.52 wt. % Al_2O_3) concentrations; they belong to the ultramafic association. Two different types exist among CaSiO_3 grains. Type I has a normal REE_n pattern, while type II has a sinusoidal REE_n pattern. Type I CaSiO_3 associates with high-Mg – high-Ni protogenetic ferropericlasite, and type II associates with high-Fe – low-Ni syngenetic ferropericlasite. Thus, type I CaSiO_3 grains are protogenetic, formed, like high-Mg – high-Ni ferropericlasite, in the upper part of the lower mantle as davemaoite (CaSi -perovskite), and type II CaSiO_3 were formed in the transition zone as breyite. The enrichment of CaSiO_3 in REE, particularly in LREE, corresponds to high values of their partition coefficient $\text{CaSiO}_3/\text{melt}$ and shows the Ca-SiO_3 's origin from a mantle material under high pressures. The isotope characteristics of the studied CaSiO_3 demonstrate strong geochemical heterogeneity in the inclusions. The $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ ratios in type II CaSiO_3 (0.127–3.23) are 3–4 orders higher than in type I (0.0008). Even within a single diamond, different CaSiO_3 grains have $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ ratios varying from 0.014 to 3.23. The same is true for U/Pb isotope systematics (e.g., $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ varies in one sample in an order of magnitude from 0.031 to 0.312) and, to some extent, for Sm/Nd ratios. This implies the geo-chemical heterogeneity in Deep Earth on a very small scale.

Keywords: Earth Sciences, Geophysics, Geochemistry, Geology, Petrology, Stratigraphy

¹ ORCID: 0000-0001-6035-7114.