

Research
Deep Matter & Energy—Review

蛇绿岩型金刚石——探索深部碳循环的新窗口

连东洋^a, 杨经绥^{a,b,*}

^a School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China

^b CARMA, Key Laboratory of Deep-Earth Dynamics of MLR, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 June 2018

Revised 12 January 2019

Accepted 1 February 2019

Available online 26 April 2019

关键词

蛇绿岩型金刚石

柯石英

斯石英

豆荚状铬铁矿

地幔过渡带

摘要

近些年来,在全球不同地区的一些蛇绿岩地幔橄榄岩和铬铁矿中发现了微粒金刚石和其他异常矿物,包括呈斯石英假象的柯石英、碳化硅、青松矿、自然元素矿物、金属合金以及一些壳源矿物(如锆石、石英、角闪石和金红石)。西藏罗布莎铬铁矿中的柯石英和蓝晶石呈针柱状集合体交生在一起,产在钛铁合金矿物的边部,这些柯石英集合体可能代表了更高压相的斯石英发生退变后形成的假象矿物。蓝晶石、柯石英、青松矿包裹体(一种立方晶系的氮化硼)以及TiO₂ II(金红石的高压相矿物)等矿物的发现指示铬铁矿形成的温压条件可能达到10~15 GPa、约1300 °C,深度达大于380 km的地幔转换带(mantle transition zone, MTZ)深度。碳化硅、自然元素矿物以及金属合金矿物的产出指示了一个超还原的地质环境。与金伯利岩、变质岩和陨石中的金刚石相比,蛇绿岩中的金刚石具有较轻的碳同位素组成以及不同类型的矿物包裹体,指示其碳物质可能源于地表的有机碳,经历了俯冲板片在深部的再循环作用。金刚石在蛇绿岩地幔橄榄岩和铬铁矿中的普遍存在,表明大洋地幔可能是一个重要的碳储库。蛇绿岩型金刚石的发现证明了浅部碳可以俯冲至深部地幔。蛇绿岩型金刚石为研究地球的深部碳循环提供了新窗口。

© 2019 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

碳是太阳系中元素丰度第四高的元素,仅次于氢、氦和氧[1, 2]。碳是地球生命体中的关键元素,由碳组成的化合物是人类生活中的主要能源。地球上的碳元素主要储存在地幔和沉积物中,目前有 $3 \times 10^{19} \sim 2.4 \times 10^{20}$ kg的碳储存在地幔中,以及 $5.4 \times 10^{19} \sim 8.7 \times 10^{19}$ kg的碳存在于地表储库中[3,4]。长期以来,研究人员主要从两个不同的时间尺度开展地球碳循环的研究:① 短期碳循环,包含地表不同储库,如大气圈、大洋、土壤和生物圈之间数年或者数千年尺度的碳循

环;② 长期碳循环,包含地球深部岩石与地表碳储库之间的数百万年和数十亿年尺度的碳循环[4-7]。这两种不同时间尺度的碳循环均在全球气候变化中发挥着重要作用。目前,我们对于地球表层短期碳循环的研究程度相对较高;然而由于可获得的研究样品的稀缺性,对于长期碳循环,尤其是深部碳循环的研究程度仍然较弱。在地球的造山带中,广泛出露有地幔岩石,这些岩石保存有地球深部地幔碳储库的重要信息[8]。然而,地幔岩石的主要组成矿物如橄榄石、辉石和石榴石,通常具有极低的碳溶解度,地幔中的碳主要受其中的碳酸盐矿物和金刚石控制[9,10],因此这两类矿

* Corresponding author.

E-mail address: yangjsui@163.com (J. Yang).

物成为研究地球深部碳循环的重要研究对象[11–13]。

地球上的金刚石，尤其是宝石级的金刚石，主要来自于金伯利岩、钾镁煌斑岩以及与这些岩体相关的冲积矿床中[14]。此外，金刚石还产出于煌斑岩[15]、超高压变质岩[16–18]和陨石[19–21]中。这些岩石中的金刚石由于其低含量和颗粒微小，不具备商业开发价值，但是具有重要的科研价值。自从在中国西藏的罗布莎蛇绿岩中首次发现金刚石以来[22]，杨经绥院士领导的研究团队先后在全球不同造山带的蛇绿岩中发现微粒金刚石的产出[23–26]。随着越来越多的证据表明金刚石在蛇绿岩地幔橄榄岩和铬铁矿中的普遍性[27, 28]，杨经绥及其研究团队将这种具有新产出类型的金刚石命名为蛇绿岩型金刚石[29]。

大量证据表明，板片可以俯冲至410~670 km [30]的地幔转换带（mantle transition zone, MTZ），甚至是2900 km的核幔边界的深度[31–33]。地球表层地质学、地球物理资料以及高温高压实验研究证实，随着俯冲深度的增加，俯冲板片中的含水矿物向高压稳定相矿物转变，在此过程中，含水矿物晶格中的水得以释放，进入流体或熔体中[34]。然而，对于俯冲物质进入地球地幔过渡带甚至是核幔边界之后的命运的认知，仍然非常有

限。来源于地幔深部的金刚石通常含有不同类型的矿物包裹体，这些包裹体矿物为我们探索不同深度的地幔物质作用过程以及俯冲物质经历的变化提供了重要的素材[35, 36]。目前，对深俯冲物质命运的认知主要来自产于金伯利岩中的金刚石及其包裹体矿物[1, 13, 37–40]。世界范围内，不同地区的蛇绿岩地幔橄榄岩和铬铁矿中金刚石及其他再循环矿物的发现（图1）[22, 24, 26, 28, 41–45]，为研究深部碳循环以及其他壳源物质循环提供了新窗口。

在本文中，我们首先对不同类型金刚石的特征进行了简单的总结描述，随后重点对蛇绿岩地幔橄榄岩和铬铁矿中原位金刚石的产出，蛇绿岩金刚石对大洋岩石圈上地幔成因的指示意义，以及蛇绿岩型金刚石及其他俯冲再循环的壳源物质进入蛇绿岩地幔橄榄岩和铬铁矿的深部过程进行探讨。我们总结了蛇绿岩中这种具有不寻常产出的金刚石的地球化学特征以及可能的物质来源，同时针对蛇绿岩型金刚石的形成以及运移至大洋岩石圈浅部的过程提供了新的地球动力学模型。我们的研究成果对于认识蛇绿岩及相关的铬铁矿的成因以及探讨地球深部碳循环具有重要的指示意义。

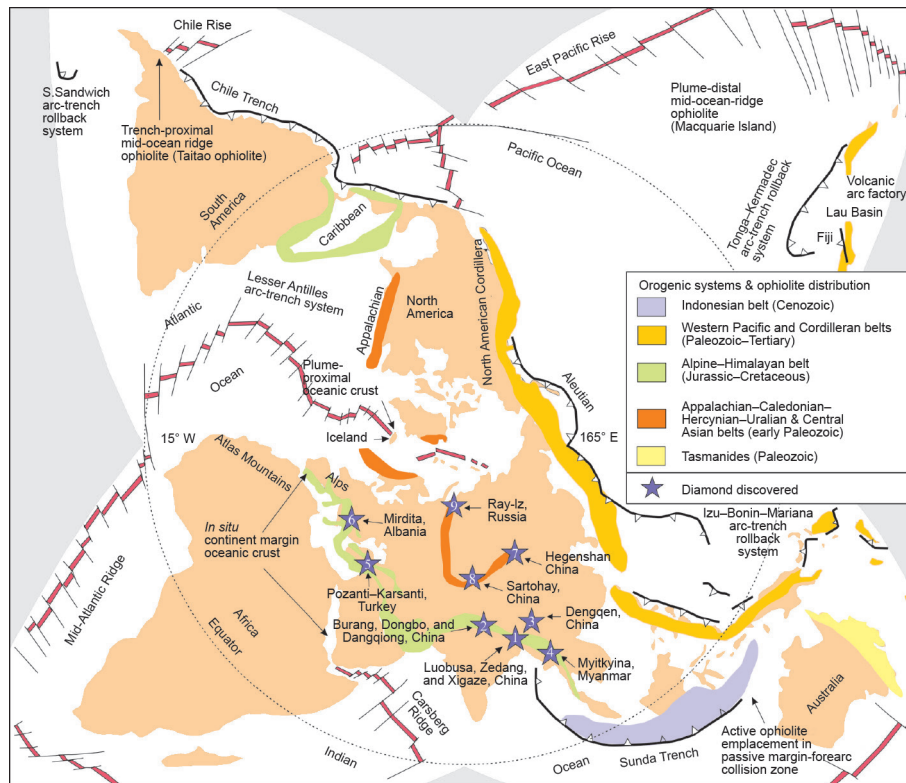


图1. 全球不同造山带含金刚石蛇绿岩分布图；紫色星形符号代表含金刚石的蛇绿岩。图片改自文献[45]。

2. 地球上金刚石的产出类型

具有不同产出类型的金刚石，往往在其颜色、晶体形态、晶体结构以及同位素组成等方面存在差异。

2.1. 金伯利岩以及相关火成岩中的金刚石

该类型的金刚石形成于地球内部大于140 km的深度范围[1]，并主要被三种类型的岩石：金伯利岩、钾镁煌斑岩以及煌斑岩携带至地球浅部[14, 37, 46]。金伯利岩和钾镁煌斑岩主要分布在世界上不同地区的古老克拉通的内部，如澳大利亚、南非、西伯利亚、北美和中国华北地区；这两种类型的岩石是宝石级金刚石的主要来源[47–51]。位于加拿大的Wawa和Abitibi省的煌斑岩拥有目前世界上最古老的金刚石矿床（约2.67 Ga），因此具有重要的科研价值[52]。

金伯利岩及其他相关火成岩中的金刚石主要有三种形态，分别是单晶、多晶以及纤维/包壳状金刚石[14]。单晶金刚石通常具有八面体、立方体或八面体-立方体复合晶形，通常被用来制作珠宝制品[图2 (a)] [46]。多晶金刚石可以进一步划分为不同的亚类，包括硬圆粒金刚石、圆粒金刚石、半金刚石和黑金刚石[53]。由于多晶金刚石的颗粒边界之间具有更强的作用力，因此通常被用作超硬研磨材料[54, 55]。纤维状/包壳状金刚石通常是多晶金刚石和单晶金刚石的复合体，核部通常为

单晶金刚石，幔部通常为多晶金刚石，且含有大量的流体包裹体[14]。

在这些来源于地幔的金刚石中，大约仅有1%的金刚石包含有矿物包裹体，如橄榄石、辉石、尖晶石、石榴石、硫化物、金属合金以及流体包裹体[56]。这些矿物包裹体包含有金刚石形成时的温度和压力、形成时代及围岩类型的信息[56–58]。根据金刚石中硅酸盐矿物包裹体的成分，进行温压条件计算，结果显示金刚石主要形成于稳定克拉通内部140~200 km的深度范围内[58, 59]。然而，越来越多的研究成果表明，金刚石还可以形成于地球的软流圈、地幔过渡带、下地幔甚至是核幔边界[60–63]。这些来源于岩石圈下部的超深金刚石大约仅占世界金刚石总量的1%，这些超深金刚石通常含有超硅石榴石、钙钛矿、斯石英以及方镁石等矿物包裹体[57]。

根据包裹体矿物的组合特征以及化学组成，金刚石中的矿物包裹体可以划分为三种类型：地幔橄榄岩型（65%）、榴辉岩型（33%）以及二辉辉岩岩型（2%）[56]。其中，地幔橄榄岩型可以进一步划分为二辉橄榄岩型（13%）、方辉橄榄岩型（86%）以及异剥橄榄岩型（1%）。不同类型的包裹体矿物组合反映了形成金刚石的地幔源区岩石的多样性。金刚石中的硅酸盐包裹体的化学成分，如石榴子石中的 Cr_2O_3 含量或单斜辉石的Cr#值 $[\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al}) \times 100]$ 可以用来鉴别包裹体的类型[56]。

根据Cartigny [37]对全球不同类型金刚石化学组成的综述，世界范围内金刚石的碳同位素组成（通常用 $\delta^{13}\text{C} = [({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{sample}})/({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{RM}} - 1)] \times 1000$ 表示）介于 -38.5‰ 和 $+5.0\text{‰}$ 之间。具有地幔橄榄岩型包裹体和榴辉岩型包裹体的金刚石（分别简称地幔橄榄岩型金刚石和榴辉岩型金刚石）均具有 $\delta^{13}\text{C} = -5.0\text{‰}$ 的峰值，与正常地幔碳储库的同位素组成一致[14, 37]。然而，相对于地幔橄榄岩型金刚石，榴辉岩型金刚石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值具有较大的变化范围，介于 -38.5‰ 和 $+2.7\text{‰}$ 之间。大约有34%的榴辉岩型金刚石具有较轻的碳同位素组成， $\delta^{13}\text{C} < -10.0\text{‰}$ ，有2%的地幔橄榄岩型金刚石的 $\delta^{13}\text{C} < -10.0\text{‰}$ 。地幔橄榄岩型金刚石和榴辉岩型金刚石碳同位素组成的差异反映了形成金刚石的碳物质来源的多样性。

2.2. 超高压变质岩中的金刚石

金刚石也产出于在深俯冲作用（> 约140 km）过程中，经历了超高压变质作用的壳源岩石中（> 约4 GPa）[17, 64]。这些经历了深俯冲作用的岩石，随后又被地

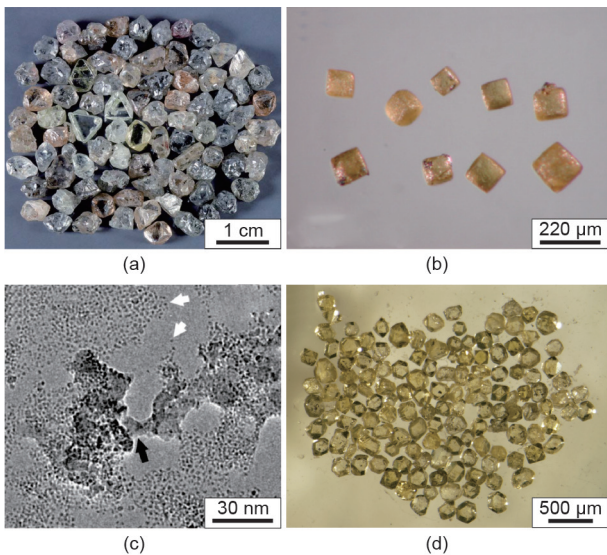


图2. (a) 澳大利亚Argyle钾镁煌斑岩中的金刚石，图片引自文献[46]；(b) 哈萨克斯坦的Kokchetav岩体中的变质金刚石，图片引自文献[65]；(c) Murchison陨石中的纳米级金刚石，白色箭头指示纳米金刚石，黑色箭头指示无定形碳，图片引自文献[82]；(d) 西藏罗布莎蛇绿岩地幔橄榄岩中的金刚石，图片引自文献[92]。

质过程携带至地表。变质型金刚石首次被发现于哈萨克斯坦的前寒武Kokchetav变质地体的榴辉岩中[图2 (b)] [18]; 然而, 直到从该榴辉岩中分选出的锆石中发现原位金刚石包裹体, 这些金刚石的变质成因才被接受[65]。此后, 变质型金刚石相继被发现于中国的大别山和北柴达木地体[16, 66]; 挪威的西部片麻岩区域[67, 68]; 德国的Erzgebirge岩体[69, 70]; 希腊的Rhodope岩体[71]; 捷克的Bohemian岩体[72, 73]; 以及奥地利的Pohorje岩体[74]。

变质型金刚石通常以包裹体的形式产于超高压变质岩的组成矿物中, 如石榴石、单斜辉石、锆石、蓝晶石、黝帘石、白云石和镁方解石等[16, 65, 66, 75]。变质型金刚石通常具有立方体、立方八面体或者八面体的晶形。与来自于地幔的金刚石不同, 变质型金刚石通常较小, 直径为1~60 μm [17]。在个别情况下, 这些金刚石的粒径可达几百微米[65, 66]。

变质型金刚石的碳同位素组成变化范围较大, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于-30‰和-3‰之间[37]。大多数的变质型金刚石相对于地幔碳储库 ($\delta^{13}\text{C} = -5\text{‰} \pm 3\text{‰}$) 具有更轻的碳同位素组成[14, 65]。根据Cartigny [37]的统计结果, 变质型金刚石的 $\delta^{15}\text{N}$ 值 ($= [(^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_{\text{sample}})/(^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_{\text{RM}}) - 1] \times 1000$) 均为正值。变质型金刚石的碳和氮同位素组成特征指示该型金刚石的物质来源可能主要为俯冲再循环的变沉积物[76]。Verchovsky等[77]分析了Kokchetav变质型金刚石的稀有气体组成, 结果显示Kokchetav金刚石的 ^4He ($5.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, STP) 的浓度显著高于地球上的其他类型的金刚石。Sumino等[78]通过在真空中对Kokchetav金刚石进行粉碎, 得出金刚石的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值为 $3.3 \times 10^{-5} \sim 6.5 \times 10^{-5}$, 高于大洋中脊玄武岩, 但是与洋岛玄武岩的最大值一致, 因此认为地幔柱物质可能参与了Kokchetav变质型金刚石的形成[78]。

2.3. 陨石相关型金刚石

与陨石相关的金刚石可以进一步划分为两种类型, 分别是: 陨石型金刚石[图2 (c)] [19, 20, 79-82]和陨石冲击型金刚石[83-85]。

陨石型金刚石的粒径通常仅有几纳米, 因此又常被称为纳米金刚石[20]。这种类型的金刚石具有异常的稀有气体同位素组成[79, 86]。Lewis等[19]在检查经过酸处理之后的Allende、Murchison和Indarch陨石残余时, 首次发现了陨石型金刚石的存在。陨石型金刚石主要为立方晶系, 少数情况下为六方晶系。Russell等[87]分析

了原始球粒陨石中金刚石的化学组成, 结果显示: 这些金刚石的氮含量为7~13 000 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $\delta^{13}\text{C}$ 值介于-38‰和-32‰之间, $\delta^{15}\text{N}$ 值为 $-348\text{‰} \pm 7\text{‰}$; 这些特征显著不同于地球上的金刚石[37, 87]。利用透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 开展陨石型金刚石与高压冲击和化学蒸气沉积合成的人造纳米金刚石的对比研究, 发现陨石型金刚石与化学蒸气沉积合成的金刚石的显微结构一致, 指示了其可能是通过低压化学沉积作用形成的[20, 21]。

研究人员曾先后在俄罗斯[84, 88]、乌克兰[89]、德国[83, 90]的几处陨石坑的冲击熔岩和冲击角砾岩中发现了冲击型金刚石的存在。相对于陨石型金刚石, 陨石冲击型金刚石具有相对较大的粒径, 从几十纳米到几百微米不等, 部分金刚石的粒径甚至可达若干毫米[83, 84]。前人曾对来自俄罗斯的Popigai陨石坑中的冲击型金刚石的碳氮同位素组成以及氮含量进行分析[84, 87]。这些冲击型陨石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于-20‰和-8‰之间, $\delta^{15}\text{N}$ 值介于-6‰和-2‰之间, 氮含量为5~50 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; 这些特征与陨石型金刚石的化学组成存在较大差异[84, 87]。通过将Popigai陨石坑中的冲击型金刚石与陨石坑中的石墨开展对比研究, 发现两者之间在矿物学、同位素和结晶学方面均表现出相似性, 指示了金刚石可能是由石墨在固态条件下经历高压冲击, 直接转变而来[84]。此外, Ries陨石坑中冲击金刚石和石墨的对比研究得出了相似的结论, 即金刚石是由石墨直接转变而来[91]。

2.4. 蛇绿岩地幔橄榄岩和铬铁矿中的金刚石

蛇绿岩型金刚石最初于1981年首次发现于中国西藏罗布莎和东巧蛇绿岩豆荚状铬铁矿中。随着研究工作的开展, 在全球多个造山带中的蛇绿岩地幔橄榄岩和铬铁矿中相继发现金刚石的产出 (图1)。这些含有金刚石的蛇绿岩主要包含: ① 中国西藏的罗布莎、日喀则、东波、普兰、东巧和当穷蛇绿岩[22, 28, 41, 92, 93]; ② 中国新疆的萨尔托海蛇绿岩[94]; ③ 中国内蒙古的贺根山蛇绿岩[95]; ④ 俄罗斯极地乌拉尔的Ray-Iz蛇绿岩[44]; ⑤ 土耳其Pozanti-Karsanti (又称为Aladag) 蛇绿岩[24]; ⑥ 阿尔巴尼亚的Mirdita蛇绿岩[26, 96]; 以及⑦ 缅甸的Myitkyina蛇绿岩[25]。不同蛇绿岩地幔橄榄岩和铬铁矿中的金刚石含量存在较大变化。Xu等[92]从1100 kg的罗布莎铬铁矿中分选出了1000多粒金刚石[图2 (d)]; Huang等[95]从2000 kg的贺根山铬铁矿中分选出了约130粒金刚石; Lian等[24]从500 kg的Pozanti-Karsanti铬

铁矿中分选出100多粒金刚石。然而, Mirdita、Sartohay、Myitkyina蛇绿岩中金刚石的含量较低[25, 94, 97]。这种金刚石含量的差异性可能在一定程度上反映了地幔组成的不均一性。

蛇绿岩代表着侵位在大陆之上的古老大洋岩石圈的残余[45]。完整的蛇绿岩层序从下到上依次为: 地幔橄榄岩、超镁铁质和镁铁质堆晶岩、席状岩墙、枕状玄武岩以及沉积盖层。豆荚状铬铁矿通常产于蛇绿岩的地幔或壳幔过渡带的层位[24, 98]。蛇绿岩被普遍认为形成于大洋中脊或洋内俯冲带距地表60~80 km的深度[99-101]。然而, 金刚石通常被认为形成于大于140 km的深度或者压力大于4.5 GPa的条件下[37]。因此, 蛇绿岩中金刚石的发现对蛇绿岩的传统形成机制提出了挑战。在蛇绿岩型金刚石研究的早期, 由于金刚石主要是通过矿物分选而来, 而非原位的矿物, 部分学者对蛇绿岩型金刚石的来源提出了质疑, 认为这些金刚石可能是选矿过程中的污染物。因此, 开展蛇绿岩型金刚石与人工金刚石的对比研究, 以及寻找岩石中的原位金刚石对于证明蛇绿岩型金刚石的天然成因至关重要。

Howell等[28]对罗布莎铬铁矿开展了独立的选矿工作, 从手标本大小的样品中分选出了若干粒金刚石。Howell等[28]指出, 蛇绿岩型金刚石的粒度分布、同位素组成以及微量元素含量均与人工金刚石存在差异, 排除了人工混染的可能。由于金刚石在蛇绿岩地幔橄榄岩和铬铁矿中的低含量, 在岩石中发现原位的金刚石非常不易。Yang等[41]首次报道了在罗布莎铬铁矿中的一粒OsIr合金中发现原位金刚石, 该金刚石仅为1~2 μm , 远小于通过矿物分选获得的金刚石的粒径[29]。杨经绥及其研究团队在一年多的时间里, 对抛光的地幔橄榄岩和铬铁矿薄片开展了大量的观察研究, 最终在罗布莎和Ray-Iz铬铁矿中发现了6粒原位的金刚石[44], 这些原位金刚石与通过单矿物分选获得的金刚石具有一致的特征。

3. 蛇绿岩地幔橄榄岩和铬铁矿中金刚石的特征

尽管蛇绿岩型金刚石产出于具有不同时代和构造环境的蛇绿岩中, 但是这些金刚石在形态、内部结构和化学组成上具有相似性。

3.1. 金刚石形态及类型

蛇绿岩型金刚石通常呈无色至浅黄色, 粒径为

50~500 μm , 少数可达700 μm [图2 (d)]。这些金刚石为单晶或者多晶, 未见有纤维状/包壳状金刚石产出。大多数的蛇绿岩型金刚石为自形颗粒, 具有平直的晶棱, 少数金刚石呈浑圆状, 金刚石晶面呈现溶蚀结构或麻点状(图3) [24, 92]。蛇绿岩型金刚石主要具有立方体-八面体复合形态, 少数的金刚石具有完美的八面体晶形[图3 (a)、(b)]。

氮是金刚石最常见且最重要的杂质元素。根据金刚石中氮的含量, 金刚石可以划分为Type I (氮含量 $> 20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) 和Type II型 (氮含量 $< 20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) [102]。根据金刚石中氮原子的聚集形态, I型金刚石可以进一步划分为Ia和Ib型[102]。利用傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)对Ray-Iz和罗布莎蛇绿岩中金刚石进行分析, 结果显示这些金刚石主要为Ib型金刚石, 指示了较短的地幔滞留时间[28, 103]。

3.2. 内部结构和矿物包裹体

同时具有立方体和八面体生长习性的金刚石被称为“混合习性”金刚石[104, 105]。在阴极发光图像下[图4 (a)、(b)], 蛇绿岩型金刚石内部可见有不同明暗程度的分区, 其中亮区代表八面体生长区, 具有层状生长的特点, 而暗区代表立方体生长区[28]。蛇绿岩地幔橄榄岩和铬铁矿中的金刚石主要为具有混合生长习性的金刚石。

在罗布莎、Ray-Iz、贺根山和Pozanti-Karsanti蛇绿岩金刚石中, 曾被报道有不同粒径的矿物包裹体产出

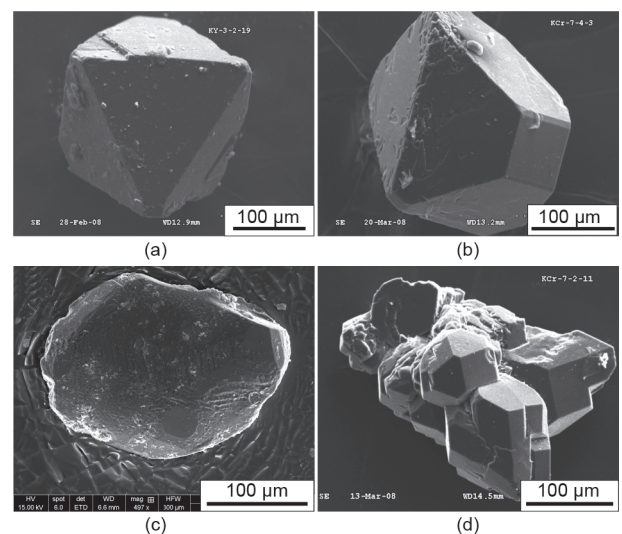


图3. 不同形态的蛇绿岩型金刚石的扫描电子显微镜图像。(a) 自形八面体金刚石; (b) 自形立方体-八面体复合形态金刚石; (c) 他形浑圆状金刚石; (d) 多晶金刚石。图片引自文献[24, 92]。

[44, 92, 95, 106, 107]。利用扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱仪、拉曼光谱仪、聚焦离子束和透射电镜等技术手段对这些包裹体进行鉴定, 结果显示这些包裹体主要包含: ① 合金包裹体, 主要包含Ni-Mn-Si-Co、Ni-Mn-Co、Cr-Fe和Fe-Si; ② 硅酸盐矿物包裹体, 主要包含钠长石、锰-石榴石、钙锰-硅灰石和钙锰-钙钛矿; ③ 氧化物, 主要包含铬尖晶石、赤铁矿、磁铁矿和柯石英; 以及④ 流体包裹体(图4) [28, 44, 106]。Lian等[106]报道了在土耳其Pozanti-Karsanti铬铁矿的金刚石中发现有纳米级的 $(\text{Ca}_{0.81}\text{Mn}_{0.19})\text{SiO}_3$ 、Ni-Mn-Co合金和流体包裹体组成的矿物组合[图4(d)]。此类包裹体矿物组合尚未被报道产出于人造金刚石, 因此该包裹体组合在一定程度上为蛇绿岩型金刚石的天然成因提供了新的证据[106]。

蛇绿岩型金刚石中钙锰-钙钛矿矿物包裹体的发现具有重要的意义。钙钛矿(CaSiO_3)是地球地幔转换带和下地幔的重要组成矿物[108]。在下地幔的温压条件下, 钙钛矿在地幔岩和俯冲的大洋中脊玄武岩物质中所

占的矿物体积百分比分别是5%和25% [108, 109]。利用聚焦离子束和透射电子显微镜对萨尔托海和贺根山豆荚状铬铁矿中的金刚石进行研究, 在其中发现了含Mn的钙钛矿包裹体, 分子式为 $\text{Ca}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{SiO}_3$ 。透射电子显微镜衍射数据显示, 贺根山和萨尔托海蛇绿岩金刚石中矿物包裹体为斜方晶系矿物, 与下地幔的钙钛矿具有一致的晶格参数[110]。通过与前人的钙钛矿的研究结果进行对比[111], 贺根山和萨尔托海蛇绿岩金刚石中的含锰-钙钛矿形成的温压条件为 $P > 20 \text{ GPa}$ 和 $T > 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ 。与贺根山和萨尔托海蛇绿岩金刚石中的钙硅酸盐矿物不同, 土耳其Pozanti-Karsanti蛇绿岩金刚石的钙锰硅酸盐矿物 $(\text{Ca}_{0.81}\text{Mn}_{0.19})\text{SiO}_3$ 具有与硅灰石相似的晶体结构, 而非超高压的钙钛矿, 该矿物包裹体可能代表超高压的钙钛矿的退变矿物相[106]。

3.3. 同位素和微量元素组成

Cartigny[37]和Shirey等[14]对多种类型的金刚石的碳氮同位素组成以及氮元素含量特征进行了系统的总结

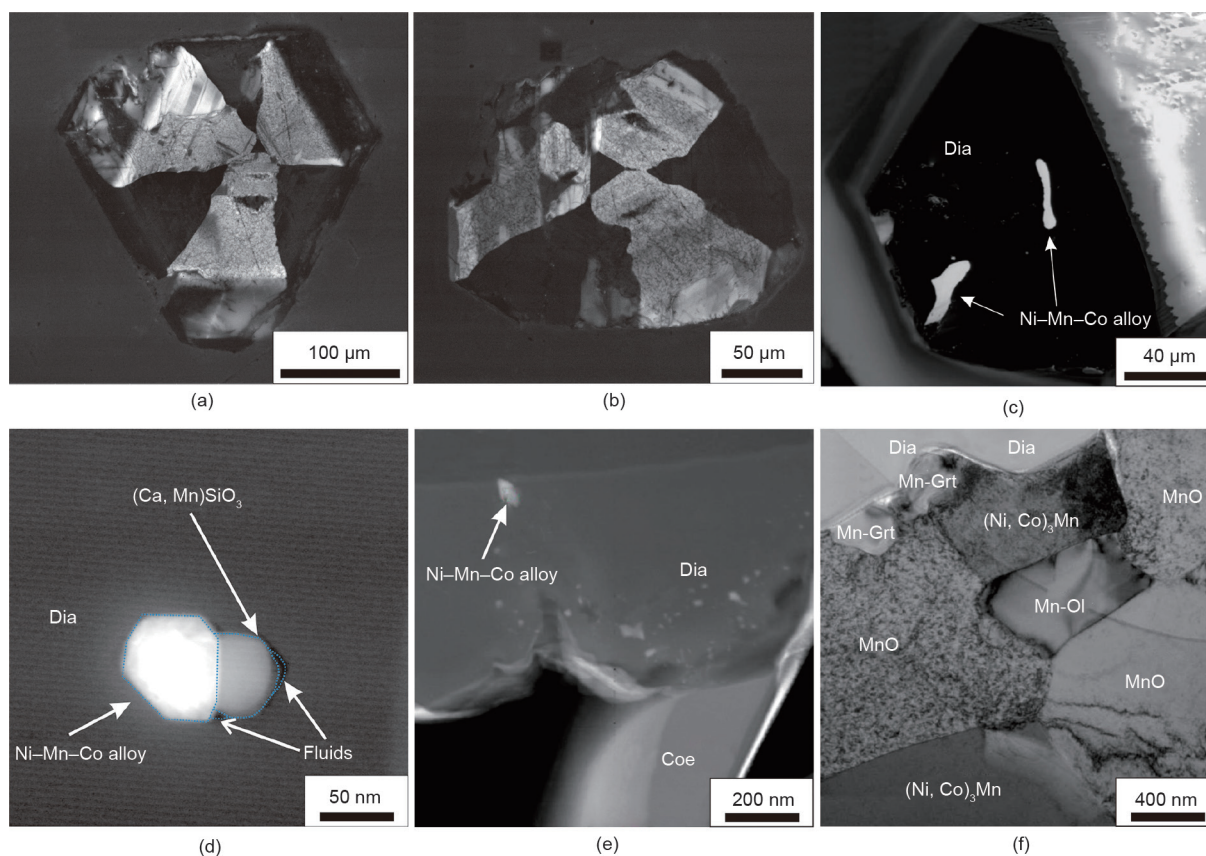


图4. (a)、(b) 土耳其Pozanti-Karsanti蛇绿岩型金刚石阴极发光图像, 不同明暗程度的区域代表具有不同生长习性的生长区; (c) 罗布莎蛇绿岩金刚石的电子背散射图像, 显示内部不规则Ni-Mn-Co合金包裹体, 图片引自文献[28]; (d) 土耳其Pozanti-Karsanti蛇绿岩中的 $(\text{Ca}_{0.81}\text{Mn}_{0.19})\text{SiO}_3$ 、Ni-Mn-Co合金和流体包裹体矿物组合, 图片引自文献[106]; (e) 蛇绿岩型金刚石的高角环形暗场图像, 显示Ni-Mn-Co合金和柯石英包裹体, 图片引自文献[44]; (f) 蛇绿岩型金刚石中的纳米级含锰矿物包裹体。Dia: 金刚石; Coe: 柯石英; Mn-Grt: 锰石榴石; Mn-Ol: 锰橄榄石。

(图5)[14, 37, 106]。然而, 相对于其他幔源型和变质型金刚石的研究, 目前对蛇绿岩型金刚石的化学组成的研究则非常有限。到目前为止, 仅有罗布莎[28, 29, 103]、Ray-Iz [44]和Pozanti-Karsanti [106]蛇绿岩型金刚石碳氮同位素组成和氮含量的报道。我们总结了现有的蛇绿岩型金刚石化学组成的数据, 并将这些数据与其他类型的金刚石的化学组成进行了对比(图5)。

蛇绿岩型金刚石具有较轻的碳同位素组成, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值总体介于 -29% 和 -18% 之间, 峰值为 -25% 。蛇绿岩型金刚石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值显著低于金伯利岩/钾镁煌斑岩(主要分布在 -2% 至 -8% 的区间)和超高压变质岩(主要分布在 -5% 至 -18% 的区间)中金刚石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。蛇绿岩型金刚石的氮同位素组成和氮含量与超高压变质型金刚石也存在较大差异, 而与地幔橄榄岩型和榴辉岩型金刚石较为接近(图5)。针对蛇绿岩型金刚石如此轻的碳同位素组成, 前人曾经提出了不同的模型, 主要包含原始地幔不均一性模型[1, 112]、同位素分馏模型[113, 114]和俯冲再循环物质模型[35, 115]。综合考虑蛇绿岩型金刚石的产出特征与化学组成特征, Lian等[106]提出蛇绿岩型金刚石 ^{13}C 如此亏损的特征, 指示了形成金刚石的物质可能来源于俯冲再循环的有机物质。

Howell等[28]对罗布莎蛇绿岩型金刚石开展了微量元素含量分析, 结果显示金刚石具有轻稀土元素富集的特征, 与金伯利岩中的一些纤维状金刚石的微量元素组成特征相似。在微量元素蛛网图中, 蛇绿岩型金刚石表现Sr、Sm、Eu和Yb元素的负异常[28]。蛇绿岩型金刚石的微量元素组成与人工合成金刚石的微量元素组成存在较大差异[28]。

3.4. 原位金刚石

目前, 已经在罗布莎和Ray-Iz蛇绿岩铬铁矿中发现原位金刚石[44]。碳元素面扫描以及激光拉曼分析显示, 这些原位的金刚石被包裹于球形/不规则的无定形碳中, 二者呈包裹体形式产于铬尖晶石中(图6)。

金刚石和无定形碳共同组成的包裹体中心为金刚石颗粒, 金刚石的周围含有细小的铬尖晶石碎片以及大量细小的硅酸盐矿物(图6)。原位的金刚石包裹体均较为自形, 与周围的无定形碳具有明显的接触界面(图6)。原位金刚石与周围的无定形碳的空间关系指示了金刚石形成早于无定形碳[44], 即金刚石首先结晶, 随后伴随温度的降低, 无定形碳快速冷却。这种结构可能是在高温的含碳流体进入相对较冷的铬尖晶石颗粒过程中形成

的。高温高压的流体在铬尖晶石中快速移动, 将流体周围的铬尖晶石击碎形成不规则的细小碎片。

3.5. 与蛇绿岩型金刚石伴生的其他超高压、超还原和壳源矿物

除了金刚石之外, 蛇绿岩地幔橄榄岩和铬铁矿中还发现了大量的其他超高压矿物(如青松矿和呈斯石英假象的柯石英)以及壳源矿物(如锆石和石英), 这些已发现的不寻常矿物组合详见表1 [22, 24–26, 29, 41, 43, 44, 92–95, 116]。Yang等[41]在罗布莎铬铁矿的一个Fe-Ti合金矿物的边部发现了“针柱状柯石英”和蓝晶石矿物组合。这些“针柱状柯石英”并非单个矿物晶体, 而是由细小的柯石英颗粒组成的矿物集合体。柯石英颗粒构成的柱状矿物集合体与超高压矿物斯石英的形态一致[41, 117], 指示了这些柯石英矿物可能是由斯石英退变而来(图7)[24, 41–43]。蛇绿岩铬铁矿中斯石英假象的存在可能指示了压力大于9 GPa(约300 km)和温度大于1000 °C的形成条件[41]。

青松矿是一种天然的立方晶系的氮化硼矿物, 该矿物以包裹体形式产于罗布莎铬铁矿的柯石英中[图7(b)]。在罗布莎铬铁矿的柯石英中, 与青松矿相关的矿物还包含有自然铁元素、 TiO_2 II(金红石的高压相多型, 具有 PbO_2 结构)、无定形碳和碳化硼矿物[41]。Dobrzhinetskaya等[42]指出, 青松矿的伴生矿物组合指示了青松矿可能形成于 $P = 10\text{--}15$ GPa和 $T = 1300$ °C的条件下。因此, 青松矿是一种典型的超高压矿物, 青松矿中的硼元素可能来源于深俯冲的壳源物质。

Yamamoto等[43]在罗布莎铬铁矿的铬尖晶石中发现了大量的单斜辉石出溶体以及柯石英矿物[图7(c)]。铬尖晶石中单斜辉石和柯石英的出现需要 SiO_2 和CaO在铬尖晶石中具有较高的溶解度。Yamamoto等[43]认为铬尖晶石及其单斜辉石和柯石英出溶体组合可能是由一种超高压 CaFe_2O_4 (CF)型结构的多型矿物退变而来, 该超高压矿物的稳定压力大于12.5 GPa (> 380 km)[43]。这种现象指示了罗布莎蛇绿岩铬铁矿可能起源于大于380 km的深部地幔。最近的实验岩石学工作证实了铬尖晶石可以形成于410 km的地幔过渡带[118]。因此, 一些蛇绿岩中的豆荚状铬铁矿可能保存了其超高压起源的矿物学证据和记录[29]。

碳化硅是一种超还原的矿物, 该矿物普遍产于含金刚石的蛇绿岩铬铁矿和地幔橄榄岩中[图7(d)] [24, 44, 92, 116]。在上地幔的温度和压力条件下, 碳化硅保

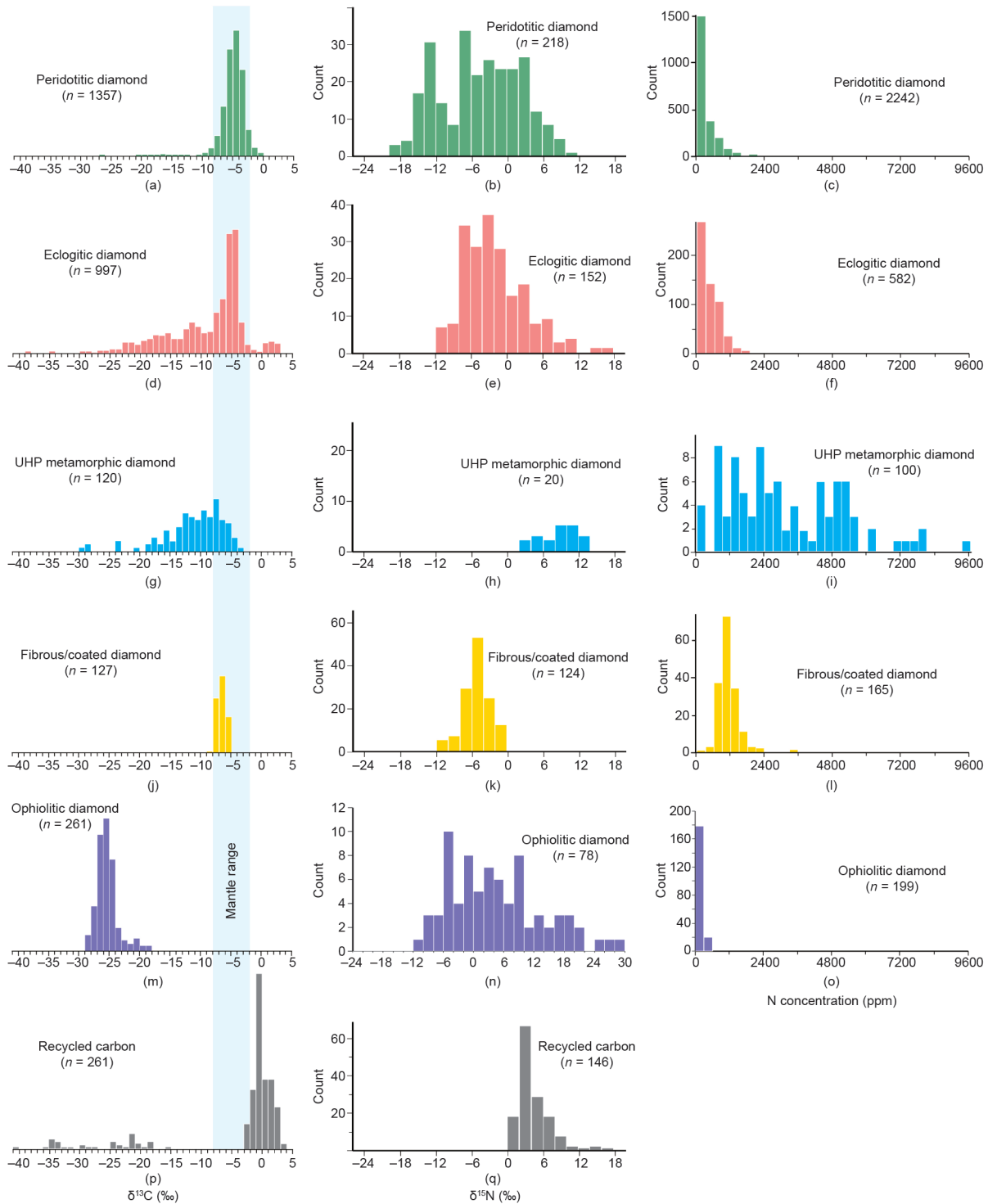


图5. 不同类型的金刚石碳、氮同位素和氮含量分布频率直方图。(a)~(c)地幔橄榄岩型金刚石；(d)~(f)榴辉岩型金刚石；(g)~(i)超高压变质型金刚石；(j)~(l)纤维状/包壳状金刚石；(m)~(o)蛇绿岩型金刚石；(p)、(q)再循环碳。数据引自文献[14,37,106]。

持稳定所需要的氧逸度条件大约低于铁-方铁矿氧逸度5~6个数量级[119, 120]。蛇绿岩中的碳化硅矿物主要呈现淡蓝色至蓝色，粒径在50~300 μm 的范围内[图7(d)]。蛇绿岩地幔橄榄岩和铬铁矿中碳化硅矿物的产出指示了这些岩石经历了超还原的环境，但是这种超还原环境是

代表一种颗粒尺度的显微环境[121, 122]还是地球深部地幔的普遍特征[44, 116]仍然存在较大的争议。

在不同地区的蛇绿岩地幔橄榄岩和铬铁矿中还普遍产出典型的壳源矿物，如锆石、石英、角闪石和金红石等[图7(e)、(f)] [24, 44, 123, 124]。蛇绿岩地幔橄榄

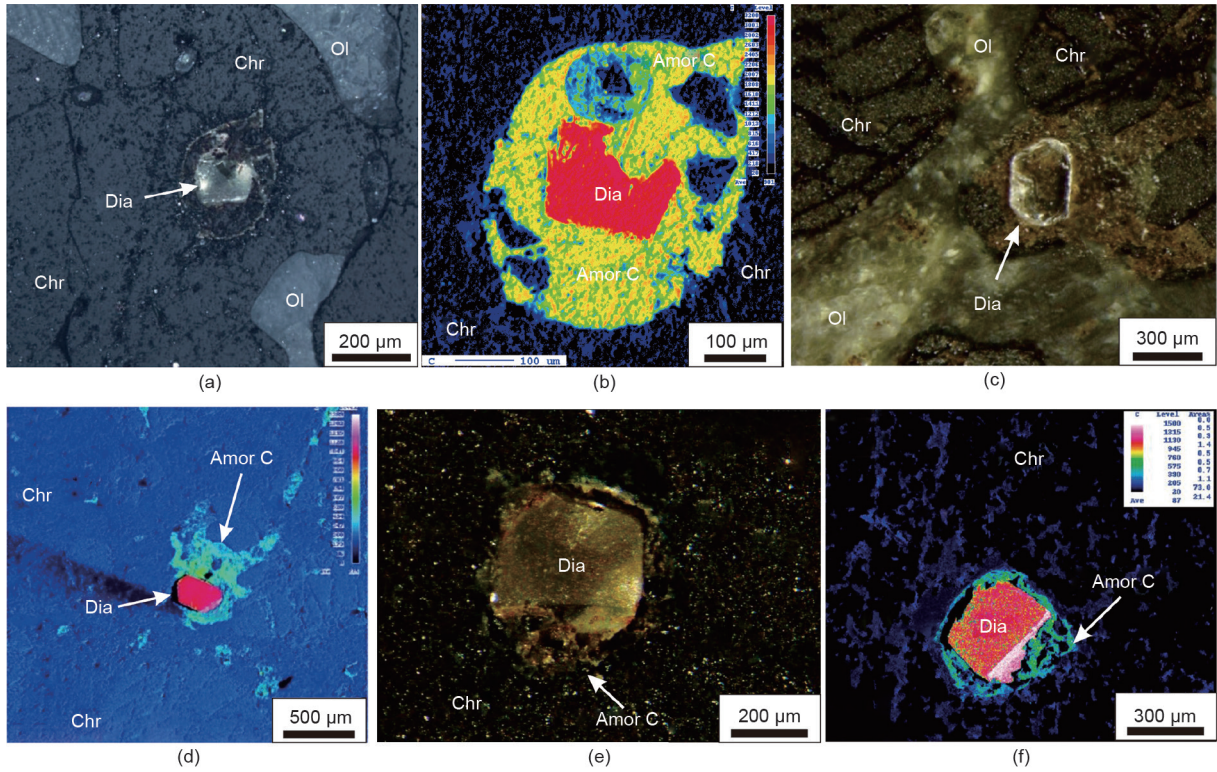


图6. (a)、(c)、(e) 原位金刚石的显微镜下照片以及 (b) (d) (f) 原位金刚石及无定形碳的碳元素面扫描图像。图片引自文献[29,44]。

表1 不同地区蛇绿岩中的金刚石及其伴生矿物组合

Ophiolite	Location	Tectonic setting of ophiolite	Rock type	Minerals	Type	Ref.
Dongqiao ophiolite	Tibet, China	SSZ	Chromitite	Diamond, SiC, graphite, native chromium, Ni-Fe alloy, Cr ²⁺ -bearing chromite	Mineral concentrate	[22]
Luobusa ophiolite	Tibet, China	MOR + SSZ	Chromitite	Diamond inclusion, OsIr alloy, coesite, kyanite, Si-Ti oxide, Si-Al-Ti oxide, unknown silicate phase, native Ti, and Ti-Fe alloy	<i>In situ</i> mineral; mineral concentrate	[41]
Semail ophiolite	Oman, the United Arab Emirates	SSZ	Chromitite	Moissanite, native Si, and Si-Fe alloy	Mineral concentrate	[116]
Luobusa ophiolite	Tibet, China	MOR + SSZ	Peridotite, ore-body 11 chromitite in Kangjinja district	Diamond, moissanite, native elements, alloys, oxides, sulphides, silicates, carbonates, and tungstates	Mineral concentrate	[92]
Luobusa ophiolite	Tibet, China	MOR + SSZ	Chromitite	Diopside clinopyroxene, coesite lamellae, MgSiO ₃	<i>In situ</i> mineral	[43]
Luobusa ophiolite	Tibet, China	MOR + SSZ	Chromitite	<i>In situ</i> diamond with amorphous carbon	<i>In situ</i> mineral	[29]
Ray-Iz ophiolite	Polar Urals, Russia	SSZ	Chromitite	<i>In situ</i> diamond with amorphous carbon, diamond, moissanite, native elements, oxides, and sulfides	<i>In situ</i> mineral; mineral concentrate	[44]
Hegenshan ophiolite	Inner Mongolia, China	SSZ	Chromitite	Diamond, moissanite, oxides, sulfides, silicates, alloys, and other minerals	Mineral concentrate	[95]
Sartohay ophiolite	Xinjiang Uygur, China	BAB	Chromitite	Diamond, moissanite, native elements, and alloy	Mineral concentrate	[94]
Mirdita ophiolite	Albania	MOR + SSZ	Chromitite	Diamond, moissanite, rutile, zircons, sphenes, and sulfides	Mineral concentrate	[26]

Ophiolite	Location	Tectonic setting of ophiolite	Rock type	Minerals	Type	Ref.
Dangqiong ophiolite	Tibet, China	MOR + SSZ	Peridotite	Diamond, moissanite, kyanite, rutile, zircon, and sulphides	Mineral concentrate	[93]
Pozanti-Karsanti ophiolite	Turkey	SSZ	Chromitite	Diamond, moissanite, rutile, zircon, monazite, and sulphides	Mineral concentrate	[24]
Myitkyina ophiolite	Myanmar	MOR + SSZ	Peridotite	Diamond, moissanite, native Si, rutile, and zircon	Mineral concentrate	[25]

SSZ: suprasubduction zone; MOR: mid-ocean ridge.

岩和铬铁矿中的锆石普遍为他形近浑圆状，并在阴极发光图像下显示复杂的内部结构。这些锆石普遍含有低压的包裹体矿物，如石英、白云母、钾长石、磷灰石、钛铁矿和金红石等，指示了这些锆石主要来源于大陆地壳。利用二次离子探针质谱仪对蛇绿岩铬铁矿和地幔橄榄岩中的锆石进行定年，所获得的年龄普遍老于其寄主的蛇绿岩的年龄[123]。蛇绿岩中这些大量壳源矿物的发现，尤其是锆石的发现，指示了大量的陆壳物质通过俯冲作用再循环进入了深部地幔。

4. 蛇绿岩型金刚石的来源

蛇绿岩地幔橄榄岩和铬铁矿中金刚石及其他不寻常

矿物的发现引起了学界对这些矿物成因的广泛兴趣和争议。不同研究团队相继提出了不同的模型来解释蛇绿岩地幔橄榄岩和铬铁矿及其中的不寻常矿物的形成机制(图8)[44, 125, 126]。

总体来说，这些模型大致可以分为三类，分别是深俯冲-再折返模型[125, 127, 128]、地幔柱模型[44, 129]和闪电成因模型[130, 131]。在深俯冲模型中，浅部岩石俯冲至深部地幔(如地幔过渡带，甚至是下地幔)，导致了蛇绿岩地幔橄榄岩和铬铁矿中的超高压矿物的形成；这些含有超高压矿物的岩石随后通过地幔对流的形式返回至浅部地幔[图8(a)][125]，或者由于板片回转导致深部地幔物质上升运移至浅部[127]。Zhou等[126]提出蛇绿岩中的金刚石是超高压变质成因，形成于俯冲

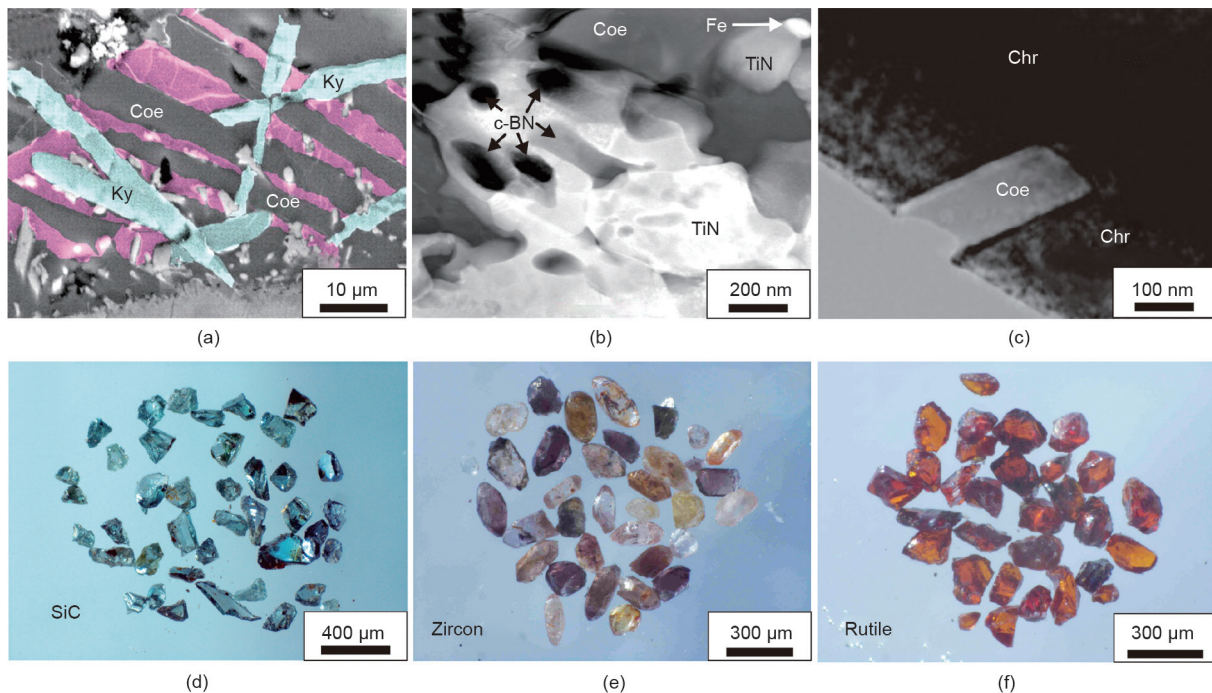


图7. (a) Fe-Ti合金矿物边部的柯石英与蓝晶石交切共生，图片引自文献[41]；(b) 柯石英中纳米级的青松矿、自然铁和TiN包裹体，图片引自文献[42]；(c) 罗布莎铬铁矿的铬尖晶石矿物中的柯石英包裹体，图片引自文献[43]；(d) 蛇绿岩中的碳化硅，图片引自文献[24]；(e) 蛇绿岩铬铁矿中的锆石，图片引自文献[24]；以及(f) 蛇绿岩铬铁矿中的金红石，图片引自文献[24]。

的板片中[图8 (b)]。然而,蛇绿岩型金刚石与超高压变质型金刚石在粒度和化学成分等方面存在显著的差异,排除了该成因模型的可能性[106]。地幔柱成因模型认为金刚石和其他超高压矿物形成于地幔过渡带,随后被上涌的地幔柱携带至浅部地幔[图8 (c)] [44, 129]。Yang等[23]系统归纳了前人的研究成果,并提出了一个三阶段的成因模型,该模型包含:① 在深部地幔形成含碳流体;② 在地幔过渡带形成含有金刚石的铬尖晶石矿物;③ 铬尖晶石及其他超高压矿物伴随地幔柱上涌运移至浅部地幔(图9)。

石矿物;③ 铬尖晶石及其他超高压矿物伴随地幔柱上涌运移至浅部地幔(图9)。

Ballhaus等[132]提出了一个有趣的模型来解释蛇绿岩金刚石和其他相关矿物的成因。Ballhaus等[132]认为蛇绿岩地幔橄榄岩和铬铁矿中这些不寻常的超高压矿物和超还原矿物是通过雷击造成的[132]。然而,大量的证据表明,雷电轰击的成因模型是不成立的[131, 133]。这些证据主要包含:① 超高压和超还原矿物普遍产出

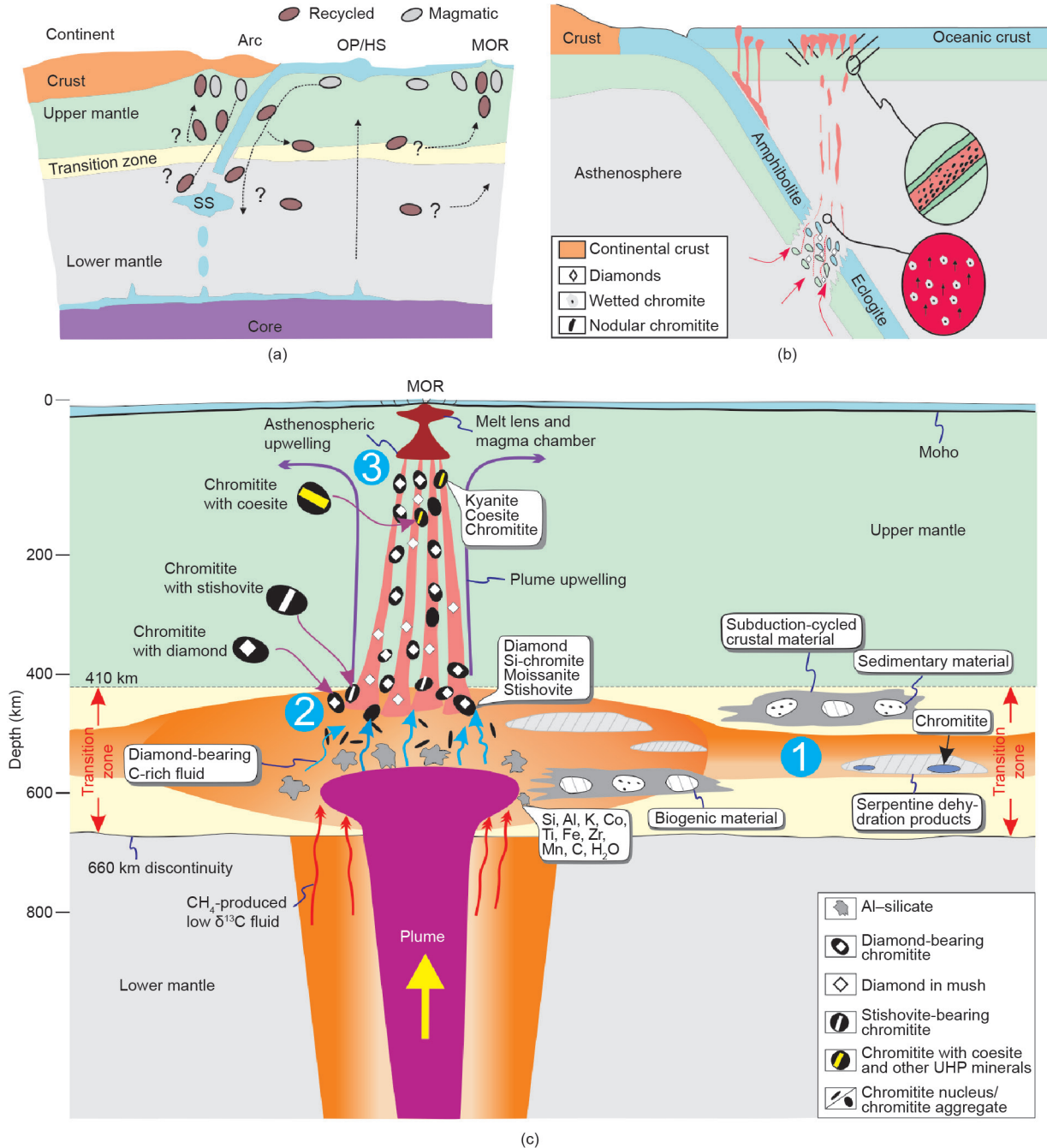


图8. 蛇绿岩地幔橄榄岩和铬铁矿中的不寻常矿物的不同成因模型。(a) 俯冲模型, 图片改自文献[125]; (b) 深俯冲模型, 图片改自文献[126]; (c) 地幔柱模型, 图片改自文献[44]。SS: 滞留板片; OP/HS: 大洋高原/热点; MOR: 大洋中脊。

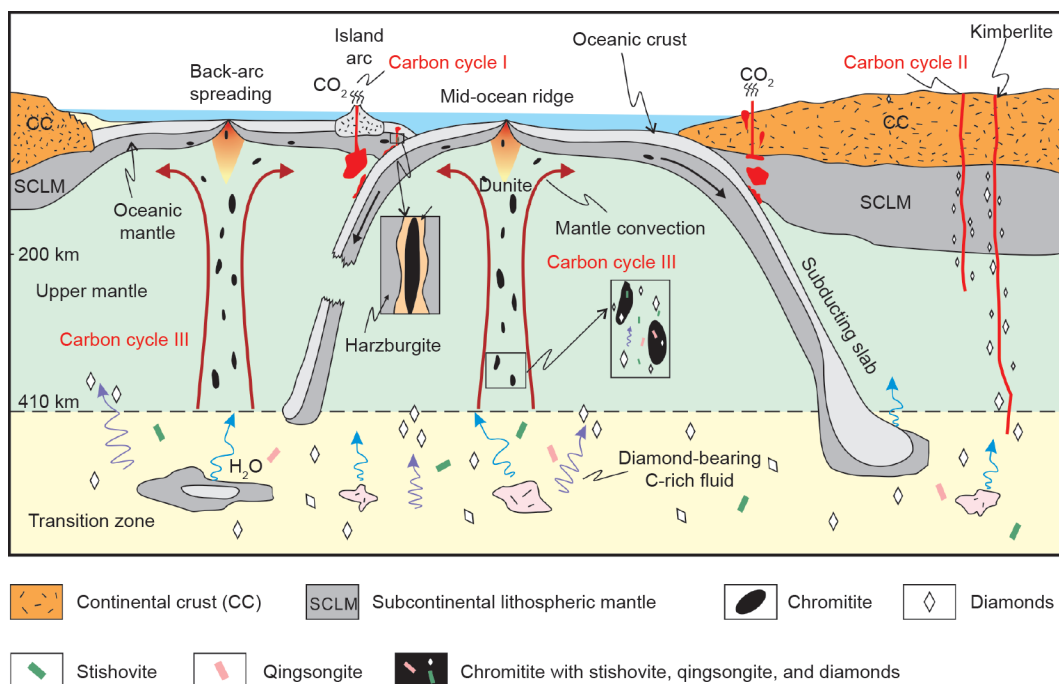


图9. 蛇绿岩型金刚石的成因模型；图片改自文献[23]。地幔柱上涌和地幔对流将深部的超高压和超还原矿物携带至地表，同时早期的俯冲作用将壳源矿物携带至深部地幔。Type I型碳循环：与俯冲作用有关的火山活动；Type II型碳循环：大陆内部的金伯利岩和其他相关岩浆作用；Type III型碳循环：大洋扩张中心有关的蛇绿岩型金刚石。

于具有不同海拔的蛇绿岩中，且这些蛇绿岩遭受雷击的可能性较小[106, 133]；② 蛇绿岩中的一些超高压矿物是无法通过雷击形成的[131, 133]；③ 蛇绿岩型金刚石含有丰富的矿物包裹体，而这些矿物包裹体不能通过雷击形成[133]；④ 闪电通常仅仅持续几秒钟，而蛇绿岩型金刚石通常可达几百微米，因此，仅凭借短暂的雷击作用，无法形成蛇绿岩型金刚石[131]。

总而言之，蛇绿岩型金刚石及其伴生的不寻常矿物的成因仍然是个谜题。想要解决这个难题，需要回答许多的问题，例如，这些矿物是如何结晶，且在哪里结晶的？这些矿物是如何进入蛇绿岩地幔橄榄岩和铬铁矿中的？这些矿物在物质运移至浅部地幔的过程中是如何保存下来的？想要解决这些问题，仍需针对这些不寻常矿物以及含有这些矿物的蛇绿岩进行矿物学和地球化学分析，开展高温高压实验和数值模拟。

5. 探索深部碳循环的新窗口

5.1. 深部地幔物质的收支

地震层析成像研究显示，大洋岩石圈和大陆地壳可以俯冲至地幔过渡带的深度（410~660 km）。一些俯冲板片甚至可以穿过660 km处的地震波不连续面，到达2900 km的核幔边界，证实了地球存在大尺度的壳幔相

互作用[31–33, 134, 135]。根据古板块重建以及地震层析影像，可以看出地球深部地幔最大的不均一带的边界控制了大量显生宙金伯利岩浆的喷发和大火成岩省的形成[136, 137]。研究人员提出地幔柱可能形成于核幔边界的“大低剪切速度区”，一些超深金刚石可能被地幔柱从核幔边界携带至地球浅部[137]。

在现今地球俯冲带，大洋板片继续俯冲并最终进入地幔。实验岩石学研究显示，一旦大陆上地壳物质俯冲至250 km的深度，将难以再折返回地表，这是由于地壳物质在该深度范围将转变为硬玉-斯石英相，进而促使板片进一步进入地幔过渡带[138]。热平衡条件下的俯冲洋壳的密度普遍高于地幔的平均密度[138–141]，因此俯冲板片可以穿透地球进入核幔边界的D''区（地幔最底部的150 km深度范围）。

在深俯冲的过程中，俯冲板片中的含水矿物会将大量的水带入深部地幔。在地球的核幔边界，俯冲物质中的水可以与铁发生反应，形成一个由自然铁、过氧化铁和氢化铁组成的富氧层，该层位可以由地球高密度D''区的地震波特征反映出来[142–144]。Liu等[143]在86 GPa和2200 K的温压条件下，通过水与铁发生反应，合成了含氢的过氧化铁相矿物（ FeO_2H_x ）。这些 FeO_2H_x 相矿物的声波速度与地球核幔边界的超低速带一致。Liu等[143]指出如果通过水-铁反应的方式，来形成地球

核幔边界的超低速带,所需要的水的含量占据地球上水总量的十分之一,因此地球的核幔边界是地球上氢和氧元素的重要储库。Hu等[142]通过第一原理计算和实验岩石学研究,识别出了在压力为76 GPa、温度为1800 K时,在下地幔的条件下针铁矿(FeOOH)的分解会形成具有稳定黄铁矿结构的过氧化铁相矿物(FeO_2 和 H_2) [142]。当 FeO_2 向上运移至下地幔的中部时,将进一步分解为 Fe_2O_3 和 O_2 ,使得 FeO_2 成为下地幔中 O_2 的一个来源[142]。这些关键性的实验数据和理论计算指示了形成于地球深部的流体可能包含再循环的氢和氧元素,同时极有可能富含碳元素。

5.2. 蛇绿岩型金刚石作为探索深部碳循环的新窗口

伴随俯冲板片的深俯冲作用,大量的有机碳和无机碳被携带进入地球的地幔,该过程对于平衡地球大气圈的二氧化碳含量发挥着重要的作用。自中生代至今,大洋地壳的平均形成速度大约为 $25 \text{ km}^3 \cdot \text{a}^{-1}$ [145]。假设在过去的40亿年中,该速度保持恒定,那么经历俯冲作用的洋壳的体积约占地球地幔体积的11%,暗示了有大量的大洋洋壳滞留在地幔中[145]。根据宇宙化学和地球化学的证据,地球的上地幔的碳含量大约为 $100 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,而未经历去气作用的下地幔可能含有 $1000 \sim 3700 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的碳,因此,地球的地幔是重要的碳储库[1,146]。地幔中的碳主要存在三种形式:①氧化相,如二氧化碳和碳酸盐;②单质相,如金刚石和石墨;③还原相,如 CH_4 、 CO 和 SiC [8]。在这些不同形式的碳中,金刚石在地球的内部具有广泛的分布,分布范围从核幔边界直到上地幔[38, 57],因此金刚石对于示踪深部碳循环具有重要意义。

全球大洋岛弧的火山是地球地幔碳储库与表层储库的连接通道,这些火山可以释放大量的二氧化碳进入大气圈以及地球表层的熔岩中[147, 148]。在大洋岛弧环境的侵入体和熔岩通常含有大量的 CO_2 ,这些气体具有轻的碳同位素组成, $\delta^{13}\text{C}$ 值介于 -25% 和 -30% 之间,指示了大量的有机物质俯冲进入岩浆的源区[147,148]。南极洲的Gaussberg的超钾质幔源熔岩(钾镁煌斑岩)被认为是来源于深俯冲的沉积物质在地幔过渡带的部分熔融[149]。与俯冲作用有关的岩浆作用可以被视为Type I型碳循环(图9)。

作为来自地球内部的信使,金刚石记录了俯冲至地球深部的壳源物质的命运和深部地幔物质组成的信息。世界范围内大多数的地幔橄榄岩型、榴辉岩型和

纤维状/包壳状金刚石具有与正常地幔储库相似的碳同位素组成,指示了地幔中的碳是幔源型金刚石的主要物质来源。然而,如前所述,较大比例的榴辉岩型金刚石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布在正常地幔 $\delta^{13}\text{C}$ 变化范围之外。这种现象可能指示了地幔中再循环的壳源碳的存在,而不能简单地用同位素分馏过程来解释[14,37]。金刚石中的包裹体组成可以提供金刚石形成深度的信息[13,56]。大约有1%的幔源型金刚石形成于大陆岩石圈下部的地幔[56, 150]。Walter等[13]报道了金伯利岩型金刚石含有下地幔矿物包裹体组合,同时具有轻的碳同位素组成($\delta^{13}\text{C} < -15\%$),指示了洋壳物质可以循环至深部地幔。大陆内部金伯利岩及相关的岩浆作用代表了Type II型碳循环(图9)。

蛇绿岩型金刚石以较轻的碳同位素组成为特征($\delta^{13}\text{C} < -18\%$)。蛇绿岩型金刚石这种较轻的碳同位素组成与俯冲再循环的有机物质的碳同位素组成一致[151, 152]。一小部分榴辉岩型金刚石具有正的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,与俯冲再循环的无机物质,如碳酸盐的碳同位素组成一致(图6) [37]。蛇绿岩型金刚石与其他幔源型金刚石共同证实了地球表层的碳可以俯冲至地球的深部。蛇绿岩型金刚石中CaMn-钙钛矿的产出指示了部分金刚石可能来源于地幔过渡带甚至下地幔。然而,壳源物质深俯冲的下限需要进一步限定。这种与大洋扩张中心有关的蛇绿岩型金刚石代表了Type III型碳循环(图9)。

总的来说,对传统幔源型金刚石(如地幔橄榄岩型、榴辉岩型和纤维状/包壳状金刚石)的研究极大提高了我们对地球内部物质循环的认知。蛇绿岩型金刚石在蛇绿岩地幔橄榄岩和铬铁矿中的普遍产出使得蛇绿岩和蛇绿岩型金刚石成为探究地幔深部碳循环的新窗口。

6. 结论

金刚石被先后发现于世界不同造山带蛇绿岩地幔橄榄岩和铬铁矿中。不同蛇绿岩中发现的蛇绿岩型金刚石在形态、矿物包裹体组合和化学组成上表现出相似性。蛇绿岩型金刚石的发现证实了地球地幔中一种新的金刚石的产出环境。我们推断蛇绿岩型金刚石以及相关的超高压矿物在俯冲带之上型和大洋中脊型蛇绿岩铬铁矿和地幔橄榄岩具有普遍产出。然而,这种类型的金刚石是否出于其他构造环境(如地幔柱近端洋中脊环境或洋陆转换环境)下形成的蛇绿岩,仍然有待进一步开展系统的研究工作。

蛇绿岩型金刚石和其他超高压矿物的普遍产出可能代表了原位大洋岩石圈地幔的一个普遍特征。大洋扩张中心在洋底普遍存在，在扩展中心持续发生地幔物质上涌及相关的岩浆作用过程[153]。蛇绿岩代表了窥视深部地幔动力学的一个重要的地质窗口，而蛇绿岩型金刚石的发现为我们探究地球深部碳循环过程和揭示深部地幔物质组成提供了新窗口。

致谢

感谢许志琴院士、王勤教授、刘飞和吴魏伟博士在论文写作过程中提供的建议和帮助。期刊主编、编辑以及审稿人对本文提供了宝贵的意见，极大地提高了本文的水平，在此致以诚挚的谢意。丁一女士为本文图件的绘制提供了帮助。本文得到国家自然科学基金项目(41720104009, 41802034)和江苏省自然科学基金项目(BK20180349)的资助。

Compliance with ethics guidelines

Dongyang Lian and Jingsui Yang declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Haggerty SE. A diamond trilogy: superplumes, supercontinents, and superovae. *Science* 1999;285(5429):851–60.
- [2] Henning T, Salama F. Carbon in the universe. *Science* 1998;282(5397):2204–10.
- [3] Coltice N, Simon L, Lécuyer C. Carbon isotope cycle and mantle structure. *Geophys Res Lett* 2004;31(5):325–41.
- [4] Berner RA. The carbon cycle and carbon dioxide over Phanerozoic time: the role of land plants. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci* 1998;353(1365):75–81.
- [5] Sarmiento JL, Hughes TMC, Stouffer RJ, Manabe S. Simulated response of the ocean carbon cycle to anthropogenic climate warming. *Nature* 1998;393(6682):245–9.
- [6] Berner RA. The long-term carbon cycle, fossil fuels and atmospheric composition. *Nature* 2003;426(6964):323–6.
- [7] Retallack GJA. A 300-million-year record of atmospheric carbon dioxide from fossil plant cuticles. *Nature* 2001;411(6835):287–90.
- [8] Deines P. The carbon isotope geochemistry of mantle xenoliths. *Earth Sci Rev* 2002;58(3):247–8.
- [9] Shcheka SS, Wiedenbeck M, Frost DJ, Keppler H. Carbon solubility in mantle minerals. *Earth Planet Sci Lett* 2006;245(3–4):730–42.
- [10] Keppler H, Wiedenbeck M, Shcheka SS. Carbon solubility in olivine and the mode of carbon storage in the Earth's mantle. *Nature* 2003;424(6947):414–6.
- [11] Dilek Y, Yang J. Ophiolites, diamonds, and ultrahigh-pressure minerals: new discoveries and concepts on upper mantle petrogenesis. *Lithosphere* 2018;10(1):3–13.
- [12] Nestola F, Korolev N, Kopylova M, Rotiroi N, Pearson DG, Pamato MG, et al. CaSiO₃ perovskite in diamond indicates the recycling of oceanic crust into the lower mantle. *Nature* 2018;555(7695):237–41.
- [13] Walter MJ, Kohn SC, Araujo D, Bulanova GP, Smith CB, Gaillou E, et al. Deep mantle cycling of oceanic crust: evidence from diamonds and their mineral inclusions. *Science* 2011;334(6052):54–7.
- [14] Shirey SB, Cartigny P, Frost DJ, Keshav S, Nestola F, Nimis P, et al. Diamonds and the geology of mantle carbon. *Rev Mineral Geochem* 2013;75(1):355–421.
- [15] Kopylova M, Bruce L, Ryder J. Diamonds in an Archean greenstone belt: diamond suites in unconventional rocks of Wawa, Northern Ontario (Canada). *EGU Gen Assem* 2010;12:EGU2010-6835.
- [16] Yang J, Xu Z, Dobrzhinetskaya LF, Green HW, Pei X, Shi R, et al. Discovery of metamorphic diamonds in central China: an indication of a > 4000 km long zone of deep subduction resulting from multiple continental collisions. *Terra Nova* 2003;15(6):370–9.
- [17] Ogasawara Y. Microdiamonds in ultrahigh-pressure metamorphic rocks. *Elements* 2005;1(2):91–6.
- [18] Rozen OM, Zorin YM, Zayachkovsky AA. A find of the diamonds linked with eclogites of the Precambrian Kokchetav Massif. *Doklady Akademii Nauk USSR* 1972;203:674–6. Russian.
- [19] Lewis RS, Ming T, Wacker JF, Anders E, Steel E. Interstellar diamonds in meteorites. *Nature* 1987;326(6109):160–2.
- [20] Huss GR. Meteoritic nanodiamonds: messengers from the stars. *Elements* 2005;1(2):97–100.
- [21] Daulton TL, Eisenhour DD, Bernatowicz TJ, Lewis RS, Buseck PR. Genesis of presolar diamonds: comparative high-resolution transmission electron microscopy study of meteoritic and terrestrial nano-diamonds. *Geochim Cosmochim Acta* 1996;60(23):4853–72.
- [22] Bai W, Zhou M, Robinson PT. Possibly diamond-bearing mantle peridotites and podiform chromitites in the Luobusa and Donqiao ophiolites, Tibet. *Can J Earth Sci* 1993;30(8):1650–9.
- [23] Yang J, Robinson PT, Dilek Y. Diamond-bearing ophiolites and their geological occurrence. *Episodes* 2015;38(4):344–64.
- [24] Lian D, Yang J, Yildirim D, Wu W, Zhang Z, Xiong F, et al. Deep mantle origin and ultra-reducing conditions in podiform chromitite: diamond, moissanite, and other unusual minerals in podiform chromitites from the Pozanti-Karsanti ophiolite, southern Turkey. *Am Mineral* 2017;102(5):1101–13.
- [25] Chen Y, Yang J, Xu Z, Tian Y, Lai S. Diamonds and other unusual minerals from peridotites of the Myitkyina ophiolite, Myanmar. *J Asian Earth Sci* 2018;164:179–93.
- [26] Wu W, Yang J, Ma C, Milushi I, Lian D, Tian Y. Discovery and significance of diamonds and moissanites in chromitite within the Skenderbeu massif of the Mirdita zone ophiolite, West Albania. *Acta Geol Sin* 2017;91(3):882–97.
- [27] Das S, Basu AR, Mukherjee BK. *In situ* peridotitic diamond in Indus ophiolite sourced from hydrocarbon fluids in the mantle transition zone. *Geology* 2017;45(8):755–8.
- [28] Howell D, Griffin WL, Yang J, Gain S, Stern RA, Huang J, et al. Diamonds in ophiolites: contamination or a new diamond growth environment? *Earth Planet Sci Lett* 2015;430(1):284–95.
- [29] Yang J, Robinson PT, Dilek Y. Diamonds in ophiolites. *Elements* 2014;10(2):127–30.
- [30] Zhao D, Ohtani E. Deep slab subduction and dehydration and their geodynamic consequences: evidence from seismology and mineral physics. *Gondwana Res* 2009;16(3):401–13.
- [31] Fukao Y. Seismic Tomogram of the Earth's Mantle: geodynamic implications. *Science* 1992;258(5082):625–30.
- [32] Grand SP. Mantle shear structure beneath the Americas and surrounding oceans. *J Geophys Res Solid Earth* 1994;99(B6):11591–621.
- [33] Masters G, Laske G, Gilbert F. Matrix autoregressive analysis of freeoscillation coupling and splitting. *Geophys J R Astron Soc* 2000;143(2):478–89.
- [34] Schmandt B, Jacobsen SD, Becker TW, Liu Z, Dueker KG. Earth's interior. Dehydration melting at the top of the lower mantle. *Science* 2014;344(6189):1265–8.
- [35] Schulze DJ, Harte B, Page FZ, Valley JW, Channer DMD, Jaques AL. Anticorrelation between low $\delta^{13}\text{C}$ of eclogitic diamonds and high $\delta^{18}\text{O}$ of their coesite and garnet inclusions requires a subduction origin. *Geology* 2013;41(4):455–8.
- [36] Burnham AD, Thomson AR, Bulanova GP, Kohn SC, Smith CB, Walter MJ. Stable isotope evidence for crustal recycling as recorded by superdeep diamonds. *Earth Planet Sci Lett* 2015;432:374–80.
- [37] Cartigny P. Stable isotopes and the origin of diamond. *Elements* 2005;1(2):79–84.
- [38] Stachel T, Harris JW. Formation of diamond in the Earth's mantle. *J Phys Condens Matter* 2009;21(36):364206.
- [39] Bulanova GP, Walter MJ, Smith CB, Kohn SC, Armstrong LS, Blundy J, et al. Mineral inclusions in sublithospheric diamonds from Collier 4 kimberlite pipe, Juina, Brazil: subducted protoliths, carbonated melts and primary kimberlite magmatism. *Contrib Mineral Petrol* 2010;160(4):489–510.
- [40] Gurney JJ, Helmstaedt HH, Richardson SH, Shirey SB. Diamonds through time. *Econ Geol* 2010;105(3):689–712.
- [41] Yang J, Dobrzhinetskaya L, Bai W, Fang Q, Robinson PT, Zhang J, et al. Diamond-and coesite-bearing chromitites from the Luobusa ophiolite Tibet. *Geology* 2007;35(10):875–8.
- [42] Dobrzhinetskaya LF, Wirth R, Yang J, Hutcheon ID, Weber PK, Green HW. High-pressure highly reduced nitrides and oxides from chromitite of a Tibetan ophiolite. *Proc Natl Acad Sci USA* 2009;106(46):19233–8.
- [43] Yamamoto S, Komiya T, Hirose K, Maruyama S. Coesite and clinopyroxene exsolution lamellae in chromites: in-situ ultrahigh-pressure evidence from podiform chromitites in the Luobusa ophiolite, southern Tibet. *Lithos* 2009;109(3):314–22.
- [44] Yang J, Meng F, Xu X, Robinson PT, Dilek Y, Makeyev AB, et al. Diamonds, native elements and metal alloys from chromitites of the Ray-Iz ophiolite of the Polar Urals. *Gondwana Res* 2015;27(2):459–85.

- [45] Dilek Y, Furnes H. Ophiolite genesis and global tectonics: geochemical and tectonic fingerprinting of ancient oceanic lithosphere. *Geol Soc Am Bull* 2011;123(3/4):387–411.
- [46] Shigley JE, Chapman J, Ellison RK. Discovery and mining of the argyle diamond deposit, Australia. *Gems Gemol* 2001;37(1):26–41.
- [47] Jaques AL, O'Neill HSC, Smith CB, Moon J, Chappell BW. Diamondiferous peridotite xenoliths from the Argyle (AK1) lamproite pipe, Western Australia. *Contrib Mineral Petrol* 1990;104(3):255–76.
- [48] Smit KV, Shirey SB, Wang W. Type Ib diamond formation and preservation in the West African lithospheric mantle: Re–Os age constraints from sulphide inclusions in Zimmi diamonds. *Precambrian Res* 2016;286:152–66.
- [49] Thomson AR, Kohn SC, Bulanova GP, Smith CB, Araujo D, Walter MJ. Trace element composition of silicate inclusions in sub-lithospheric diamonds from the Juina-5 kimberlite: evidence for diamond growth from slab melts. *Lithos* 2016;265:108–24.
- [50] Zedgenizov D, Reutsky V, Wiedenbeck M. The carbon and nitrogen isotope characteristics of Type Ib–IaA cuboid diamonds from alluvial placers in the Northeastern Siberian Platform. *Minerals (Basel)* 2017;7(10):1–9.
- [51] Leung I, Guo W, Friedman I, Gleason J. Natural occurrence of silicon carbide in a diamondiferous kimberlite from Fuxian. *Nature* 1990;346(6282):352–4.
- [52] Wyman DA, Ayer JA, Conceição RV, Sage RP. Mantle processes in an Archaean orogen: evidence from 2.67 Ga diamond-bearing lamprophyres and xenoliths. *Lithos* 2006;89(3–4):300–28.
- [53] Heaney PJ, Vicenzi EP, De S. Strange diamonds: the mysterious origins of carbonado and framesite. *Elements* 2005;1(2):85–9.
- [54] Feenstra R. Diamonds are becoming more important to drilling technology. *Oil Gas J* 1985;83(32):131–6.
- [55] Klug K. Core drillings with polycrystalline diamonds (PCD)—a new drilling technology without water and dust. *Key Eng Mater* 2003;250(16):253–6.
- [56] Stachel T, Harris JW. The origin of cratonic diamonds—constraints from mineral inclusions. *Ore Geol Rev* 2008;34(1):5–32.
- [57] Kaminsky F. Mineralogy of the lower mantle: a review of “super-deep” mineral inclusions in diamond. *Earth Sci Rev* 2012;110(1):127–47.
- [58] Stachel T, Brey GP, Harris JW. Inclusions in sublithospheric diamonds: glimpses of deep Earth. *Elements* 2005;1(2):73–8.
- [59] Boyd FR, Gurney JJ. Diamonds and the African lithosphere. *Science* 1986;232(4749):472–7.
- [60] Moore RO, Gurney JJ. Pyroxene solid solution in garnets included in diamond. *Nature* 1985;318(6046):553–5.
- [61] Stachel T. Diamonds from the asthenosphere and the transition zone. *Eur J Mineral* 2001;13(5):883–92.
- [62] Tappert R, Stachel T, Harris JW, Muehlenbachs K, Ludwig T, Brey GP. Diamonds from Jagersfontein (South Africa): messengers from the sublithospheric mantle. *Contrib Mineral Petrol* 2005;150(5):505–22.
- [63] Anzolini C, Angel RJ, Merlini M, Derzsi M, Tokár K, Milani S, et al. Depth of formation of CaSiO₃-walsstromite included in super-deep diamonds. *Lithos* 2016;265:138–47.
- [64] Liou JG, Ernst WG, Zhang RY, Tsujimori T, Jahn BM. Ultrahigh-pressure minerals and metamorphic terranes—the view from China. *J Asian Earth Sci* 2009;35(3):199–231.
- [65] Schertl H, Sobolev NV. The Kokchetav Massif, Kazakhstan: “type locality” of diamond-bearing UHP metamorphic rocks. *J Asian Earth Sci* 2013;63: 5–38.
- [66] Shutong X, Wen S, Yican L, Laili J, Shouyuan J, Okay AI, et al. Diamond from the Dabie Shan metamorphic rocks and its implication for tectonic setting. *Science* 1992;256(5053):80–2.
- [67] Dobrzhinetskaya LF, Eide EA, Larsen RB, Sturt BA, Trønnes RG, Smith DC, et al. Microdiamond in high-grade metamorphic rocks of the Western Gneiss region, Norway. *Geology* 1995;23(7):597.
- [68] Roermund HLMV, Carswell DA, Drury MR, Heijboer TC. Micro-diamonds in a megacrystic garnet-websterite pod from Bardane on the island of Fjortoft, western Norway: evidence for diamond formation in mantle rocks during deep continental subduction. *Geology* 2002;30(11):959–62.
- [69] Massonne HJ. A new occurrence of microdiamonds in quartz feldspathic rocks of the Saxonian Erzgebirge, Germany, and their metamorphic evolution. *Capetown: Redroof Publishing*; 1999.
- [70] Stöckhert B, Duyster J, Trepmann C, Massonne HJ. Microdiamond daughter crystals precipitated from supercritical CO₂ + silicate fluids included in garnet, Erzgebirge, Germany. *Geology* 2001;29(5):391–4.
- [71] Mposkos ED, Kostopoulos DK. Diamond, former coesite and supersilicic garnet in metasedimentary rocks from the Greek Rhodope: a new ultrahighpressure metamorphic province established. *Earth Planet Sci Lett* 2001;192(4):497–506.
- [72] Naemura K, Ikuta D, Kagi H, Odake S, Ueda T, Ohi S, et al. Diamond and other possible ultradeep evidence discovered in the orogenic spinel-garnet peridotite from the Moldanubian Zone of the Bohemian Massif, Czech Republic. *Ultrahigh Pressure Metamorphism* 2011;1(1):77–111.
- [73] Perraki M, Faryad SW. First finding of microdiamond, coesite and other UHP phases in felsic granulites in the Moldanubian Zone: implications for deep subduction and a revised geodynamic model for Variscan Orogeny in the Bohemian Massif. *Lithos* 2014;202:157–66.
- [74] Janák M, Froitzheim N, Yoshida K, Sasinková V, Nosko M, Kobayashi T, et al. Diamond in metasedimentary crustal rocks from Pohorje, Eastern Alps: a window to deep continental subduction. *J Metamorph Geol* 2015;33(5):495–512.
- [75] Shatsky VS, Pal'yanov YN, Sokol AG, Tomilenko AA, Sobolev NV. Diamond formation in UHP dolomite marbles and garnet-pyroxene rocks of the Kokchetav Massif, Northern Kazakhstan: natural and experimental evidence. *Int Geol Rev* 2005;47(10):999–1010.
- [76] Cartigny P, Corte KD, Shatsky VS, Ader M, Paepe PD, Sobolev NV, et al. The origin and formation of metamorphic microdiamonds from the Kokchetav Massif, Kazakhstan: a nitrogen and carbon isotopic study. *Chem Geol* 2001;176(1–4):265–81.
- [77] Verchovsky AB, Ott U, Begemann F. Implanted radiogenic and other noble gases in crustal diamonds from Northern Kazakhstan. *Earth Planet Sci Lett* 1993;120(3):87–102.
- [78] Sumino H, Dobrzhinetskaya LF, Burgess R, Kagi H. Deep-mantle-derived noble gases in metamorphic diamonds from the Kokchetav Massif, Kazakhstan. *Earth Planet Sci Lett* 2011;307(3):439–49.
- [79] Swart PK, Grady MM, Pillinger CT, Lewis RS, Anders E. Interstellar carbon in meteorites. *Science* 1983;220(4595):406–10.
- [80] Bernatowicz TJ, Cowsik R, Amari S, Lewis RS. Constraints on stellar grain formation from circumstellar graphite in the Murchison Meteorite. *Astrophys J* 1996;472(2):760–82.
- [81] McCoy TJ, Dickinson TL, Lofgren GE. Partial melting of the Indarch (EH4) meteorite: a textural, chemical, and phase relations view of melting and melt migration. *Meteorit Planet Sci* 1999;34(5):735–46.
- [82] Stroud RM, Chisholm MF, Heck PR, Alexander CMO, Nittler LR. Constraining the origin of meteoritic nanodiamond residues with single-atom sensitivity electron microscopy. In: *Proceedings of the Workshop on Formation of the First Solids in the Solar System*; 2011 Nov 7–9; Kauai, HI, USA; 2011. p. 9033.
- [83] Hough RM, Gilmour I, Pillinger CT, Arden JW, Gilkess KWR, Yuan J, et al. Diamond and silicon carbide in impact melt rock from the Ries impact crater. *Nature* 1995;378(6552):41–4.
- [84] Koeberl C, Masaitis VL, Shafranovsky GI, Gilmour I, Langenhorst F, Schrauder M. Diamonds from the Popigai impact structure, Russia. *Geology* 1997;25(11):967–70.
- [85] Hazen RM, Downs RT, Jones AP, Kah L. Carbon mineralogy and crystal chemistry. *Rev Mineral Geochem* 2013;75(1):7–46.
- [86] Lewis RS, Srinivasan B, Anders E. Host phase of a strange xenon component in Allende. *Science* 1975;190(4221):1251–62.
- [87] Russell SS, Arden JW, Pillinger CT. A carbon and nitrogen isotope study of diamond from primitive chondrites. *Meteorit Planet Sci* 1996;31(3):343–55.
- [88] Masaitis VL, Shafranovskii GI, Ezerskii VA, Reshetniak NB. Impact diamonds in ureilites and impactites. *Meteoritika* 1990;49:180–96.
- [89] Gurov EP, Gurova EP, Rakitskaya RB. Impact diamonds in the craters of the Ukrainian Shield. *Meteoritics* 1995;30(5):515–6.
- [90] Siebenschock M, Schmitt RT, Stoffler D. Impact diamonds in glass bombs from suevite of the Ries Crater, Germany: new observations. *Meteorit Planet Sci* 1998;33(4):145.
- [91] Goresy AE, Gillet P, Chen M, Künstler F, Graup G, Stähle V. In situ discovery of shock-induced graphite-diamond phase transition in gneisses from the Ries Crater, Germany. *Am Mineral* 2001;86(5–6):611–21.
- [92] Xu X, Yang J, Chen S, Fang Q, Bai W, Ba D. Unusual mantle mineral group from chromitite orebody Cr-11 in Luobusa ophiolite of Yarlung-Zangbo Suture Zone, Tibet. *J Earth Sci-China* 2009;20(2):284–302.
- [93] Xiong F, Yang J, Paul TR, Xu X, Ba D, Li Y, et al. Diamonds and other exotic minerals recovered from peridotites of the dangqiong ophiolite, Western Yarlung-Zangbo Suture Zone, Tibet. *Acta Geol Sin* 2016;90(2):425–39.
- [94] Tian Y, Yang J, Robinson PT, Xiong F, Yuan LI, Zhang Z, et al. Diamond discovered in high-Al chromitites of the sartoahy ophiolite, Xinjiang Province, China. *Acta Geol Sin* 2015;89(2):332–40. Chinese.
- [95] Huang Z, Yang J, Paul TR, Wang Y, Xiong F, Zhang Z, et al. The discovery of diamonds in chromitites of the Hegenshan ophiolite, Inner Mongolia, China. *Acta Geol Sin* 2015;89(2):341–50. Chinese.
- [96] Xiong F, Yang J, Robinson PT, Dilek Y, Milushi I, Xu X, et al. Diamonds discovered from high-Cr podiform chromitites of Bulqiza, Eastern Mirdita ophiolite, Albania. *Acta Geol Sin* 2017;91(2):455–68. Chinese.
- [97] Wu W, Yang J, Wirth R, Dilek Y, Lian D, Milushi I. Origin Of diamonds in Skenderbeu Massif, Mirdita ophiolite, Albania: implications from isotopes and inclusion compositions. In: *Proceedings of the Geological Society of America 2017 Annual Meeting*; 2017 Oct 22–25; Seattle, WA, USA; 2017.
- [98] Rollinson H, Adetunji J. Mantle podiform chromitites do not form beneath mid-ocean ridges: a case study from the Moho transition zone of the Oman ophiolite. *Lithos* 2013;177:314–27.
- [99] Pearce JA, Lippard SJ, Roberts S. Characteristics and tectonic significance of supra-subduction zone ophiolites. *Geol Soc Lond Spec Publ* 1984;16(1):77–94.
- [100] Dilek Y, Furnes H. Ophiolites and their origins. *Elements* 2014;10(2):93–100.
- [101] Zhou M, Robinson PT, Malpas J, Li Z. Podiform chromitites in the Luobusa ophiolite (southern Tibet): implications for melt-rock interaction and chromite segregation in the upper mantle. *J Petrol* 1996;37(1):3–21.
- [102] Kaiser W, Bond WL. Nitrogen, a major impurity in common type I diamond. *Phys Rev* 1959;115(4):857–63.
- [103] Xu X, Cartigny P, Yang J, Dilek Y, Xiong F, Guo G. Fourier transform infrared spectroscopy data and carbon isotope characteristics of the ophiolite-hosted diamonds from the Luobusa ophiolite, Tibet, and Ray-Iz ophiolite, Polar Urals. *Lithosphere* 2017;10(1):156–69.
- [104] Boyd SR, Pillinger CT, Milledge HJ, Mendelsohn MJ, Seal M. Fractionation of nitrogen isotopes in a synthetic diamond of mixed crystal habit. *Nature* 1988;331(6157):604–7.

- [105] Sunagawa I. Growth and morphology of diamond crystals under stable and metastable conditions. *J Cryst Growth* 1990;99(1-4):1156-61.
- [106] Lian D, Yang J, Wiedenbeck M, Dilek Y, Rocholl A, Wu W. Carbon and nitrogen isotope, and mineral inclusion studies on the diamonds from the Pozanti-Karsanti chromitite, Turkey. *Contrib Mineral Petrol* 2018;173(9):1-18.
- [107] Moe KS, Yang JS, Johnson P, Xu X, Wang W. Spectroscopic analysis of microdiamonds in ophiolitic chromitite and peridotite. *Lithosphere* 2017;10(1):133-41.
- [108] Harte B. Diamond formation in the deep mantle: the record of mineral inclusions and their distribution in relation to mantle dehydration zones. *Mineral Mag* 2010;74(2):189-215.
- [109] Mao HK, Chen LC, Hemley RJ, Jephcoat AP, Wu Y, Bassett WA. Stability and equation of state of CaSiO₃-perovskite to 134 GPa. *J Geophys Res Solid Earth* 1989;94(B12):17889-94.
- [110] Li L, Weidner DJ, Brodholt J, Alfè D, Price GD, Caracas R, et al. Elasticity of CaSiO₃ perovskite at high pressure and high temperature. *Phys Earth Planet Inter* 2006;155(3-4):249-59.
- [111] Komabayashi T, Hirose K, Sata N, Ohishi Y, Dubrovinsky LS. Phase transition in CaSiO₃ perovskite. *Earth Planet Sci Lett* 2007;260(3):564-9.
- [112] Deines P, Harris JW, Gurney JJ. Depth-related carbon isotope and nitrogen concentration variability in the mantle below the Orapa kimberlite, Botswana, Africa. *Geochim Cosmochim Acta* 1993;57(12):2781-96.
- [113] Deines P. The carbon isotopic composition of diamonds: relationship to diamond shape, color, occurrence and vapor composition. *Geochim Cosmochim Acta* 1980;44(7):943-61.
- [114] Kirkley MB, Gurney JJ, Otter ML, Hill SJ, Daniels LR. The application of C isotope measurements to the identification of the sources of C in diamonds: a review. *Appl Geochem* 1991;6(5):477-94.
- [115] Hogberg K, Stachel T, Stern RA. Carbon and nitrogen isotope systematics in diamond: different sensitivities to isotopic fractionation or a decoupled origin? *Lithos* 2016;265:16-30.
- [116] Trumbull RB, Yang J, Robinson PT, Di Pierro S, Vennemann T, Wiedenbeck M. The carbon isotope composition of natural SiC (moissanite) from the Earth's mantle: new discoveries from ophiolites. *Lithos* 2009;113(3):612-20.
- [117] Dobrzhinetskaya LF, Green HW. Experimental studies of mineralogical assemblages of metasedimentary rocks at Earth's mantle transition zone conditions. *J Metamorph Geol* 2007;25(2):83-96.
- [118] Wu Y, Xu M, Jin Z, Fei Y, Robinson PT. Experimental constraints on the formation of the Tibetan podiform chromitites. *Lithos* 2016;245(15):109-17.
- [119] Mathez EA, Fogel RA, Hutcheon ID, Marshintsev VK. Carbon isotopic composition and origin of SiC from kimberlites of Yakutia, Russia. *Geochim Cosmochim Acta* 1995;59(4):781-91.
- [120] Shiryayev AA, Gaillard F. Local redox buffering by carbon at low pressures and the formation of moissanite—natural SiC. *Eur J Mineral* 2014;26(1):53-9.
- [121] Golubkova A, Schmidt MW, Connolly JAD. Ultra-reducing conditions in average mantle peridotites and in podiform chromitites: a thermodynamic model for moissanite (SiC) formation. *Contrib Mineral Petrol* 2016;171(5):1-17.
- [122] Schmidt MW, Gao C, Golubkova A, Rohrbach A, Connolly JA. Natural moissanite (SiC)—a low temperature mineral formed from highly fractionated ultra-reducing COH-fluids. *Prog Earth Planet Sci* 2014;1(1):1-14.
- [123] Robinson PT, Trumbull RB, Schmitt A, Yang J, Li J, Zhou M, et al. The origin and significance of crustal minerals in ophiolitic chromitites and peridotites. *Gondwana Res* 2015;27(2):486-506.
- [124] Yamamoto S, Komiya T, Yamamoto H, Kaneko Y, Terabayashi M, Katayama I, et al. Recycled crustal zircons from podiform chromitites in the Luobusa ophiolite, southern Tibet. *Isl Arc* 2013;22(1):89-103.
- [125] Arai S. Conversion of low-pressure chromitites to ultrahigh-pressure chromitites by deep recycling: a good inference. *Earth Planet Sci Lett* 2013;379(1):81-7.
- [126] Zhou M, Robinson PT, Su B, Gao J, Li J, Yang J, et al. Compositions of chromite, associated minerals, and parental magmas of podiform chromite deposits: the role of slab contamination of asthenospheric melts in suprasubduction zone environments. *Gondwana Res* 2014;26(1):262-83.
- [127] McGowan NM, Griffin WL, González-Jiménez JM, Belousova E, Afonso JC, Shi R, et al. Tibetan chromitites: excavating the slab graveyard. *Geology* 2015;43(2):179-82.
- [128] Griffin WL, Afonso JC, Belousova EA, Gain SE, Gong X, González-Jiménez JM, et al. Mantle recycling: transition zone metamorphism of Tibetan ophiolitic peridotites and its tectonic implications. *J Petrol* 2016;57(4):1-30.
- [129] Xiong F, Yang J, Robinson PT, Xu X, Liu X, Li Y, et al. Origin of podiform chromitite, a new model based on the Luobusa ophiolite, Tibet. *Gondwana Res* 2015;27(2):525-42.
- [130] Ballhaus C, Fonseca ROC, Bragagni A. Reply to comment on ultra-high pressure and ultra-reduced minerals in ophiolites may form by lightning strikes by Griffin et al., no evidence for transition ophiolite, metamorphism in the Luobusa ophiolite. *Geochem Perspect Lett* 2018;7:3-4.
- [131] Griffin WL, Howell D, Gonzalez-Jimenez JM, Xiong Q, Reilly SYO. Comment on "Ultra-high pressure and ultra-reduced minerals in ophiolites may form by lightning strikes". *Geochem Perspect Lett* 2018;7:1-2.
- [132] Ballhaus C, Wirth R, Fonseca ROC, Blanchard H, Li WP. Ultra-high pressure and ultra-reduced minerals in ophiolites may form by lightning strikes. *Geochem Perspect Lett* 2017;5:42-6.
- [133] Yang JS, Trumbull R, Robinson PT, Xiong FH, Lian DY. Comment 2 on "Ultrahigh pressure and ultra-reduced minerals in ophiolites may form by lightning strikes". *Geochem Perspect Lett* 2018;8:6-7.
- [134] Bijwaard H, Spakman W, Engdahl ER. Closing the gap between regional and global travel time tomography. *J Geophys Res Solid Earth* 1998;103(B12):30055-78.
- [135] Zhao D. Global tomographic images of mantle plumes and subducting slabs: insight into deep Earth dynamics. *Phys Earth Planet* 2004;146(1):3-34.
- [136] Torsvik TH, Burke K, Steinberger B, Webb SJ, Ashwal LD. Diamonds sampled by plumes from the core-mantle boundary. *Nature* 2010;466(7304):352-5.
- [137] Burke K, Steinberger B, Torsvik TH, Smethurst MA. Plume generation zones at the margins of large low shear velocity provinces on the core-mantle boundary. *Earth Planet Sci Lett* 2008;265(1-2):49-60.
- [138] Hirose K, Takafuji N, Sata N, Ohishi Y. Phase transition and density of subducted MORB crust in the lower mantle. *Earth Planet Sci Lett* 2005;237(1-2):239-51.
- [139] Irifune T, Ringwood AE. Phase transformations in subducted oceanic crust and buoyancy relationships at depths of 600-800 km in the mantle. *Earth Planet Sci Lett* 1993;117(1-2):101-10.
- [140] Hirose K, Fei Y, Ma Y, Mao HK. The fate of subducted basaltic crust in the Earth's lower mantle. *Nature* 1999;397(6714):53-6.
- [141] Ono S, Ohishi Y, Isshiki M, Watanuki T. In situ X-ray observations of phase assemblages in peridotite and basalt compositions at lower mantle conditions: implications for density of subducted oceanic plate. *J Geophys Res Solid Earth* 2005;110(B2):1-11.
- [142] Hu Q, Kim DY, Yang W, Yang L, Meng Y, Zhang L, et al. FeO₂ and FeOOH under deep lower-mantle conditions and Earth's oxygen-hydrogen cycles. *Nature* 2016;534(7606):241-4.
- [143] Liu J, Hu Q, Young Kim D, Wu Z, Wang W, Xiao Y, et al. Hydrogen-bearing iron peroxide and the origin of ultralow-velocity zones. *Nature* 2017;551(7681):494-7.
- [144] Mao HK, Hu Q, Yang L, Liu J, Kim DY, Meng Y, et al. When water meets iron at Earth's core-mantle boundary. *Natl Sci Rev* 2017;4(6):1-9.
- [145] Reymer A, Schubert G. Phanerozoic addition rates to the continental crust and crustal growth. *Tectonics* 1984;3(1):63-77.
- [146] Wood BJ, Pawley A, Frost DR. Water and carbon in the Earth's mantle. *Philos Trans Mathematl Phys Eng Sci* 1996;1711(354):1495-511.
- [147] Craig H. The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochim Cosmochim Acta* 1953;3(2):53-92.
- [148] Javoy M, Pineau F, Iiyama I. Experimental determination of the isotopic fractionation between gaseous CO₂ and carbon dissolved in tholeiitic magma. *Contrib Mineral Petrol* 1978;67(1):35-9.
- [149] Murphy DT, Collerson KD, Kamber BS. Lamproites from Gausberg, Antarctica: possible transition zone melts of Archaean subducted sediments. *J Petrol* 2002;43(6):981-1001.
- [150] Kaminsky FV, Wirth R. Iron carbide inclusions in lower-mantle diamond from Juina, Brazil. *Can Mineral* 2011;49(2):555-72.
- [151] Tappert R, Stachel T, Harris JW, Muehlenbachs K, Ludwig T, Brey GP. Subducting oceanic crust: the source of deep diamonds. *Geology* 2005;33(7):565-8.
- [152] Cartigny P. Mantle-related carbonados? Geochemical insights from diamonds from the Dachine komatite (French Guiana). *Earth Planet Sci Lett* 2010;296(3):329-39.
- [153] Furnes H, Wit MD, Dilek Y. Four billion years of ophiolites reveal secular trends in oceanic crust formation. *Geosci Front* 2014;5(4):571-603.