

УДК 549.211:549.057

## ОБ ОБРАЗОВАНИИ МАЛОАЗОТНЫХ АЛМАЗОВ В СИСТЕМЕ Fe–C–S

© 2020 г. Е. И. Жимулев<sup>1,\*</sup>, Ю. В. Бабич<sup>1</sup>, З. А. Карпович<sup>1</sup>,  
А. И. Чепуров<sup>1</sup>, академик РАН Н. П. Похиленко<sup>1</sup>

Поступило 02.06.2020 г.

После доработки 29.06.2020 г.

Принято к публикации 29.06.2020 г.

Приводятся первые результаты по синтезу и росту кристаллов алмаза в системе Fe–C–S при 6 ГПа и 1450°C с исходным содержанием серы 1 мас. % по отношению к железу. Установлено, что полученные в результате экспериментов алмазы содержат в среднем около 30 ppm азота, что позволяет отнести их к малоазотному переходному типу от Ib к IIa. Сделано предположение, что в генезисе обедненных азотом алмазов природного происхождения существенную роль играет восстановительная обстановка, которая может формироваться такими химически активными элементами, как сера.

*Ключевые слова:* малоазотный алмаз, высокие давления и температуры, металл-сульфидный расплав

DOI: 10.31857/S2686739720090224

Обедненные азотом алмазы, в частности, типа IIa имеют достаточно небольшое распространение среди алмазов из кимберлитовых месторождений и обычно они составляют первые проценты от общего их количества [1, 2]. В то же время вопрос о генезисе таких алмазов к настоящему моменту остается открытым. Например, предложена гипотеза об их кристаллизации в N-деpleted субстрате [1]. Другое предположение связано с хорошей растворимостью и соответственно “удержанием” азота в расплаве железа, которое могло являться материнской ростовой средой алмаза [3]. Экспериментальные данные свидетельствуют, что растворимость азота в расплаве железа при высоких давлениях может на порядок превышать растворимость в силикатном расплаве [4]. Также Е.М. Смитом [5] и соавт. показано, что происхождение крупных алмазов типа IIa связано с большими глубинами – от 360 до 750 км, где средой кристаллизации алмаза являлся Fe–Ni–C–S расплав. При выращивании синтетических алмазов типа IIa и IIb методом HPHT применяют так называемые геттеры азота – Al, Ti, Zr, Hf [6]. Считается, что эти химические элементы связывают азот в нитриды, которые присутствуют в расплаве как короткоживущие кластеры, не проявляющиеся в виде самостоятельных фаз [7].

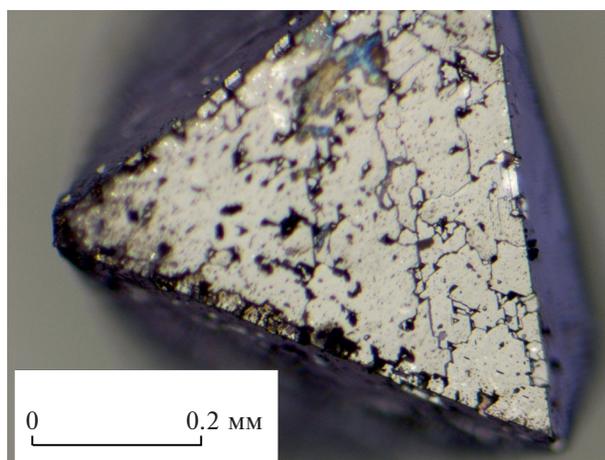
Имеющиеся данные по изучению роста алмаза в металл–серо–углеродных системах с содержанием серы ниже эвтектического (менее 36 мол. % FeS при 6 ГПа) [8], позволяют предполагать, что генезис части природных алмазов может быть связан с металл-сульфидными расплавами. В настоящей работе приводятся результаты дальнейших исследований кристаллизации малоазотных алмазов в системе Fe–C с введением в систему элементарной серы в количестве 1 мас. %.

Эксперименты по выращиванию алмазов проводили на аппарате высокого давления типа “разрезная сфера” [9]. В исследованиях использовали ячейку высокого давления (ЯВД) из смеси тугоплавких оксидов ZrO<sub>2</sub> и CaO. Ростовый объем в ЯВД представлял собой ампулу, состоящую из втулки (MgO) с верхней запирающей таблеткой-подложкой (ZrO<sub>2</sub> и CsCl) с затравочными кристаллами алмаза, экранированными платиной; металла-катализатора (Fe); слоя элементарной серы; источника углерода (графит марки МГ ОСЧ). Снизу втулки устанавливали таблетку из прессованной смеси порошков ZrO<sub>2</sub> и CsCl. Необходимо отметить, что присутствие азота в системе связано с наличием атмосферного азота как в адсорбированном состоянии, так и в поровом пространстве элементов ячейки высокого давления. *PT*-параметры роста алмазов составляли: 6.0 ± 0.2 ГПа, 1450 ± 25°C. Продолжительность экспериментов составляла 5 ч.

После экспериментов металл-сульфидный спек растворяли в смеси кислот HCl и HNO<sub>3</sub>, выделенные алмазы очищали в окислительной смеси (раствор K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

<sup>1</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева  
Сибирского отделения Российской академии наук,  
Новосибирск, Россия

\*E-mail: ezhimulev@igm.nsc.ru



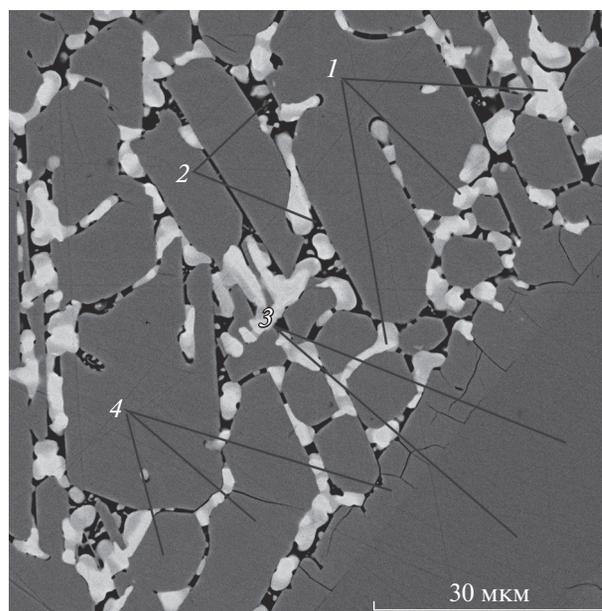
**Рис. 1.** Кристалл алмаза, выращенный в системе Fe–C–S при 6 ГПа и 1450°C (содержание серы 1 мас. % по отношению к Fe).

Кристаллы алмаза изучали оптически, для определения фазового состава металл-сульфидного спека, из его фрагментов был приготовлен аншлиф, для изучения на сканирующем электронном микроскопе оснащенного энергодисперсионным анализатором состава вещества (СЭМ) MIRA3 TESCAN во вторичных электронах в ЦКП ИГМ СО РАН. ИК-спектроскопическое исследование состава азотных дефектов в образцах проводили на ИК-Фурье спектрометре Bruker Vertex-70 с микроскопом Nupregion 2000. Спектры пропускания записывались с разрешением  $1\text{ см}^{-1}$  при диафрагме 100 мкм. При этом съемка образцов, представлявших собой октаэдры размером около 0.5 мм, проводилась через плоские параллельные октаэдрические грани сквозь весь кристалл. Анализ спектров производили с помощью специализированной программы обработки IR'nDi-Module [10].

В результате экспериментов были выращены бесцветные кристаллы алмаза размером до 0.7 мм. Кристаллы имеют форму октаэдра, уплощенного по оси третьего порядка (рис. 1). Микроскопически в объеме кристаллов фиксируются включения ростовой среды.

По СЭМ-данным анализа в аншлифе закаленного спека, ростовой среды алмаза, обнаружены следующие фазы: карбиды железа  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ , сульфид железа, соответствующий стехиометрическому FeS, и железоуглеродный сплав (рис. 2). Содержание железа в сплаве составляет 97.3 мас. % и по дефициту суммы содержание углерода составляет 2.7 мас. %.

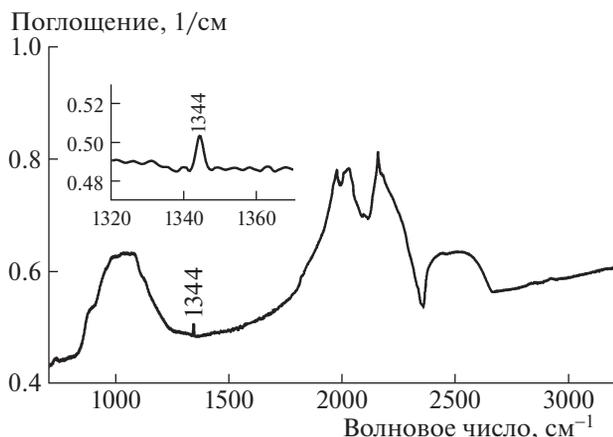
ИК-спектроскопическое исследование выращенных алмазов (рис. 3) показало наличие в однофоновной области широкого наложенного



**Рис. 2.** Микрофотография структур системы Fe–C–S, полученных в обратно-рассеянных электронах. 1 – железо-углеродный сплав, 2 – сульфид железа FeS, 3 – карбид железа  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ , 4 – карбид железа  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

горбообразного поглощения, связанного, вероятно, с включениями ростовой среды в объеме кристаллов. Характерные для основных азотных дефектов пики поглощения представлены только пиком  $1344\text{ см}^{-1}$ , который связан с одиночными замещающими углерод атомами азота в структуре алмаза (C-дефектами). Проведенные оценки концентрации одиночного азота в различных зонах кристаллов алмаза лежат в интервале 28–33 ppm, что указывает на равномерность его распределения в объеме. Концентрация и форма азота позволяют отнести данные алмазы к малоазотным и к типу Ib. Факт отсутствия агрегированного азота, кинетика образования которого известна [11], согласуется с относительно короткой продолжительностью эксперимента и умеренными температурами роста кристаллов алмаза.

Применяемые в качестве геттеров азота химические элементы создают восстановительную обстановку в ростовой системе. Присутствие титана (Ti) позволяет создать среду, в которой фугитивность кислорода ( $f\text{O}_2$ ) на несколько порядков ниже, чем при буферном равновесии Fe–FeO [12]. Уменьшение фугитивности кислорода приводит к изменению состава флюида, присутствующего в ростовом объеме. На фугитивность кислорода в системе могут влиять и другие химически активные химические элементы, в данном случае сера. Ранее в работе [13] приведены данные о кристаллизации алмаза с низким содержанием азота (менее 10 ppm) при добавлении в систему Fe–C эле-



**Рис. 3.** ИК-спектр поглощения алмаза, выращенного в системе Fe–C–S. Спектр характеризуется присутствием горбообразного поглощения в области 850–1300 см<sup>-1</sup> (вследствие большого количества включений ростовой среды в кристалле), а также пика 1344 см<sup>-1</sup> малой интенсивности, связанного с изоморфной примесью одиночного азота (28–33 ppm).

ментарной серы в количестве 5 мас. % (по отношению к железу). Следует отметить, что в опытах при отсутствии геттеров азота, в том числе и серы, образуются обычные азотсодержащие алмазы типа Ib с содержанием азота на уровне 100–200 ppm [12]. Установлено, что введение серы в систему Fe–C приводит к увеличению количества азотсодержащих углеводородов [14, 15]. Поэтому можно предположить следующий механизм образования малоазотных алмазов: химически активные элементы снижают фугитивность кислорода в ростовой системе, в результате становятся устойчивыми углеводороды, в том числе и тяжелые азотсодержащие. Имеющийся в ростовом объеме свободный азот в значительной степени связывается образующимися азотсодержащими углеводородами и не входит в структуру растущих кристаллов алмаза. Вероятно, сера оказывает каталитическое воздействие на формирование азотсодержащих углеводородов, и ростовая среда обедняется молекулярным азотом, который может входить в структуру алмаза.

Таким образом, можно сделать важный вывод, что в генезисе обедненных азотом алмазов природного происхождения существенную роль играют каталитическое воздействие серы и снижение  $fO_2$  на образование азотсодержащих углеводородов, которые связывают азот в неактивные комплексы. Подобные условия могут формироваться химически активными элементами, такими как сера, учитывая широкое распространение включений сульфидов в природных алмазах.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИГМ СО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moore A.E. Type II Diamonds: Flamboyant Megacrysts? // *South Afr. J. Geol.* 2009. V. 112. P. 23–38.
2. Bowen D.C., Ferraris R.D., Palmer C.E., Ward J.D. On the Unusual Characteristics of the Diamonds from Letseng-la-Terae Kimberlites, Lesotho // *Lithos.* 2009. V. 112S. P. 767–774.
3. Smith E.M., Kopylova M.G. Implications of Metallic Iron for Diamonds and Nitrogen in the Sublithospheric Mantle // *Can. J. Earth Sci.* 2014. V. 51. P. 510–516.
4. Roskosz M., Bouhifd M.A., Jephcoat A.P., et al. Nitrogen Solubility in Molten Metal and Silicate at High Pressure and Temperature // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 2013. V. 121. P. 15–28.
5. Smith E.M., Shirey S.B., Nestola F., et al. Large Gem Diamonds from Metallic Liquid in Earth's Deep Mantle // *Science.* 2016. V. 354. P. 1403–1405.
6. Strong H.M., Wentorf R.H. Growth of Large, High-quality Diamond Crystals at General Electric // *Am. J. Phys.* 1991. V. 59. № 11. P. 1005–1008.
7. Burns R.C., Hansen J.O., Spits R.A., et al. Growth of High Purity Large Synthetic Diamond Crystals // *Diamond relat. mater.* 1999. V. 8. P. 1433–1437.
8. Жимулев Е.И., Ченуров А.И., Соболев Н.В. Генезис алмаза в металл-углеродном и металл-серо-углеродном расплавах (по экспериментальным данным) // *ДАН.* 2018. Т. 483. № 3. С. 316–318.
9. Федоров И.И., Ченуров А.И., Сонин В.М. и др. Экспериментальное и термодинамическое изучение кристаллизации алмаза и силикатов в металл-силикатно-углеродной системе // *Геохимия.* 2008. № 4. С. 376–386.
10. Бабич Ю.В., Бабич И.Ю. Пакетная обработка ИК-спектров алмаза для решения минералого-геохимических задач // *Геохимия.* 2012. № 8. С. 794–800.
11. Taylor W.R., Canil D., Milledge H.J. Kinetics of Ib to IaA Nitrogen Aggregation in Diamond // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1996. V. 60. № 23. P. 4725–4733.
12. Ченуров А.И., Жимулев Е.И., Елисеев А.П. и др. О генезисе малоазотных алмазов // *Геохимия.* 2009. № 5. С. 551–555.
13. Жимулев Е.И., Шеин М.А., Похиленко Н.П. Кристаллизация алмаза в системе Fe–S–C // *ДАН.* 2013. Т. 451. № 1. С. 73–75.
14. Жимулев Е.И., Сонин В.М., Бульбак Т.А. и др. Летучие соединения серы в системе Fe–C–S при 5.3 ГПа и 1300°C // *ДАН.* 2015. Т. 462. № 3. С. 340–345.
15. Томиленко А.А., Жимулев Е.И., Бульбак Т.А. и др. Особенности состава летучих компонентов в синтетических алмазах, выращенных в системе Fe–S–C (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии) // *ДАН.* 2018. Т. 482. № 2. С. 204–208.

**ON THE LOW-NITROGEN DIAMONDS GROWTH IN THE Fe-C-S SYSTEM**

**E. I. Zhimulev<sup>a,#</sup>, Y. V. Babich<sup>a</sup>, Z. A. Karpovich<sup>a</sup>,  
A. I. Chepurov<sup>a</sup>, and Academician of the RAS N. P. Pokhilenko<sup>a</sup>**

*<sup>a</sup> Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
Novosibirsk, Russian Federation*

*<sup>#</sup> E-mail: ezhimulev@igm.nsc.ru*

The first results on diamond growth in the Fe—C—S system with sulfur content of 1 wt.% (relative to iron) at 6 GPa and 1450°C are presented. The obtained diamonds contain on average of about 30 ppm of nitrogen and belong to the low-nitrogen transition diamond group Ib-IIa. It has been suggested that reduced conditions, which may be formed by certain active elements, such as sulfur, may play an important role in the formation of natural diamonds with a low nitrogen content.

*Keywords:* low-nitrogen diamond, high pressure and temperature, metal-sulfide melt