



УДК 549.057 (549.211)
DOI <https://doi.org/10.26516/2073-3402.2020.34.67>

Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования в системе Fe-C-S при высоких *P-T*-параметрах

З. А. Карпович, Е. И. Жимулев

*Институт геологии и минералогии СО РАН им. В. С. Соболева,
г. Новосибирск, Россия*

Аннотация. Ключевым вопросом в генезисе алмаза является установление состава первичного маточного расплава, где зарождался и рос алмаз. О среде кристаллизации алмазов можно судить по захваченным при росте алмаза минеральным включениям. Именно опираясь на данные о включениях сульфидов в природных алмазах, сформулирована гипотеза, предлагающая в роли среды кристаллизации металл-сульфидный расплав. Настоящее исследование посвящено изучению модельной ростовой среды алмаза в системе Fe-C-S с содержанием серы 3 мас. % по отношению к железу. Эксперименты продолжительностью 0,5 ч при давлении 6 ГПа и температуре 1450 °С были проведены на аппарате высокого давления типа «разрезная сфера». В результате эксперимента исходный графит полностью перешел в алмаз. При анализе состава ростовой среды (металл-сульфидного спека) были зафиксированы следующие фазы: твердый раствор углерода в железе, сульфид железа, карбид железа. Сульфид железа представлен пирротинном. Таким образом, фазы, установленные в твердых продуктах опытов, аналогичны фазам, выделенным из включений природных алмазов. Предложенные в данном исследовании новые методические приемы позволяют совершенствовать не только технологию синтеза и роста алмаза, но и методологию проведения высокобарических и высокотемпературных экспериментов в целом.

Ключевые слова: синтез алмаза, сульфид железа, высокие давления и температуры, эксперимент.

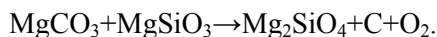
Для цитирования: Карпович З. А., Жимулев Е. И. Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования в системе Fe-C-S при высоких *P-T*-параметрах // Известия Иркутского государственного университета. Серия Науки о Земле. 2020. Т. 34. С. 67–81. <https://doi.org/10.26516/2073-3402.2020.34.67>

Введение

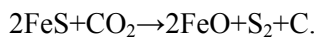
Проблема образования алмаза, несмотря на огромное количество накопленной информации, окончательно не решена. В настоящее время наиболее устоявшейся гипотезой является образование алмаза в результате метасоматоза [Haggerty, 1999; Stachel, Brey, Harris, 2005; Metasomatic diamond growth ... , 2009; Diamonds and the Geology, 2013]. Согласно этой теории источником углерода являлись флюиды состава C-H-O-N-S. Остаются вопросы относительно среды кристаллизации алмазов, о которой можно судить по захваченным при росте алмаза минеральным включениям. Именно по наличию отдельных минералов и их парагенезисов в виде включений в

алмазе выделены перидотитовый (P-тип) и эклогитовый (E-тип) типы алмазов [Соболев, 1974; 1983; Meyer, 1987; Harris, 1992]. Между этими двумя основными парагенезисами выделяют алмазы пироксенитовой и вебстеритовой ассоциаций, имеющие меньшую распространенность. Одними из наиболее распространенных включений в алмазах из кимберлитовых трубок являются сульфиды [Sharp, 1966; Соболев, 1974; Буланова, Специус, Лескова, 1990; Trace elements in sulfide ... , 1996; Re-Os isotopic composition ... , 2010; Multiple growth events ... , 2013]. Помимо кристаллов алмазов, включения сульфидов обнаружены во всех ксено- и фенокристах минералов кимберлитовых пород: оливине, гранате, ильмените и цирконе [Буланова, Специус, Лескова, 1990]. Представлены они и в алмазоносных ксенолитах перидотитов и эклогитов из алмазоносных трубок, однако их количество в алмазах все же выше по сравнению с ксенолитами [Соболев, 1983].

Наличие большого количества включений сульфидов в алмазах свидетельствует об участии сульфидного расплава в процессах природного алмазообразования в мантии Земли. Между тем однозначной гипотезы, объясняющей роль сульфидов в генезисе алмазов, пока не сформулировано. В гипотезе метасоматического образования алмаза сульфидам отводят второстепенные роли: так, например, считается [Gunn, Luth, 2006], что сульфидный расплав растворяет в себе избыточный кислород, образующийся в продуктах реакции:



С другой стороны, по мнению [Reducing role of sulfides ... , 2007], сульфиды восстанавливают карбонатный компонент до образования свободного углерода:



Недавно опубликованная модель Е. М. Смита [Large gem diamonds ... , 2016] предполагает прямое участие металл-сульфидного расплава в генезисе алмаза в переходной зоне мантии. Было установлено, что крупные алмазы, такие как Куллинан (3106 карат), Кох-и-Нур и др., образовывались на больших глубинах порядка 360–750 км. Включения в этих алмазах представлены, наряду с силикатными минералами, железоникелевым сплавом, железоникелевым карбидом и сульфидом (пирротином). В соответствии с предложенной моделью алмазы II типа по физической классификации кристаллизовались в переходной зоне мантии в карманах с расплавом Fe-Ni-S-C [Large gem diamonds ... , 2016].

Экспериментальные исследования по синтезу алмаза в сульфидном расплаве показали, что необходимы более высокие *P-T*-параметры [Wentorf, 1974; Образование алмаза в системе ... , 1994; Шушканова, Литвин, 2008], чем температуры и давления, определенные по сингенетичным минералам, спутникам алмаза [Boyd, Finnerty, 1980; Stachel and Harris, 1997; Diamond through Time ... , 2010]. Экспериментально получить и исследовать алмазы при *P-T*-параметрах, соответствующих природным, удалось в системах ме-

талл-сера-углерод с доэвтектическим содержанием серы [Чепуров, 1988; Образование алмаза в системе ... , 1994; Diamond Crystallization in ... , 2012; Zhimulev, Shein, Pokhilenko, 2013; Low-Nitrogen Diamond ... , 2020]. Настоящее исследование посвящено изучению модельной ростовой среды алмаза в системе Fe-C-S с содержанием серы 3 мас. % по отношению к железу.

Методика исследования

Эксперименты проводили на аппарате высокого давления типа «разрезная сфера», методика подготовки и проведения экспериментов детально рассмотрена в работах А. И. Чепурова с соавторами [Чепуров, Федоров, Соин, 1997; 1998]. В исследовании использовали ячейку высокого давления (ЯВД), изготовленную из смеси тугоплавких оксидов ZrO_2 и CaO . ЯВД состоит из контейнера, имеющего форму призмы высотой 23 мм, шириной 20,5 мм с усеченными ребрами (рис. 1). В контейнере параллельно оси четвертого порядка располагается цилиндрическая полость, в которой размещается нагревательная система, состоящая из цилиндрического тонкостенного графитового нагревателя, графитовых крышек, устанавливаемых по торцам нагревателя, Мо-дисков, Мо-токовводов. Реакционный объем находится внутри графитового нагревателя и представляет собой ампулу, состоящую из втулки (MgO) с верхней запирающей таблеткой (ZrO_2 и CaO), источника углерода (графит марки МГ ОСЧ), металла-катализатора (железо – карбонильное). Снизу втулка запирается подложкой (ZrO_2 и CaO) с установленным в нее кристаллом алмаза, экранированным платиной (см. рис. 1) [Diamond Crystallization in ... , 2012]. Для размещения порошка элементарной серы использовали следующие два варианта. Первый вариант предполагал размещение серы между слоями металла-катализатора (в нашем случае железа) и источника углерода – графита. Данная схема сборки ЯВД ранее описана в работах [Diamond Crystallization in ... , 2012; Zhimulev, Shein, Pokhilenko, 2013]. Вместе с тем специфика сборки ЯВД требует снижения пористости применяемых деталей реакционного объема. Нами был предложен второй вариант размещения серы, представляющий собой более рациональный способ заполнения внутреннего объема, основанный на следующих факторах: способности графита адсорбировать некоторое количество других веществ и низкой температуре плавления элементарной серы около 113 °С [Тонков, 1979], которая легко достигается в лабораторных условиях.

Были проведены исследования и определено количество серы, которое может поглотить модельный источник углерода. На предварительно взвешенный источник углерода (таблетка графита марки МГ ОСЧ) помещали навеску серы (ОСЧ), затем данные образцы нагревали до плавления серы. После охлаждения образца избыточную серу счищали, а источник углерода снова взвешивали. В результате было установлено, что модельные источники углерода, применяемые в ЯВД, могут поглощать до 14 % серы от своей исходной массы (табл. 1).

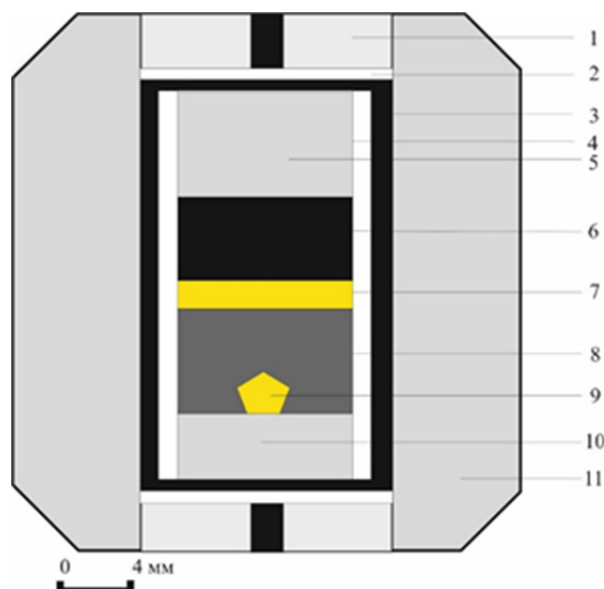


Рис. 1. Схема сборки ячейки высокого давления (ЯВД) для роста алмаза.

- 1 – торцевая таблетка с молибденовым токовводом; 2 – молибденовый диск; 3 – графитовый трубчатый нагреватель с графитовыми крышками; 4 – втулка из оксида магния; 5 – верхняя запирающая таблетка; 6 – источник углерода; 7 – элементарная сера (в варианте с пропиткой источника углерода серой данный слой отсутствует); 8 – металл-катализатор; 9 – растущий кристалл алмаза; 10 – подложка с затравкой алмаза; 11 – контейнер из оксида циркония

Таблица 1

Изменение массы модельного источника углерода при пропитке расплавом элементарной серы

Номер образца	Исходная масса источника углерода, г	Масса источника углерода после пропитки серой, г	Масса серы, поглощенной источником углерода	
			г	%
1	1,04	1,20	0,16	15,3
2	1,04	1,19	0,15	14,4
3	0,80	0,91	0,11	13,7
4	0,79	0,90	0,11	13,9
5	0,58	0,66	0,08	13,8
6	0,58	0,66	0,08	13,8

Эксперименты проводили в системе Fe-C-S при давлении 6 ГПа и температуре 1450 °С. Добавка серы составляла 3 wt. % от массы железа. Точность измерения давления в опытах составляла $\pm 0,2$ ГПа, а температуры ± 25 °С. Охлаждение образцов осуществляли закалкой – отключением электротока на нагревателе без снятия давления. Время закалки 2–3 с. Давление определяли по калибровочной кривой, построенной при комнатной температуре по фазовым переходам в реперных веществах PbSe и Bi. Температуру оценивали по калибровочной кривой, выражающей зависимость мощности тока на нагревателе от показаний PtRh 30/6 термомпары. Продолжитель-

ность экспериментов составляла 0,5 ч. Поскольку в целях данного исследования получения перекристаллизованных монокристаллов алмаза не значилось, то и продолжительность экспериментов была относительно небольшая – необходимая для полного синтеза алмаза, но недостаточная для получения сколько-нибудь значимого нароста алмаза на затравочном кристалле. С другой стороны, в целях соблюдения единообразия с ранее применяемыми ростовыми схемами в данной сборке мы сохранили платиновые экраны и затравочные кристаллы алмаза.

После эксперимента полученный образец был исследован оптически на микроскопе МБС-10, затем алмазной дисковой пилой спек металла-катализатора отделяли от сливного образца синтетических кристаллов алмаза.

Из спекса металла-катализатора для определения фазового состава приготовлен аншлиф в целях изучения на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) MIRA3 TESCAN во вторичных электронах в ЦКП ИГМ СО РАН. Для исследования использовался образец с напылением углерода на исследуемую поверхность. Образец с синтетическими кристаллами алмаза очищали от металла-катализатора в смеси кислот HCl и HNO₃.

Результаты и обсуждение

Для изучения фазового состава в системе Fe-C-S (S 3 мас. % от массы железа) было проведено два эксперимента, различавшихся способом размещения элементарной серы в реакционном объеме. В первом эксперименте № 6-8-19 источник углерода – графит был пропитан расплавом серы, в опыте № 6-9-19 сера была помещена в качестве порошка между другими деталями ЯВД (см. рис. 1). В обоих экспериментах были достигнуты параметры синтеза алмаза – исходный графит полностью перешел в алмаз. Новообразованный синтезный алмаз представляет собой поликристаллический мелко-раскристаллизованный агрегат (рис. 2). Как в случае с пропиткой источника углерода (графита) расплавом серы, так и при внесении серы в реакционный объем в виде порошка морфология поликристаллического мелко-раскристаллизованного агрегата синтетического алмаза идентична.

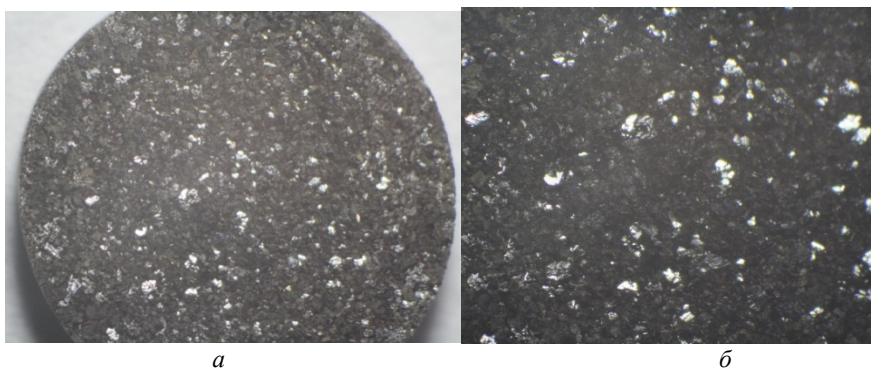


Рис. 2. Поликристаллический мелко-раскристаллизованный агрегат синтетического алмаза (а – ув. $\times 10$; б – ув. $\times 40$). Опыт № 6-8-19 с пропиткой источника углерода серой

Необходимо отметить, что использование в качестве источника углерода графита – общепринятая методика как при выращивании кристаллов синтетического алмаза методом НРНТ [Strong, Wentorf, 1991], так и при моделировании природных процессов роста алмаза [Diamond Crystallization in ... , 2012]. В то время как источником углерода для природных алмазов могут являться флюиды состава C-H-O-N-S [Diamonds and the Geology, 2013]. С другой стороны, экспериментально показано, что при взаимодействии карбоната кальция (CaCO_3) с железом (Fe) в закрытой системе при высоких P - T -параметрах выделяется твердый углерод в виде графита [On the formation of element ... , 2011].

В обоих экспериментах при анализе состава ростовой среды (металл-сульфидного спека) были зафиксированы следующие фазы: твердый раствор углерода в железе, сульфид железа, карбид железа (рис. 3, 4; табл. 2, 3). Карбид железа является вторичной фазой, образующейся при завершении опыта и снижении температуры, именно поэтому он пересекает первичные фазы – сульфид и твердый раствор углерода в железе. Обращает на себя внимание фактор неоднородности твердого раствора углерода в железе с выделениями светлых и темных участков. Светлые обогащены платиной (платина с платиновых экранов затравок), а более темные обогащены углеродом. Сульфид железа представлен пирротином.

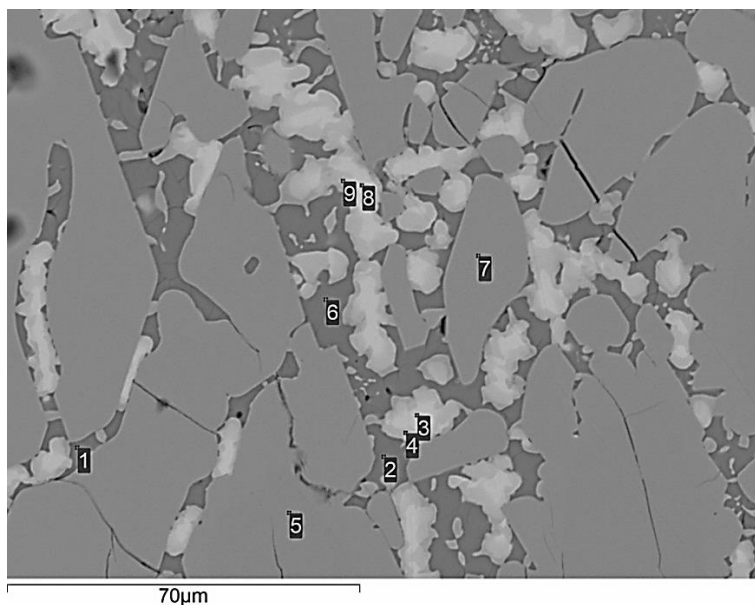


Рис. 3. Микрофотография спека, полученного в системе Fe-C-S, (содержание серы 3 мас. % по отношению к железу). Опыт № 6-8-19, источник углерода пропитан расплавом серы. 1, 2, 6 – пирротин; 5, 7 – карбид железа; 3, 4, 8, 9 – твердый раствор углерода в железе

Таблица 2

Состав фаз в эксперименте № 6-8-19 (мас. %)

Номер измерения	Fe	S	Pt	Сумма
1	65,66	35,30	–	100,96
2	64,20	37,38	–	101,58
3	84,50	–	15,92	100,42
4	90,99	–	8,71	99,7
5	90,51	–	–	90,51
6	63,17	37,15	–	100,32
7	92,81	–	–	92,81
8	85,33	–	14,42	99,75
9	91,25	–	8,17	99,42

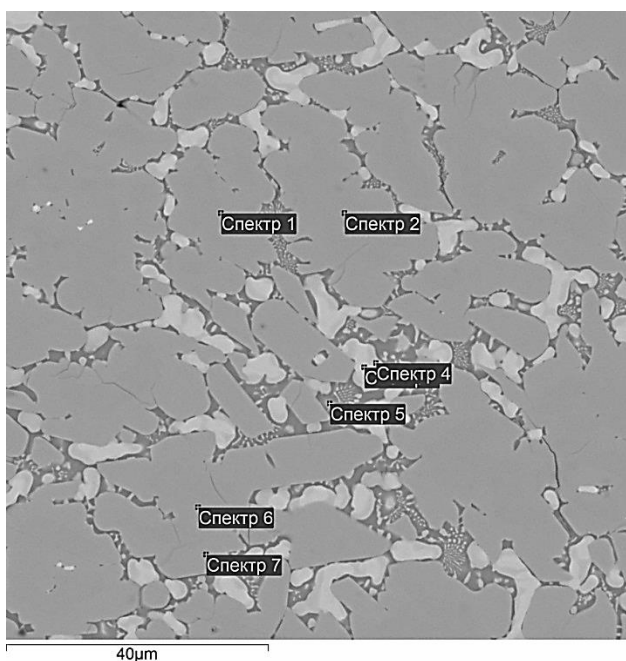


Рис. 4. Микрофотография спека, полученного в системе Fe-C-S, (содержание серы 3 мас. % по отношению к железу). Опыт № 6-9-19, сера вводится в реакционный объем в виде порошка. 1, 2, 6, 7 – карбид железа; 3, 4 – твердый раствор углерода в железе; 5 – сульфид железа

Таблица 3

Состав фаз в эксперименте № 6-9-19 (мас. %)

Номер измерения	Fe	S	Pt	Сумма
1	89,02	–	–	89,02
2	90,09	–	–	90,09
3	88,95	–	9,39	98,34
4	91,6	3,26	2,77	97,63
5	81,29	18,97	2,05	102,31
6	89,59	–	–	89,59
7	91,30	–	–	91,30

Согласно современным космохимическим моделям сера, как и углерод, является одним из значимых компонентов ядра Земли, Марса, Меркурия и некоторых других малых планет [Corgne, Wood, Fei, 2008; Chen, Li, Hauck, 2008; Sound velocity measurements ... , 2013]. Поэтому не удивительно, что исследованию системы Fe-C-S посвящено огромное количество работ. В контексте данного исследования в сферу попадают алмазгенерирующие свойства рассматриваемой системы. Синтез и рост алмазов в металл-углеродных расплавах при высоких P - T -параметрах связан с каталитическими свойствами переходных металлов (Mn, Fe, Ni, Co). Введение в металл-углеродную систему серы при атмосферном давлении снижает растворимость углерода [Tsymbolov, Tsemekhman, 2001] (рис. 5).

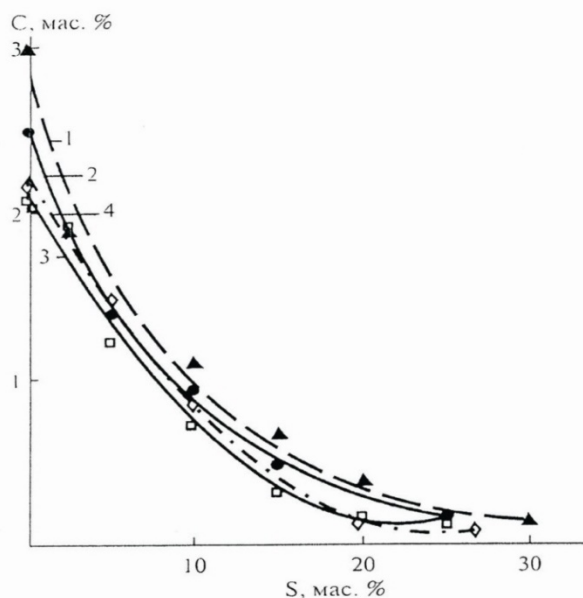


Рис. 5. Снижение растворимости углерода (C) при увеличении содержания серы (S) в расплаве при 1673 К. Соотношение Fe и Ni: 1 – 50:50; 2 – 40:60; 3 – 10:90; 4 – 0:100 [Tsymbolov, Tsemekhman, 2001]

При высоких P - T -параметрах тенденция уменьшения растворимости углерода при увеличении серы в системе сохраняется [Siderophile element partitioning ... , 2013; Tsuno, Dasgupta, 2015], что снижает ее алмазгенерирующие свойства, вследствие чего для синтеза алмаза в таких системах требуется повышение P - T -параметров. Но введение серы в системы Fe-C, Fe-Ni-C понижает температуру плавления [High-pressure melting ... , 2009; Tsuno, Dasgupta, 2015]. Таким образом, сера при введении в металл-углеродную систему, с одной стороны, в силу конкуренции серы с углеродом снижает алмазгенерирующие свойства расплава, но с другой – благотворно влияет на алмазообразование, снижая параметры, в частности температуру плавления, в системе.

Представленные Е. М. Смитом с соавторами в [Large gem diamonds ... , 2016] данные свидетельствуют, что алмазы кристаллизовались в переходной зоне мантии на больших глубинах порядка 600 км в Fe-Ni-S-C-расплаве. Результаты данного исследования, согласуясь с нашими более ранними работами [Diamond Crystallization in ... , 2012; Zhimulev, Shein, Pokhilenko, 2013], показывают возможность синтеза алмаза при более низких P - T -параметрах, соответствующих параметрам образования алмазов из кимберлитов [Boyd, Finnerty, 1980; Stachel and Harris, 1997; Diamond through Time ... , 2010], таким образом, P - T -параметры наших экспериментов являются близкими параметрам образования природных алмазов.

Еще одним интересным аспектом данного исследования является введение элементарной серы в исследуемую систему, тогда как обычно в экспериментах при высоких P - T -параметрах исходным носителем серы является сульфид (сульфид железа [High-pressure melting ... , 2009]). Элементарная сера – очень активный химический элемент, способный воздействовать на флюидную составляющую ростовой системы. В более ранних работах [Volatile Compounds of Sulfur... , 2015; Peculiarities of the Composition ... , 2018] сообщалось, что флюидная фаза в системе расплав железа-C-S при введении первых процентов элементарной серы (по отношению к железу) имеет сложный состав, характеризующийся наличием как неорганических компонентов (CO_2 , H_2O , N_2 , SO_2 , CS_2 , COS), так и органических соединений, включая ТУВ с их кислородсодержащими аналогами. При этом в твердых продуктах опытов были определены фазы, соответствующие фазам, выделенным из включений природных алмазов, в том числе – сульфид железа [Merwinite in diamond from ... , 2014].

Заключение

В представленном исследовании был апробирован новый метод размещения серы в реакционном объеме – пропитка источника углерода (графита) расплавом серы. Подобная методика позволяет повысить плотность ЯВД, что является важным условием для проведения экспериментов при высоких P - T -параметрах. Полученные результаты идентичны как при пропитке источника углерода расплавом серы, так и при внесении элементарной серы в реакционный объем в виде порошка: синтетический алмаз в обоих случаях представляет собой поликристаллический мелкокристаллизованный агрегат, сопутствующие новообразованные фазы (твердый раствор углерода в железе, сульфид железа, карбид железа) также наблюдаются в обоих опытах.

Предложенные новые методические решения позволяют совершенствовать технологию проведения высокobarических и высокотемпературных экспериментов в целом.

Полученные результаты полностью соответствуют результатам, представленным в ранее опубликованных экспериментальных работах, в которых использовали в качестве источника серы как сульфид [High-pressure melting ... , 2009], так и элементарную серу [Zhimulev, Shein, Pokhilenko,

2013]. Реализован синтез алмаза в системе Fe-C 3 мас. % серы по отношению к железу при сохранении *P-T*-параметров металл-углеродной системы. Сопутствующие твердые фазы, такие как твердый раствор углерода в железе, сульфид железа, карбид железа, соответствуют наблюдаемым в природных объектах.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИГМ СО РАН.

Список литературы

Буланова Г. П., Спеццус З. В., Лескова Н. В. Сульфиды в алмазах и ксенолитах из кимберлитовых трубок Якутии. Новосибирск : Наука, 1990. 120 с.

Образование алмаза в системе (Fe,Ni)-S-C-H при высоких *PT*-параметрах / А. И. Чепуров, И. И. Федоров, В. М. Сонин, Н. В. Соболев // Доклады Академии наук. 1994. Т. 336, № 2. С. 238–240.

Соболев Н. В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск : Наука, 1974. 264 с.

Соболев Н. В. Парагенезисы алмаза и проблема глубинного минералообразования // Записки ВМО. 1983. Ч. СХІІ. Т. 4. С. 389–397.

Тонков Е. Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М. : Наука, 1979. 192 с.

Чепуров А. И. О роли сульфидного расплава в процессе природного алмазообразования // Геология и геофизика. 1988. № 8. С. 119–124.

Чепуров А. И., Федоров И. И., Сонин В. М. Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования. Новосибирск : СО РАН, 1997. 196 с.

Чепуров А. И., Федоров И. И., Сонин В. М. Экспериментальные исследования образования алмаза при высоких *PT*-параметрах // Геология и геофизика. 1998. Т. 39, № 2. С. 234–244.

Шушканова А. В., Литвин Ю. А. Особенности образования алмаза в сульфидных пирротин-углеродных расплавах по данным экспериментов при 6.0-7.1 ГПа: приложение к природным условиям // Геохимия. 2008. № 1. С. 37–47.

Boyd F. R., Finnerty A. A. Conditions of Origin of Natural Diamonds of Peridotite Affinity // J. Geophys. Res. 1980. Vol. 85. P. 6911–6918.

Chen B., Li J., Hauck II S. A. Non-ideal liquidus curve in the Fe-S system and Mercury's snowing core // Geophys. res. lett. 2008. Vol. 35. L07201. <https://doi.org/10.1029/2008GL033311>

Corgne A., Wood B. J., Fei Y. C- and S-rich molten alloy immiscibility and core formation of planetesimals // Geochimica et Cosmochimica Acta . 2008. Vol.72. P. 2409–2416. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.03.001>

Diamond Crystallization in the Fe-Co-S-C and Fe-Ni-S-C Systems and the Role of Sulfide-Metal Melts in the Genesis of Diamond / E. I. Zhimulev, A. I. Chepurov, E. F. Sinyakova, V. M. Sonin, A. A. Chepurov, and N. P. Pokhilenko // Geochemistry International. 2012. Vol. 50, N 3. P. 205–216. <https://doi.org/10.1134/S0016702912030111>

Diamonds and the Geology of Mantle Carbon / S. B. Shirey, P. Cartigny, D. J. Frost, S. Keshav, F. N. P. Nimis, D. G. Pearson, N. V., M. J. Walter // Revie. Mineral. Geochem. 2013. Vol. 75. P. 355–421. <https://doi.org/10.2138/rmg.2013.75.12>

Diamond through Time / J. J. Gurney, H. H. Helmstaedt, S. H. Richardson, S. B. Shirey // Soc. of Econ. Geol., inc. Economic Geology. 2010. Vol. 105. P.689-712. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.105.3.689>

Gunn S. C., Luth R. W. Carbonate reduction by Fe-S-O melts at high pressure and high temperature // Amer. Mineral. 2006. Vol. 91. P. 1110–1116. <https://doi.org/10.2138/am.2006>

Haggerty S.E. . A diamond trilogy: superplumes, supercontinents and supernovae // *Science*. 1999. Vol. 285. P. 851–860.

Harris J. W. Diamond geology // *The properties of natural and synthetic diamond* / ed. by Field J. E. L. : Academ. Press, 1992. P. 345–393.

High-pressure melting relations in Fe-C-S systems: Implications for formation, evolution, and structure of metallic cores in planetary bodies / R. Dasgupta, A. Buono, G. Whelan, D. Walker // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2009. Vol. 73. P. 6678–6691. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.08.001>

Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle / E. M. Smith, S. B. Shirey, F. Nestola, E. S. Bullock, J. Wang, S. H. Richardson, W. Wang // *Science*. 2016. Vol. 354 (6318). P. 1403–1405. <https://doi.org/10.1126/science.aal1303>

Low-Nitrogen Diamond Growth in the Fe–C–S System / E. I. Zhimulev, Yu. V. Babich, Z. A. Karpovich, A. I. Chepurov, N. P. Pokhilenko // *Doklady Earth Sciences*. 2020. Vol. 494, Part 1. P. 696–698. <https://doi.org/10.1134/S1028334X20090226>

Merwinite in diamond from Sao Luiz, Brazil: A new mineral of the Ca-rich mantle environment / D. A. Zedgenizov, A. Shatskiy, A. L. Ragozin, H. Kagi, V. S. Shatsky // *Amer. Mineral*. 2014. Vol. 99. P. 547–550.

Metasomatic diamond growth: A multi-isotope study (13C, 15N, 33S, 34S) of sulphide inclusions and their host diamonds from Jwaneng (Botswana) / E. Thomassot, P. Cartigny, J. W. Harris, J. P. Lorand, C. Rollion-Bard, M. Chaussidon // *Earth and Planet. Sci. Lett*. 2009. Vol. 282. P. 79–90. <https://doi.org/10.1016/J.EPSL.2009.03.001>

Meyer H. O. A. Inclusions in diamond // *Mantle xenoliths*. New York : John Wiley&Sons, 1987. P. 501–533.

Multiple growth events, processes and fluid sources involved in diamond genesis: A micro-analytical study of sulphide-bearing diamonds from Finsch mine, RSA / M. Palot, D. G. Pearson, R. A. Stern, T. Stachel, J. W. Harris // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2013. Vol. 106. P. 51–70. https://doi.org/10.1007/978-81-322-1170-9_18

On the formation of element carbon during decomposition of CaCO₃ at high P-T parameters under reducing conditions / A. I. Chepurov, V. M. Sonin, E. I. Zhimulev, A. A. Chepurov, A. A. Tomilenko // *Doklady Earth Sciences*. 2011. Vol. 441, Iss. 2. P. 1738–1741.

Peculiarities of the Composition of Volatiles of Diamonds Synthesized in the Fe-S-C System: Data on Gas Chromatography-Mass Spectrometry / A. A. Tomilenko, E. I. Zhimulev, T. A. Bul'bak, V. M. Sonin, A. I. Chepurov, N. P. Pokhilenko // *Doklady Earth Sciences*. 2018. Vol. 482, Iss. 1. P. 1207–1211. <https://doi.org/10.1134/S1028334X18090180>

Reducing role of sulfides and diamond formation in the Earth's mantle / Yu. N. Pal'yanov, Yu. M. Borzdov, Yu. V. Bataleva, A. G. Sokol, G. A. Pal'yanova, I. N. Kupriyanov // *Earth and Planet. Sci. Lett*. 2007. Vol. 260. P. 242–256. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.05.033>

Re-Os isotopic composition of peridotitic sulphide inclusions in diamonds from Ellendale, Australia: Age constrains on Kimberley cratonic lithosphere / K. V. Smit, S. B. Shirey, S. H. Richardson, A. P. le Roex, J. J. Gurney // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2010. Vol. 74. P. 3292–3306.

Sharp W. E. Pyrrhotite: a common inclusion in the South African diamonds // *Nature*. 1966. Vol. 211, N 5047. P. 402–403.

Siderophile element partitioning between cohenite and liquid in the Fe-Ni-S-C system and implications for geochemistry of planetary cores and mantles / A. S. Buono, R. Dasgupta, C-T. A. Lee, D. Walker // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2013. Vol. 120. P. 239–250. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.06.024>

Sound velocity measurements in liquid Fe-S at high pressure: Implications for Earth's and lunar cores / K. Nishida, Y. Kono, H. Terasaki, S. Takahashi, M. Ishii, Y. Shimoyama,

Y. Higo, K. Funakoshi, T. Irifune, E. Ohtani // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 2013. Vol. 362. P.182–186. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.11.042>

Stachel T., Brey G. P., Harris J. W. Inclusions in sublithospheric diamonds: Glimpses of Deep Earth // *Elements*. 2005. Vol. 1. P. 73–78. <https://doi.org/10.2113/gselements.1.2.73>

Stachel T., Harris J. W. Syngenetic inclusions in diamond from the Birim field (Ghana) – a deep peridotitic profile with a history of depletion and re-enrichment // *Contrib. Mineral. and Petrol.* 1997. Vol.127. P.336-352.

Strong H. M., Wentorf R. H. Growth of large, high-quality diamond crystals at General Electric // *Am. J. Phys.* 1991. Vol. 59, N 11. P. 1005–1008.

Trace elements in sulfide inclusions from Yakutian diamonds / G. P. Bulanova, W. L. Griffin, C. G. Ryan, O. V. Shestakova, S. J. Barnes // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1996. Vol. 124. P. 111–125.

Tsuno K., Dasgupta R. Fe-Ni-Cu-C-S phase relations at high pressures and temperatures – the role of sulfur in carbon storage and diamond stability at mid- to deep-upper mantle // *Earth and Planet.Sci.lett.* 2015. Vol. 412. P. 132–142. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.12.018>

Tsybulov L. B., Tsemekhman L. Sh. Solubility of carbon in sulfide melts of the system Fe-Ni-S // *Rus. J. Appl.Chem.* 2001. Vol. 74. P. 925–929.

Volatile Compounds of Sulfur in the Fe–C–S System at 5.3 GPa and 1300°C / E. I. Zhimulev, V. M. Sonin, T. A. Bul'bak, A. I. Chepurov, A. A. Tomilenko, N. P. Pokhilenko // *Doklady Earth Sciences*. 2015. Vol. 462, Part 1. P. 528–533. <https://doi.org/10.1134/S1028334X15050219>

Wentorf R. H. Diamond formation at high pressures // *Advance in High-Pressure Research*. 1974. N 4. P. 249–281.

Zhimulev E. I., Shein M. A., Pokhilenko N. P. Diamond Crystallization in the Fe–S–C System // *Doklady Earth Sciences*. 2013. Vol. 451, Part 1. P. 729-731. <https://doi.org/10.1134/S1028334X1307009X>

Experimental Modeling of Diamond Formation Processes in Fe-C-S System at High P-T Parameters

Z. A. Karpovich, E. I. Zhimulev

*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS,
Novosibirsk, Russian Federation*

Abstract. The problem of diamond formation, despite the huge amount of accumulated information, has not been finally resolved. Currently, the most well-established hypothesis is that the diamond will be formed as a result of metasomatism. According to this theory, the source of carbon were fluids of C-H-O-N-S composition. There are still questions concerning the environment for diamond crystallization. One of the most common inclusions in diamonds from kimberlite tubes are sulfides. They are also represented in diamondiferous xenoliths of peridotite and eclogite from diamondiferous tubes, but their quantity in diamonds is still higher in comparison with xenoliths. Modern scientific researches allowed to assert that large diamonds, such as Kullinan (3106 carats), Koh-i-Noor, etc., were formed at great depths of about 360 – 750 km. Inclusions in these diamonds are, along with silicate minerals, iron-nickel alloy, iron-nickel carbide and sulfide (pyrrhotite). The present study is devoted to studying the model growth environment of a diamond in the Fe-C-S system with a sulfur content of 3 wt. % in relation to iron. The experiments of 0.5 hours duration were carried out at 6 GPa and 1450 C on a high-pressure apparatus of “cutting sphere” type. As a result, diamond synthesis was obtained. The following phases were recorded during the analysis of growth medium composition

(metal-sulfide sintering): solid solution of carbon in iron, iron sulfide, iron carbide. Iron sulfide is represented by pyrrhotite. Thus, the phases established in solid products of the experiments fully correspond to the phases isolated from inclusions of natural diamonds.

Keywords: diamond synthesis, iron sulfide, high pressures and temperatures, experiment.

For citation: Karpovich Z.A., Zhimulev E.I. Experimental Modeling of Diamond Formation Processes in Fe-C-S System at High P-T Parameters. *The Bulletin of Irkutsk State University. Series Earth Sciences*, 2020, vol. 34, pp. 67-81. <https://doi.org/10.26516/2073-3402.2020.34.67> (in Russian)

References

Bulanova G.P., Specius Z.V., Leskova N.V. *Sul'fidy v almazah i ksenolitah iz kimberlitovyh trubok Jakutii* [Sulphides in diamonds and xenoliths from kimberlite pipes of Yakutia]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1990. 120 p. (in Russian)

Chepurov A.I. O roli sulfidnogo raspava v processe prirodnogo almazooobrazovaniya [On the role of sulfide melt in the natural diamond formation process]. *Geol. i geofizika*, 1988, no. 8, pp.119-124. (in Russian)

Chepurov A.I., Fedorov I.I., Sonin V.M. *Jeksperimentalnoe modelirovanie processov almazooobrazovaniya* [Experimental simulation of diamond formation processes]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1997, 196 p. (in Russian)

Chepurov A.I., Fedorov I.I., Sonin V.M. Jeksperimental'nye issledovaniya obrazovaniya almaza pri vysokih RT-parametrah [Experimental studies of diamond formation at high PT parameters]. *Geol. i geofizika*, 1998, vol. 39, no. 2, pp. 234-244. (in Russian)

Chepurov A.I., Fedorov I.I., Sonin V.M., Sobolev N.V. Obrazovanie almaza v sisteme (Fe,Ni)-S-C-H pri vysokih RT-parametrah [Diamond formation in the system (Fe,Ni)-S-C-H at high PT parameters]. *Doklady Earth Sciences*, 1994, vol. 336, no. 2, pp. 238-240. (in Russian)

Sobolev N.V. *Glubinie vkluyucheniya v kimberlitah i problema sostava verhney mantii* [Deep inclusions in kimberlites and the problem of upper mantle composition]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1974, 264 p. (in Russian)

Sobolev N.V. Paragenезисы almaza I problema glubinogo mineraloobrazovaniya [Parageneses of diamond and the problem of deep mineral formation]. *Zapiski WMO*, 1983, H SH, vol. 4, pp. 389-397. (in Russian)

Shushkanova A.V., Litvin Ju.A. Osobennosti obrazovaniya almaza v sulfidnyh pirrotin-uglerodnyh raspavah po dannym jeksperimentov pri 6.0-7.1 GPa: prilozhenie k prirodnym usloviyam [Features of diamond formation in sulfide pyrrhotite-carbon melts according to the experiments at 6.0-7.1 GPa: application to natural conditions]. *Geohimija*, 2008, no. 1, pp. 37-47. (in Russian)

Tonkov E.Y. *Fazovie diagrammi elementov pri visokom davlenii* [Phase diagrams of elements at high pressure]. Moscow, Nauka Publ., 1979, 192 p. (in Russian)

Boyd F.R., Finnerty A.A. Conditions of Origin of Natural Diamonds of Peridotite Affinity. *J. Geophys. Res.*, 1980, vol. 85, pp. 6911-6918.

Bulanova G.P., Griffin W.L., Ryan C.G., Shestakova O.V., Barnes S.J. Trace elements in sulfide inclusions from Yakutian diamonds. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1996, vol. 124, pp. 111-125.

Buono A.S., Dasgupta R., Lee C-T.A., Walker D. Siderophile element partitioning between cohenite and liquid in the Fe-Ni-S-C system and implications for geochemistry of planetary cores and mantles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2013, vol. 120, pp. 239-250. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.06.024>

Chen B., Li J., Hauck II S.A. Non-ideal liquidus curve in the Fe-S system and Mercury's snowing core. *Geophys. res. lett.*, 2008, vol. 35, L07201. <https://doi.org/10.1029/2008GL033311>

Chepurov A.I., Sonin V.M., Zhimulev E.I., Chepurov A.A., Tomilenko A.A. On the formation of element carbon during decomposition of CaCO₃ at high P-T parameters under reducing conditions. *Doklady Earth Sciences*, 2011, vol. 441, iss. 2, P.1738-1741.

Corgne A., Wood B. J., Fei Y. C- and S-rich molten alloy immiscibility and core formation of planetesimals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, vol.72, pp. 2409-2416. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.03.001>

Dasgupta R., Buono A., Whelan G., Walker D. High-pressure melting relations in Fe-C-S systems: Implications for formation, evolution, and structure of metallic cores in planetary bodies. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, vol. 73, pp. 6678-6691. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.08.001>

Gunn S.C., Luth R.W. Carbonate reduction by Fe-S-O melts at high pressure and high temperature. *Amer. Mineral.*, 2006, vol. 91, pp. 1110-1116. <https://doi.org/10.2138/am.2006>

Gurney J.J., Helmstaedt H. H., Richardson S. H., Shirey S. B. Diamond through Time // *Soc. of Econ. Geol., inc. Economic Geology*. 2010. Vol.105. pp.689-712. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.105.3.689>

Haggerty S.E. A diamond trilogy: superplumes, supercontinents and supernovae. *Science*, 1999, vol. 285, pp. 851-860.

Harris J.W. Diamond geology. *The properties of natural and synthetic diamond*. Ed. by Field J.E. London, Acad. Press., 1992, pp. 345-393.

Meyer H.O.A. Inclusions in diamond. *Mantle xenoliths*. New York, John Wiley&Sons, 1987, pp. 501-533.

Nishida K., Kono Y., Terasaki H., Takahashi S., Ishii M., Shimoyama Y., Higo Y., Funakoshi K., Irifune T., Ohtani E. Sound velocity measurements in liquid Fe-S at high pressure: Implications for Earth's and lunar cores. *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 2013, vol. 362, pp. 182-186. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.11.042>

Pal'yanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Bataleva Yu.V., Sokol A.G., Pal'yanova G.A., Kupriyanov I. N. Reducing role of sulfides and diamond formation in the Earth's mantle. *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 2007, vol. 260, pp. 242-256. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.05.033>

Palot M., Pearson D.G., Stern R.A., Stachel T., Harris J.W. Multiple growth events, processes and fluid sources involved in diamond genesis: A micro-analytical study of sulphide-bearing diamonds from Finsch mine, RSA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2013, vol. 106, pp. 51-70. https://doi.org/10.1007/978-81-322-1170-9_18

Sharp W.E. Pyrrhotite: a common inclusion in the South African diamonds. *Nature*, 1966, vol. 211, no. 5047, pp. 402-403.

Shirey S.B., Cartigny P., Frost D.J., Keshav S., Nimis F.N.P., Pearson D.G., Sobolev N.V., Walter M.J. Diamonds and the Geology of Mantle Carbon. *Revie. Mineral. Geochem.*, 2013, vol. 75, pp. 355-421. <https://doi.org/10.2138/rmg.2013.75.12>

Smit K.V., Shirey S.B., Richardson S.H., le Roex A.P., Gurney J.J. Re-Os isotopic composition of peridotitic sulphide inclusions in diamonds from Ellendale, Australia: Age constrains on Kimberley cratonic lithosphere. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2010, vol.74, pp. 3292-3306.

Smith E.M., Shirey S.B., Nestola F., Bullock E.S., Wang J., Richardson S.H., Wang W. Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle. *Science*, 2016, vol. 354 (6318), pp.1403-1405. <https://doi.org/10.1126/science.aal1303>

Stachel T., Brey G.P., Harris J.W. Inclusions in sublithospheric diamonds: Glimpses of Deep Earth. *Elements*, 2005, vol. 1, pp. 73-78. <https://doi.org/10.2113/gselements.1.2.73>

Stachel T., Harris J. W. Syngenetic inclusions in diamond from the Birim field (Ghana) – a deep peridotitic profile with a history of depletion and re-enrichment. *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 1997, vol. 127, pp. 336-352.

Strong H.M., Wentorf R.H. Growth of large, high-quality diamond crystals at General Electric. *Am. J. Phys.*, 1991, vol. 59, no. 11, pp. 1005-1008.

Thomassot E., Cartigny P., Harris J.W., Lorand J.P., Rollion-Bard C., Chaussidon M. Metasomatic diamond growth: A multi-isotope study (13C, 15N, 33S, 34S) of sulphide inclusions and their host diamonds from Jwaneng (Botswana). *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 2009, vol. 282, pp. 79-90. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.03.001>

Tomilenko A.A., Zhimulev E.I., Bul'bak T.A., Sonin V.M., Chepurov A.I., Pokhilenko N.P. Peculiarities of the Composition of Volatiles of Diamonds Synthesized in the Fe-S-C System: Data on Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Doklady Earth Sciences*, 2018, vol. 482, iss. 1, pp. 1207-1211. <https://doi.org/10.1134/S1028334X18090180>

Tsuno K., Dasgupta R., Fe-Ni-Cu-C-S phase relations at high pressures and temperatures – the role of sulfur in carbon storage and diamond stability at mid- to deep- upper mantle. *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 2015, vol. 412, pp. 132-142. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.12.018>

Tsymbolov L.B., Tsemekhman L.Sh. Solubility of carbon in sulfide melts of the system Fe-Ni-S. *Rus. J. Appl. Chem.*, 2001, vol. 74, pp. 925-929.

Wentorf R.H. Diamond formation at high pressures. *Advance in High-Pressure Research*, 1974, no. 4, pp. 249-281.

Zedgenizov D.A., Shatskiy A., Ragozin A.L., Kagi H., Shatsky V.S. Merwinite in diamond from Sao Luiz, Brazil: A new mineral of the Ca-rich mantle environment. *Amer. Mineral.*, 2014, vol. 99, pp. 547-550.

Zhimulev E.I., Babich Yu.V., Karpovich Z.A., Chepurov A.I., Pokhilenko N.P. Low-Nitrogen Diamond Growth in the Fe-C-S System. *Doklady Earth Sciences*, 2020, vol. 494, part 1, pp. 696-698. <https://doi.org/10.1134/S1028334X20090226>

Zhimulev E.I., Chepurov A.I., Sinyakova E.F., Sonin V.M., Chepurov A.A., Pokhilenko N.P. Diamond Crystallization in the Fe-Co-S-C and Fe-Ni-S-C Systems and the Role of Sulfide-Metal Melts in the Genesis of Diamond. *Geochemistry International*, 2012, Vol. 50, no. 3, pp. 205-216. <https://doi.org/10.1134/S0016702912030111>

Zhimulev E.I., Shein M.A., Pokhilenko N.P. Diamond Crystallization in the Fe-S-C System. *Doklady Earth Sciences*, 2013, vol. 451, part 1, pp. 729-731. <https://doi.org/10.1134/S1028334X1307009X>

Zhimulev E.I., Sonin V.M., Bul'bak T.A., Chepurov A.I., Tomilenko A.A., Pokhilenko N.P. Volatile Compounds of Sulfur in the Fe-C-S System at 5.3 GPa and 1300°C. *Doklady Earth Sciences*. 2015, vol. 462, part 1, pp. 528-533. <https://doi.org/10.1134/S1028334X15050219>

Карпович Захар Алексеевич

аспирант

Институт геологии и минералогии им. В.

С. Соболева СО РАН

Россия, 630090, г. Новосибирск, просп.

Академика Коптюга, 3

e-mail: zkarпович@yandex.ru

Karpovich Zakhar Alekseevich

Postgraduate

Sobolev Institute of Geology and Mineralogy

SB RAS

3, Akademik Koptyug av., Novosibirsk,

630090, Russian Federation

e-mail: zkarпович@yandex.ru

Жимулев Егор Игоревич

доктор геолого-минералогических наук,

старший научный сотрудник

Институт геологии и минералогии им. В.

С. Соболева СО РАН

Россия, 630090, г. Новосибирск, просп.

Академика Коптюга, 3

e-mail: ezhimulev@igm.nsc.ru

Zhimulev Egor Igorevich

Doctor of Sciences (Geological and Miner-

alogical), Senior Researcher

Sobolev Institute of Geology and Mineralogy

SB RAS

3, Akademik Koptyug av., Novosibirsk,

630090, Russian Federation

e-mail: ezhimulev@igm.nsc.ru