



Representative IR spectra of diamonds crystallized in (1) $\text{CaCO}_3\text{-C}$, (2) FeNiS-C , (3) $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CO}_2\text{-C}$ and (4) $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Mg}_2\text{SiO}_4\text{-C}$ systems

тенденция существенного увеличения содержания примеси азота в алмазах при изменении состава среды кристаллизации от карбонатного до карбонат-силикатного. Добавление H_2O , например, в систему $\text{CaCO}_3\text{-C}$, приводит к существенному уменьшению концентрации азота в алмазе, а в чистой системе $\text{H}_2\text{O-C}$ кристаллизуются алмазы с низким содержанием азота (<100 ppm).

Таким образом, большинство кристаллов алмаза, полученных в модельных системах по набору и концентрации дефектно-примесных центров, соответствует типичным природным алмазам. Степень агрегации примесного азота зависит, прежде всего, от температуры кристаллизации. Установлены тенденции изменения дефектно-примесного состава алмазов в зависимости от состава среды кристаллизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-05-64576).

[1] Yu.N. Pal'yanov, A.G. Sokol, Yu.M. Borzdov, A.F. Khokhryakov, N.V. Sobolev. Diamond formation from mantle carbonate fluids // *Nature*, v. 400, 1999, p. 417-418.

[2] Yu.N. Pal'yanov, A.G. Sokol, Yu.M. Borzdov, A.F. Khokhryakov. Fluid-bearing alkaline-carbonate melts as the medium for the formation of diamonds in the Earth's mantle: an experimental study // *Lithos*, 2002, V. 60, № 3-4, p. 145-159.

[3] Yu.N. Palyanov, Yu.M. Borzdov, A.F. Khokhryakov, I.N. Kupriyanov, N.V. Sobolev. Sulfide melts-graphite interaction at HPHT conditions: Implications for diamond genesis // *Earth and Planetary Science Letters*. 2006, v.250, Iss. 1-2, p.269-280.

RMS DPI 2007-1-63-0

**ЗАХВАТ ПРИМЕСИ АЗОТА РАСТУЩИМ КРИСТАЛЛОМ АЛМАЗА:
КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ
INCORPORATION OF NITROGEN IMPURITY BY GROWING DIAMOND
CRYSTAL: A CRYSTALLOCHEMICAL EFFECT**

Реутский В.Н., Борздов Ю.М.

Reutsky V.N., Borzdov Yu.M.

Institute of Geology and Geophysics SB RAS, Novosibirsk, reutsky@uiggm.nsc.ru

Nitrogen abundances and isotopic compositions were obtained for growth sectors of specific faces of synthetic diamond crystals using SIMS. Sectors of faces {111}, {100} and {311} contain respectively 80, 20 and 6% of nitrogen in comparison with initial graphite. Sectors of growth of faces {111} and {311} have $\delta^{15}\text{N}$ values equal to initial one. Growth sector of cube shows 30‰ enrichment in heavy nitrogen isotope. Fractionation of both atoms and isotopes of nitrogen on face {100} is considered as a result of statistical selection during atom by atom growth. Small scale of nitrogen partitioning on face {111} could be associated with incorporation of blocks of atoms along with single atoms. Face {311} has crystallochemical elements of both octahedral and cubic faces. Absence of isotope effect together with maximum nitrogen atom partitioning on face {311} could be helpful for considering of particular reasons of bulk atom and isotope fractionation associated with features of growing surface during diamond crystallization at high temperature and high pressure.

Неравномерное распределение примесей в объеме кристалла может возникать вследствие (а) изменения условий кристаллизации; (б) вариаций скорости кристаллизации; (в) неравномерного вхождения примеси в пирамиды роста различных граней – кристаллохимический эффект. В настоящей работе рассмотрен только кристаллохимический эффект, обуславливающий контрастное распределение примеси азота в пирамидах роста разноименных граней кристаллов синтетического алмаза.

Кристаллы алмаза были выращены в системе Ni-Fe-C при $T=1450^\circ\text{C}$ и $P=5.5\text{ ГПа}$ в ИГМ СО РАН (Новосибирск). Содержание N в исходном графите составляло около 300 ppm. Величина $\delta^{15}\text{N}$ близка к воздушному значению (-3 ‰). В эксперименте 140/4/6 в систему добавляли Fe_3N , что обеспечивало около 600 ppm азота. Распределение концентраций N и величин $\delta^{15}\text{N}$ в кристаллах исследовали на ионном зонде Cameca IMS 1270 (EMMAC, Edinburgh, UK). На полированных пластинах, изготовленных параллельно плоскости {110}, наряду с доминирующими секторами октаэдра {111} присутствуют сектора роста граней куба {100} и тетрагонтриоктаэдра {311}. Аналитические данные получены по профилям вдоль секторов роста каждой грани. В таблице представлены усредненные значения для исследованных пирамид роста. По содержанию и изотопному составу азота получено устойчивое различие между секторами роста. Изменение характеристик на границах секторов роста

происходит резко, что подтверждает кристаллохимическую природу данного эффекта.

Отношения $N_{\text{ppm}}^{\text{initial}}/N_{\text{ppm}}^{\text{crystal}}$ составили 0.8 для пирамиды роста грани {111}, 0.2 и 0.3 – для {100} и 0.06 – для {311}. При этом для секторов роста основных граней – {111} и {100} – это отношение сохраняется от эксперимента к эксперименту. Величины $\delta^{15}\text{N}$ в секторах {111} и {311} неотличимы от исходного значения, однако, сектор {100} значительно обогащен изотопом ^{15}N . Величина эффекта одинакова в обоих случаях и совпадает с опубликованной ранее для синтетического алмаза [1].

Average analytical data obtained for particular growth sectors within diamond crystals

characteristic	sector	crystal	
		150/3/5	140/4/6
$\delta^{15}\text{N}$ ‰	111	+1	-2
	100	+32	+34
	311	-2	N/A
N ppm	111	250	517
	100	97	128
	311	17	N/A

Рассматриваемые кристаллографические плоскости различаются положением атомов и “свободных” связей на растущей грани, а также расстоянием между слоями кристаллической решетки в пирамиде роста. Наиболее регулярными, с точки зрения атомарной структуры поверхности,

являются грани {100}: расстояния между плоскими сетками атомов постоянны и равны 0,8906 , каждый атом на поверхности имеет 2 “свободные” наклонные связи. Связи соседних атомов попарно сходятся, образуя по всей растущей поверхности однотипные узлы. Наименее регулярными являются поверхности {111}: плоские сетки атомов, каждый из которых имеет три “свободных” наклонных связи, чередуются сетками атомов с единственной “свободной” связью, расположенной перпендикулярно к плоскости октаэдра. Благодаря такому расположению связей, расстояния между соседними плоскими сетками различны и составляют 0.5142 и 1.5426. На растущей поверхности {311} имеются атомы как с одной, так и с двумя наклонными “открытыми” связями. Последние аналогичны описанным для поверхности {100}. Расстояние между плоскими сетками атомов постоянно и составляет 0.7272 .

Особенности поверхности разноименных граней позволяют предложить следующую причину наблюдаемых эффектов. Постоянство характеристик растущей грани куба благоприятно для встраивания единичных атомов и, соответственно, реализации статистического отбора. Это обуславливает фракционирование примеси как на уровне количества захваченных атомов, так и на изотопном уровне. Встраивание готовых группировок атомов в столь регулярную структуру требует высокой степени их совершенства и соответственно отсутствия примеси. Грани октаэдра, благодаря непостоянному расстоянию между плоскими сетками и разной плотности атомов в них, позволяют встраиваться как

единичным атомам, так и их 2-х и 3-х мерным группировкам. В данном случае захват примеси может происходить не только непосредственно на поверхности кристалла, но и при формировании группировок атомов, впоследствии встраиваемых в структуру кристалла. Имеющиеся фактические данные можно интерпретировать как свидетельство низкой эффективности механизмов фракционирования вещества в таких условиях.

Значительное обеднение примесью азота сектора роста грани {311}, и одновременное отсутствие изотопного эффекта, указывают на дискретность механизмов фракционирования примеси и ее изотопов. По характеру “свободных” связей грань тетрагонтриоктаэдра несет элементы поверхностей как октаэдра, так и куба. Расстояние между плоскими сетками в данном случае постоянно и, по сути, является наименьшим из трех рассматриваемых. Дальнейшие исследования позволят детализировать механизмы, обеспечивающие фракционирование атомов примеси и ее изотопов в процессе кристаллизации.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (№ 06-05-64751a) и Фондом содействия отечественной науки.

[1] S.R. Boyd, C.T. Pillinger, H.J. Milledge, M.J. Mendelsohn, M. Seal. Fractionation of nitrogen isotopes in a synthetic diamond of mixed crystal habit // Nature, 133, 1988, p. 604-607.

RMS DPI 2007-1-64-0

КРИОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ГЕНЕЗИС БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ CRYOTEMPERATURE GENESIS OF NOBLE METALS

Рождествина В.И.

Rozhdestvina V.I.

Institute of Geology and Nature Management Far Eastern Branch Russian Academy of Sciences, Blagoveshchensk, Russia, veronika@ascnet.ru

The behavior of elements of noble metals is studied at cryotemperature. For the first time it is revealed, that at liquid-nitrogen temperature there is liberation of microimpurity Pt and Sb out of solid solution and formation intermetallic compound between these elements and lead. Intermetallide submicroscopic particles accumulate in intergrain spaces and being integrated as a result of coagulation. Relaxation processes pass through stages of formation modulated spherical bundle, concentration nanofluctuations and solid solution layering at cryotemperature.

Достаточно большая химическая активность благородных металлов по отношению к большинству химических элементов, наблюдаемая при анализе фазовых диаграмм состояния, и ограниченное число их минеральных форм могут свидетельствовать в пользу метастабильности образуемых соединений. С понижением температуры растворимость в твердом состоянии значительно снижается, в результате происходит распад твердых растворов с переходом в новое стабильное состояние.