

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.42.03.003>
УДК 549.211

В.М. Квасниця, д-р геол.-мін. наук, проф., зав. від.
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03142, Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: vmkvas@hotmail.com
<http://orcid.org/0000-0002-3692-7153>

ДІАМАНТИ З ТЕРИГЕННИХ ВІДКЛАДІВ БАСЕЙНІВ РІК ДНІСТЕР І ПІВДЕННИЙ БУГ

Узагальнено дані про більше ніж 120 кристалів діаманту з неогенових (балтська світа) і четвертинних (алювіальних) теригенних відкладів межиріччя Дністер — Південний Буг та їхніх басейнів: 35 мікродіамантів та макродіамант із балтських пісків і 85 мікродіамантів із четвертинних пісків. Комплексно дослідженими з застосуванням інфрачервоної мікроскопії, раманівської спектроскопії та ізотопного аналізу вуглецю кристалів є трохи більше чотирьох десятків мікродіамантів (розміром менше 0,5 мм) і один макродіамант. За морфологією мікродіаманти з балтських пісків представлені переважно кубами, октаедрами і ромбододакедрами, а також уламками кристалів. Їхня фотолюмінесценція оранжева, зелена і жовтувато-зелена. Майже половина кристалів не люмінесціює в ультрафіолеті. Макродіамант і декілька мікродіамантів належать до безазотних кристалів типу Іа фізичної класифікації. За даними раманівської спектроскопії вони відносно структурно досконаліші за азотвмісні кристали. Мікродіаманти з алювію басейнів Дністра і Південного Бугу є майже в однаковій пропорції октаедрами і ромбододакедрами, кубами і комбінаційними кристалами, а також уламками кристалів. Фотолюмінесценція цих мікродіамантів часто оранжева і зелена, менш поширена синя і жовта, а для значної частини кристалів відсутня. Серед досліджених мікродіамантів із алювіальних відкладів 39 % кристалів належать до безазотних діамантів типу Іа, 31 % кристалів — діаманти типу Іа, 15 % кристалів — діаманти типу Іаb та 15 % кристалів — діаманти типу Іb. Мікродіаманти з алювіальних відкладів басейну Дністра мають широкий інтервал значень $\delta^{13}\text{C}$ від $-24,79$ до $-3,14$ ‰ (середнє $-11,94$ ‰). Специфікою мікродіамантів межиріччя Дністер — Південний Буг та їхніх басейнів є значна поширеність серед них унікальних зелених кривогранних кристалів — тетрагексаедрів і додекаедрів. Їм властиві високий вміст домішок одиночного азоту (593—1106 ррт), низький ступінь агрегації атомів азоту (0—13 %) і вузький інтервал значень ізотопного складу вуглецю (середнє $-11,53$ ‰ $\delta^{13}\text{C}$). Вони віднесені до діамантів-ендемів, особливості яких і вказують на їхні місцеві корінні джерела. Проаналізовано поширення зелених мікродіамантів і висловлено припущення про їхній генезис та можливе знаходження їхніх корінних джерел. Розглянуто питання про походження діамантів межиріччя Дністер — Південний Буг та їхніх басейнів, можливе середовище кристалізації діамантів та корінні породи.

Ключові слова: розсинні мікродіаманти, кристаломорфологія, азотні домішкові центри, ізотопний склад вуглецю, межиріччя Дністер — Південний Буг, Український щит.

Вступ. Південно-західна частина Українського щита за багатьма ознаками віднесена до перспективної щодо відкриття на ній родовищ діамантів [3, 8]. Вона охоплює значну територію межиріччя Дністер — Південний Буг та їхніх басейнів. Тут за майже 70 років пошукових робіт у неогенових (полтавських, балтських і пліоценових пісках) і четвертинних (терасових

і руслових пісках) теригенних відкладах намито більше двох сотень кристалів діаманту різного розміру (від 0,1 до 3,0 мм). За даними [8, 9], на території південно-західної частини Українського щита знайдено більше 240 діамантів у 120 пунктах. Основна частина знахідок розсипних діамантів на межиріччі Дністер — Південний Буг та їхніх басейнів припадає на

Цитування: Квасниця В.М. Діаманти з теригенних відкладів басейнів рік Дністер і Південний Буг. *Мінерал. журн.* 2020. 42, № 3. С. 03—16. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.42.03.003>

1949—1980 роки, в подальшому відомі лише знахідки поодиноких кристалів діаманту. Найбільше діамантів знайдено у балтських і четвертинних алювіальних пісках. Це морфологічно різні мікродіаманти (розміром менше 0,5 мм) з деяким переважаанням октаедричних форм і близько десятка діамантів більшого розміру. Серед них виділяються великі кристали діамантів (макродіаманти) басейну р. Дністер (були знайдені в 1949—1955 роках геологами Центральної експедиції ВСЕГЕІ)* і зелені мікродіаманти Придністров'я-Побужжя, останні віднесені до ендемічних утворень.

Діаманти межиріччя Дністер — Південний Буг та їхніх басейнів вивчали багато дослідників, проте більшість діамантів досліджено недостатньо: найчастіше констатували лише розмір, морфологію і візуальну фотолюмінесценцію кристалів. До того ж ця колекція кристалів діаманту надходила до дослідників невеликими і різними частинами, і тому вона не пройшла повного циклу відповідних досліджень у лабораторіях та інститутах із сучасним обладнанням. Також є сумніви щодо природи багатьох із 240 знайдених кристалів (зокрема з кір вивітрювання ультраосновних і основних порід), вони можуть належати до техногенних природних (з бурового інструменту тощо) чи навіть до штучних діамантів, але належної ревізії всієї колекції не виконано. Тому судження про природу знайдених діамантів межиріччя Дністер — Південний Буг та їхніх басейнів можливі лише на основі їхнього детального дослідження. Нижче викладено матеріал про діаманти, досліджені в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка Національної академії наук України та у 2005—2013 роках в деяких зарубіжних лабораторіях (Німеччина, Росія).

За останні два десятиліття для знайдених діамантів межиріччя Дністер — Південний Буг та їхніх басейнів отримано важливі результати щодо хімічного та ізотопного складу, а також структурних особливостей діамантів. Ці дані необхідні для розкриття кристалогенезису мінералу, його термальної історії, середовища кристалізації, для прогнозування їхнього геолого-генетичного типу. Тим паче, що за останні 50 років значно зросло число достовір-

но відомих корінних діамантоносних порід і отримано нові дані з мінералогії діаманту цих порід, які потрібно враховувати у ході з'ясування геолого-генетичного типу розсіпних діамантів.

З широкого списку корінних діамантоносних порід економічне значення нині мають тільки вулканічні породи, переважно кімберліти і лампроїти. Діаманти з цих порід вивчені найкраще, також добре дослідженими є діаманти з метаморфічних порід та імпаکتитів. Діаманти з кожного типу цих порід мають свої особливості. Саме за рядом ознак найконтрастнішими є діаманти з вулканічних, метаморфічних та імпактних порід. До основних індикаторних ознак діамантів, властивих тому чи іншому геолого-генетичному типу відносимо: морфологію кристалів, ізотопний склад вуглецю і азоту, вміст і стан домішок азоту, належність до певного типу фізичної класифікації, набір мінеральних і флюїдних включень.

Мета цієї публікації — узагальнити всі відомі дані про мінералогію діамантів межиріччя Дністер — Південний Буг та їхніх басейнів, щоб наблизитися до розкриття їхніх мантийних асоціацій та умов кристалізації, а також спрогнозувати можливі геолого-генетичні типи їхніх корінних джерел.

Зразки і методи дослідження. У нашому розпорядженні у різні роки було більше 120 кристалів діаманту з балтських і четвертинних алювіальних теригенних відкладів межиріччя Дністер — Південний Буг та їхніх басейнів. Комплексно дослідженими є трохи більше чотирьох десятків мікрокристалів (розміром менше 0,5 мм) і деякі макрокристали з балтських і четвертинних алювіальних відкладів межиріччя Дністер — Південний Буг та їхніх басейнів. Ці кристали були вивчені на сучасному рівні з застосуванням інфрачервоної і раманівської спектроскопії та ізотопного аналізу вуглецю кристалів. Інфрачервоні спектри (ІЧ-спектри) діамантів в області $400\text{—}4500\text{ см}^{-1}$ одержані на обладнаному мікроскопом Фур'є спектрометрі *Bruker IFS-66* у 2005—2006 роках в Німеччині, в Центрі геологічних досліджень м. Потсдам. Тоді ж у Центрі геологічних досліджень м. Потсдам були вивчені кристали діаманту за допомогою методу Раманівської спектроскопії (прилад — *Dilor XY Laser Raman Triple 800 mm* спектрометр з *Olympus* оптичним мікроскопом і 80-кратним об'єктивом). Вивчення ізотопного складу вуглецю в мікродіамантах виконано у

* Всесоюзний науково-дослідний геологічний інститут, нині (від 2015 р.) — Всеросійський науково-дослідний геологічний інститут імені О.П. Карпінського.

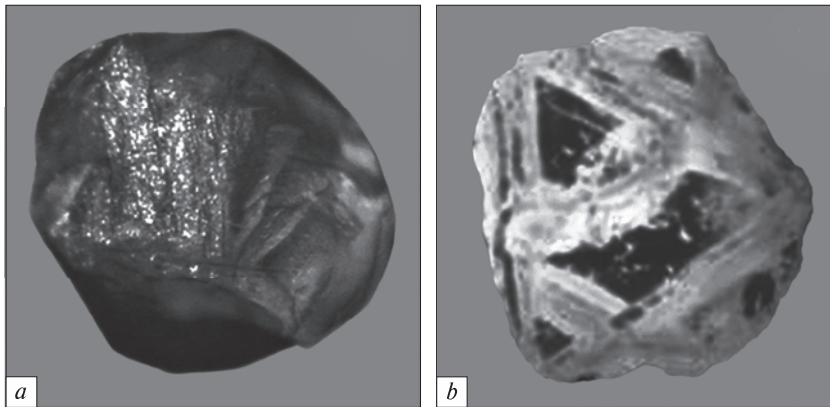


Рис. 1. Макродіаманти межиріччя Дністер — Південний Буг та їхніх басейнів: *a* — сильно зношений додекаедричний кристал із відкладів балтської світи неогену біля с. Стрoїнци: розмір $0,95 \times 0,70 \times 0,60$ мм і маса 0,9 мг (знімок під мікроскопом), *b* — двійник октаедричних кристалів з алювію гирла р. Жванчик, лівої притоки Дністра: розмір $1,5 \times 1,3$ мм і маса 3,2 мг (знімок під мікроскопом)

Fig. 1. Macrodiamonds of the Dniester — Southern Bug interfluve and their basins: *a* — heavily worn rhombic dodecahedral crystal from the Neogene sands (Baltika suite) near the Strointsi village, size $0.95 \times 0.70 \times 0.60$ mm and weight 0.9 mg (microscope image), *b* — the twin of octahedral crystals from alluvium of the Zhvanchyk river, left tributary of the Dniester river: size 1.5×1.3 mm and weight 3.2 mg (microscope image)

2012—2013 роках в ЦКП "Геонаука" Інституту геології Комі НЦ УрВ РАН (Росія) методом IRMS на аналітичному комплексі, що включає в себе елементний аналізатор FlashEA 1112, з'єднаний через газовий комутатор Conflo IV з маспектрометром DeltaV (Finnigan). У процесі роботи застосовано стандарти USGS-40 (L-Glutamic acid) і Acetanilide (C_8H_9NO). Для кожного кристала було зроблено не менше двох вимірювань, значення ізотопного коефіцієнта $\delta^{13}C$ розраховували відносно стандарту ($^{13}C/^{12}C = 0,0112372$). Похибка при цьому складала $\pm 0,2$ ‰. Фотолюмінесцентні дослідження мікродіамантів виконано у Геологічному інституті АН Української РСР у 1970—1972 рр. на люмінесцентному мікроскопі МЛ-2А. Джерелом світла була ртутна лампа ДРШ-250 з інтенсивним випромінюванням у синьо-фіолетовій і ближній ультрафіолетовій частині спектра до $\lambda = 340$ нм та використані світлофільтри УФС-6, СЗС7-2 і ЖС-3. Визначення та оцінка інтенсивності кольору фотолюмінесценції кристалів зроблені візуально.

Результати досліджень. Нашими дослідженнями охоплені найбільш представницькі колекції мікродіамантів із балтських і четвертинних алювіальних відкладів. Також зібрана скупка інформація про рідкісні макродіаманти межиріччя Дністер — Південний Буг та їхніх басейнів, один із них вивчений детально. Представники цих макродіамантів показані на рис. 1.

Діаманти з балтських відкладів. Поширення, розмір і морфологія кристалів діаманту, їхнє забарвлення. Балтські відклади поширені на значній площі південно-західної частини Українського щита — від приблизно широти м. Вінниця і до широти смт Ширяєве на Одещині, займаючи в цих границях все межиріччя Дністра — Південного Бугу. Вони представлені континентальними теригенними утвореннями (різномірності піски, супіски, алеврити і глини, з прошарками гравію і гальки). Балтські піски залягають із розмивом на середньосарматських морських відкладах, місцями, в басейні Південного Бугу, — на кристалічних породах фундаменту та їхніх корах вивітрювання. Перекриті балтські відклади глинами четвертинного віку.

У балтських теригенних відкладах межиріччя Дністер — Південний Буг знайдено 36 кристалів діаманту (35 мікродіамантів розміром $0,13$ — $0,51$ мм у багатьох місцях межиріччя і один макродіамант розміром $0,95 \times 0,70 \times 0,60$ мм, масою 0,9 мг у пісках кар'єру біля с. Стрoїнци) [1]. Вони знайдені у різних місцях поширення балтських відкладів: 31 кристал — у північних районах (в 9 місцях), 5 кристалів — у південній частині розвитку балтських відкладів (у 2 місцях). Найбільше мікродіамантів намито з балтських пісків біля населених пунктів с. Писарівка — 9, м. Тростянець — 7, с. Бохоники — 4 і м. Ладижин — 3.

Мікродіаманти мають таку форму: куби та їхні уламки — 8 кристалів, уламки октаедрів — 6,

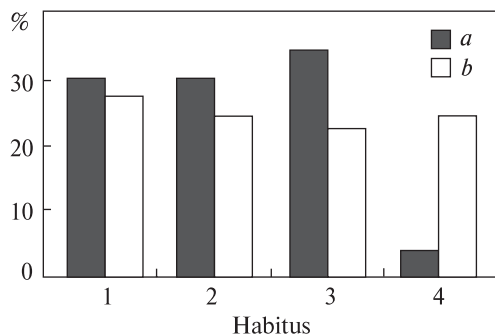


Рис. 2. Співвідношення кристалів мікродіамантів із балтських (а) і четвертинних алювіальних (b) відкладів межиріччя Дністер — Південний Буг та їхніх басейнів за габітусом: 1 — октаедричний, 2 — ромбододекаедричний, 3 — кубічний і 4 — комбінаційний $\{111\} + \{110\} + \{100\}$

Fig. 2. The relationship between microdiamonds from the Neogene (Baltika suite) (a) and Quaternary alluvial (b) sediments of the Dniester — Southern Bug interfluvium and their basins by habit: 1 — octahedron, 2 — rhombic dodecahedron, 3 — cubic and 4 — combinational $\{111\} + \{110\} + \{100\}$

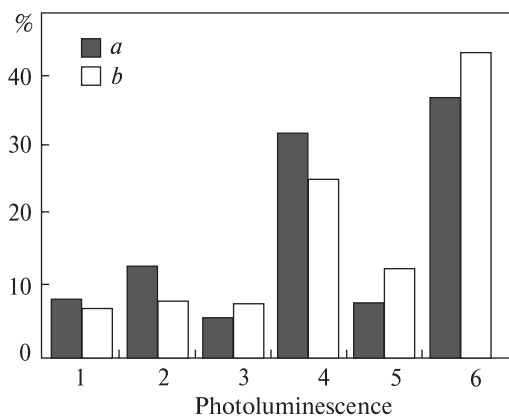


Рис. 3. Співвідношення кристалів мікродіамантів із балтських (а) і четвертинних алювіальних (b) відкладів межиріччя Дністер — Південний Буг та їхніх басейнів за фотолюмінесценцією: 1 — синя, 2 — зелена, 3 — жовта, 4 — оранжева, 5 — невиразна, 6 — відсутня

Fig. 3. The relationship between microdiamonds from the Neogene (Baltika suite) (a) and Quaternary alluvial (b) sediments of the Dniester — Southern Bug interfluvium and their basins by photoluminescence: 1 — blue, 2 — green, 3 — yellow, 4 — orange, 5 — indistinct, 6 — absent

пошкоджені кристали перехідного типу $\{111\} + \{110\}$ з перевагою останньої форми — 4, кристали неправильної форми та уламки — 9. Ще вісім мікродіамантів складають групу інтенсивно забарвлених у зелений колір кристалів різної морфології: кристали морфологічних типів $\{111\} + \{110\}$ і $\{110\} + \{100\}$, тетрагексаедроїди (так звані дністровський тип кристалів) і додекаедроїди. За габітусом розподіл

знайдених кристалів із балтських відкладів такий, % : октаедричний — 30,5, додекаедричний (тетрагексаедричний) — 30,5, кубічний — 35 і комбінаційний — 4 (рис. 2). Судячи з форми уламків, деякі дрібні кристали діаманту мали відносно великий первинний розмір. Розподіл мікродіамантів за забарвленням такий: зелене і світло-зелене — 10 кристалів, жовте і зеленкувато-жовте — 7, сіре і буре — 5, рожеве — 2, безбарвні — 11. Зазначимо, що характерною особливістю мікродіамантів із балтських відкладів є присутність серед них більше 20 % різної інтенсивності зелених кристалів, зокрема своєрідних тетрагексаедроїдів. Безбарвний макродіамант із пісків кар'єру с. Строїнці пошкоджений (помітні сліди сильного зносу), відсутня приблизно одна його третина. Кристал перехідної форми від октаедра до ромбододекаедра, з переважанням останнього, тобто габітус додекаедричний.

Фотолюмінесценція кристалів діаманту. В ультрафіолетовому промінні мікродіаманти люмінесціюють: оранжевим кольором — 8 кристалів, зеленуватим і жовтувато-зеленим — 7, жовтим — 1, зеленувато-блакитним — 1, невиразним — 2. 16 мікродіамантів не люмінесціюють, серед них 10 кристалів мають зелений колір (рис. 3). Макродіамант із пісків кар'єру с. Строїнці має інтенсивну жовто-зелену люмінесценцію з лініями центрів $S1$ і 575 нм у спектрі [7]. Тобто характерна для українських мікродіамантів із неогенових титано-цирконієвих пісків оранжева фотолюмінесценція (центр 575) властива і діамантам із балтських відкладів.

Інфрачервона спектроскопія кристалів діаманту. За допомогою цього методу якісні ІЧ-спектри записано лише для трьох кристалів діаманту, в тому числі для макродіаманту з пісків кар'єру с. Строїнці (рис. 4), якісні спектри для інших мікродіамантів із балтських відкладів отримати не вдалося через їхню недосконалість (непрозорість, нерівна шорстка поверхня).

Аналіз ІЧ-спектрів дає змогу віднести всі три досліджені діаманти до безазотного типу IIa (вміст азоту менше 20 ppm), загалом відносно рідкісного в природі, однак поширеного серед мікродіамантів із кімберлітів. У спектрах зафіксовані також смуги поглинання від різних неазотних структурних дефектних центрів (аліфатичні групи CH_2 , CH_3 у всіх зразках та вініл-дієнові зв'язки $>C=CH_2$ у спектрі одного кристала, включення води, карбонати та ін.).

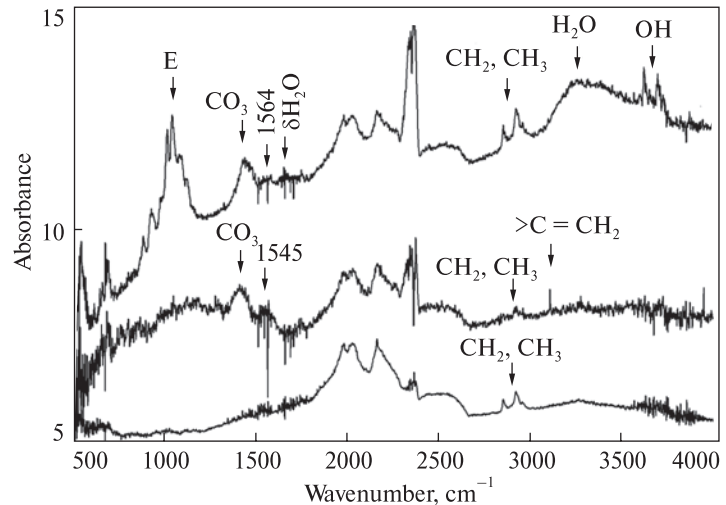


Рис. 4. Інфрачервоні спектри трьох діамантів із балтських відкладів. Перший знизу спектр макродіаманту з пісків кар'єру с. Строїнци
 Fig. 4. Infrared spectra of three diamonds from the Neogene sands (Baltika suite). The first spectrum from the bottom for macrodiamond from the quarry sands near Strointsi village

Як видно зі спектрів, найменшу кількість структурних дефектів має макродіамант.

Діаманти з четвертинних алювіальних відкладів. Поширення, розмір і морфологія кристалів діаманту, їхнє забарвлення і фотолюмінесценція. Найкраще вивчена діамантоносність басейну р. Дністер. У русловому алювії цієї ріки та її лівих приток знайдено 62 кристали діаманту, п'ять із них є макрокристалом масою до 28,2 мг (масою 8,2 мг в гирлі р. Збруч, масою 3,2 мг в гирлі р. Жванчик, масою 2,4 мг у р. Дністер біля м. Ямпіль, масою 28,2 мг у р. Дністер біля с. Вертюжани, масою 11,4 мг у р. Дністер біля м. Кам'янка). Макродіаманти безбарвні, світло-жовтуваті, димчасті, а за формою це октаедри і кристали перехідної форми $\{111\} + \{110\}$ та їх зростки. 22 мікродіаманти є зеленими кристалом, зокрема кристалом дністровського типу, що є специфічною ознакою басейну ріки. 24 мікродіаманти є безбарвними, 4 кристали — золотисто- і зеленувато-жовті. Забарвлення інших мікродіамантів димчасте, буре і коричнево-буре. Більшість безбарвних мікродіамантів є октаедрами (14 кристалів) і кристалом перехідної форми $\{111\} + \{110\}$ (5 кристалів). П'ять кристалів мають кубічну форму, інші є уламками кристалів і зернами без певної кристалографічної форми. Більше половини знайдених мікродіамантів в ультрафіолетовому промінні не світяться, п'ять люмінесціюють у жовто-оранжевих тонах, три — у зеленувато-синіх і блакитних, багато мікродіамантів мають невиразну слабку люмінесценцію.

З'ясовано, що майже всі знахідки мікродіамантів, включно з макродіамантами, зроблені в межах неотектонічних депресій долини ріки.

Найбільше мікродіамантів намито в алювії Ягорлицької депресії середньої течії р. Дністер. Відомі також знахідки мікродіамантів у давньо- і середньочетвертинних алювіальних відкладах середньої течії р. Дністер і вісім — у алювії лівих приток р. Дністер, які розмивають балтські відклади.

Понад десяток діамантів знайдено в басейні середньої течії р. Південний Буг. Тут доцільно згадати про знахідки макродіамантів у алювії лівих приток р. Південний Буг у межах Росинсько-Тікицького мегаблоку: зросток кристалів з алювію р. Синюха біля с. Синюхин Брід (масою 40,1 мг) та уламок з алювію р. Ятрань (притоки р. Синюха) біля с. Перегонівка (масою 0,9 мг).

Мікродіаманти р. Південний Буг представлені: 2 кристали — дністровський тип, 3 — октаедр, 2 — індивіди перехідної форми октаедромбододекаедр, 1 — куб, 1 — ромбододекаедр і два уламки. За забарвленням розподіл мікродіамантів такий: 7 кристалів — безбарвні, 2 — зелені, 2 — слабо коричневі. В ультрафіолетовому промінні два кристали світяться у синьо-блакитних тонах, 2 — в червоно-оранжевих тонах, 1 кристал має зеленувату люмінесценцію, 2 кристали — невиразну, 4 кристали не люмінесціюють. Найбільше мікродіамантів намито у Вознесенській депресії р. Південний Буг. Два зелених мікродіаманти знайдено у Коржинській депресії цієї ріки.

Нижче наведено характеристику діамантів з алювіальних відкладів басейнів Дністра і Південного Бугу з урахуванням знахідок мікродіамантів у відкладах лиманів цих рік. Розподіл за розміром знайдених діамантів такий: клас >1 мм — 7 кристалів, клас $-1 + 0,5$ мм —

2 кристали, клас <0,5 мм — понад 100 кристалів. Їхній розподіл за формою такий, %: октаедр — 27,5, ромбододекаедр (тетрагексаедр) — 25, куб — 23, комбінаційна форма — 24,5 (рис. 2). Фотолюмінесценція мікродіамантів із р. Дністер і його лиману, %: синя — 7,4, зелена — 7,4, жовта — 5,6, оранжева — 26,0, неясна — 14,8, відсутня — 38,8. Фотолюмінесценція у більшості мікродіамантів із басейну р. Південний Буг і його лиману невиразна чи відсутня, а також оранжева, синя, зелена і жовта. За ступенем збереженості мікродіаманти з басейнів цих річок розподіляються так, %: басейн р. Дністер — 36,3 цілих кристалів, 10,6 пошкоджених і 53,1 інтенсивно пошкоджених; басейн р. Південний Буг — 29,5 цілих кристалів, 29,3 пошкоджених і 41,2 інтенсивно пошкоджених. Зведена характеристика фотолюмінесценції мікродіамантів з алювію Дністра і Південного Бугу показана на рис. 3.

Інфрачервона спектроскопія кристалів. Серед досліджених мікродіамантів з алювіальних відкладів Дністра і Південного Бугу 39 % кристалів належать до безазотних діамантів типу Па, 31 % кристалів — діаманти азотного типу Іа, що містять домішки азоту лише у формі агрегованих центрів А (тип ІаА) або центрів А і В1 (тип ІаАВ), 15 % кристалів — діаманти типу Іаb, що мають азот як у агрегованому стані

(центр А), так і у вигляді одиночних атомів (С-центри), причому найінтенсивнішими смугами поглинання є саме смуги С-центру, та 15 % кристалів — діаманти типу Іb, що містять азот лише в неагрегованому стані. У табл. 1 наведені дані про азотні центри в мікродіамантах переважно з руслового алювію Дністра, також проілюстровані характерні інфрачервоні спектри азотних і безазотних мікродіамантів з алювіальних відкладів (рис. 5, 6).

Серед інших домішкових центрів, що проявилися в інфрачервоних спектрах цієї колекції мікродіамантів, треба відзначити Е-центри (природа центру не з'ясована), смуга яких із частотою 1030—1050 см⁻¹ відмічена в спектрах приблизно половини досліджених кристалів. Майже в 40 % кристалів реєструється одна чи кілька смуг зв'язків >C=CH₂, найсильніша з яких має частоту 3107 см⁻¹, що характерні для багатьох діамантів з азотними центрами. Більше ніж у половині спектрів є карбонатні смуги та смуги невизначеного походження в діапазоні 1500—1580 см⁻¹. Спектри майже всіх мікродіамантів містять смуги поглинання аліфатичних вуглеводневих груп CH₂, CH₃, причому у одному з них ці смуги, так само, як смуги поглинання молекулярної води, є дуже інтенсивними. Серед інших смуг варто згадати такі, що можуть належати гідроксильним, карбоніль-

Таблиця 1. Основні азотні дефекти в мікродіамантах із четвертинних алювіальних відкладів Дністра, за даними ІЧ-спектроскопії [4], і можливі температури перебування діамантів у мантиї
Table 1. The main nitrogen defects in the microdiamonds from Quaternary alluvial sediments of the Dniester river according to IR spectroscopy [4] and possible temperatures of residuum of microdiamonds in the mantle

Номер кристала	N _{заг. вміст}	N _A	N _{B1}	(N _A + N _{B1})	N _C	% B = = N _{B1} / (N _A + N _{B1})	T, °C 2 млрд рр.
	ppm						
1	74	59	5	64	10	8	1095
2	106	99	7	106	0	7	1092
3	138	69	69	138	0	50	1165
4	169	98	71	169	0	42	1140
5	537	412	125	537	0	23	1086
6	537	222	315	537	0	59	1125
7*	892	299	0	299	593	0	—
8	1026	992	34	1026	0	3	1035
9	1031	269	30	299	732	10	1040
10*	1045	289	43	332	713	13	1050
11	1428	325	48	373	1055	13	1020
12*	1493	387	0	387	1106	0	—

* Кристали дністровського типу: 7 — додекаедроїд, 10 і 12 — тетрагексаедроїди.

* Crystals of the Dniester type: 7 — dodecahedron, 10 and 12 — tetrahexahedroids.

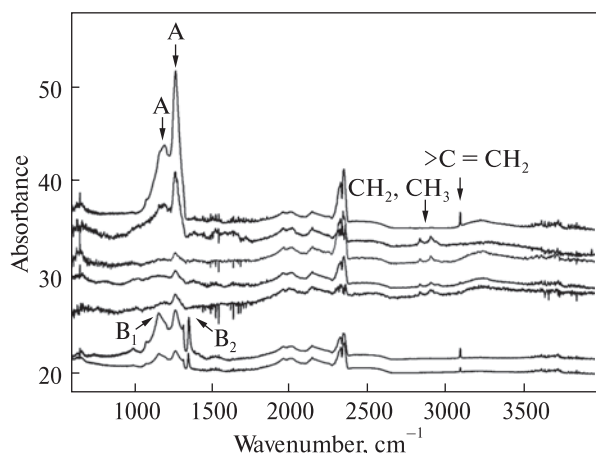


Рис. 5. Інфрачервоні спектри семи азотних мікродіамантів з алювіальних відкладів Дністра

Fig. 5. Infrared spectra of seven "nitrogen" microdiamonds from alluvium of the Dniester river

ним, NO_3 -групам, C–N або N–H зв'язкам, що спостерігались в деяких спектрах.

Раманівська спектроскопія кристалів. Через непрозорість, шорстку поверхню кристалів та сильну люмінесценцію якісні спектри комбінаційного розсіювання (спектри КР або раманівські спектри) діамантів вдалося записати лише для восьми кристалів, переважно з руслового алювію Дністра (табл. 2) [7].

Вивчені кристали діамантів схожі за частотою в спектрі КР власної лінії раманівського розсіювання, тоді як за її шириною на напіввисоті вони розрізняються. За показником γ видно, що кристали фізичного типу Па менш дефектні. В одному з них — октаедри з алювію Дністра, записано спектри від одного з включень, які в процесі запису спектрів під час нагрівання міняють своє чорне забарвлення на коричневе. Основні параметри спектра КР цього мікродіаманту: частота $1331,6 \text{ cm}^{-1}$ і напівширина $2,04 \text{ cm}^{-1}$, що свідчить про відносну досконалість структури цього кристала. Лінії спектрів КР включення в мікродіаманті: спектр для чорного включення — інтенсивна $653,5 \text{ cm}^{-1}$ і слабка $999,8 \text{ cm}^{-1}$, спектр 2 для цього ж включення, але вже коричневого — інтенсивна $284,8 \text{ cm}^{-1}$ і слабка $382,9 \text{ cm}^{-1}$, що найімовірніше належать магнетиту, який під час нагрівання під пучком лазера трансформується в гематит. Ще в двох октаедричних мікродіамантах з алювію Дністра зафіксовані такі ж включення ймовірного магнетиту, з

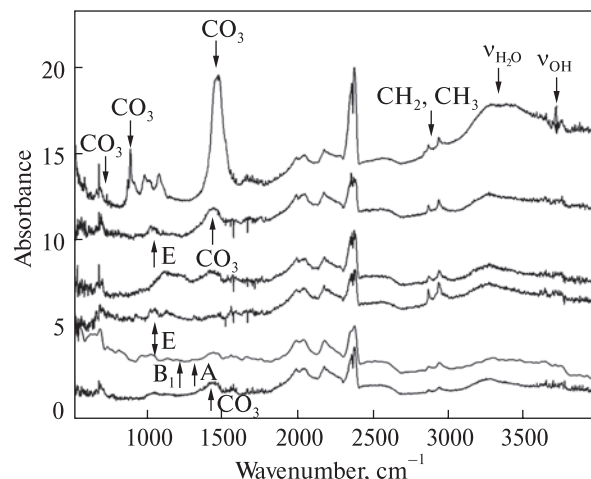


Рис. 6. Інфрачервоні спектри шести безазотних мікродіамантів з алювіальних відкладів Дністра і Південного Бугу

Fig. 6. Infrared spectra of six nitrogen-free microdiamonds from alluvium of the Dniester and Southern Bug rivers

близьким до описаного вище набором ліній і переходом магнетиту в гематит. В одному з них заміряно також включення ймовірного карбонату з інтенсивною лінією $1052,6 \text{ cm}^{-1}$.

Ізотопний склад вуглецю кристалів вивчено для восьми мікродіамантів переважно з руслового алювію Дністра, в тому числі для двох зелених кристалів [14]. Шість з ізотопно вивчених різних за забарвленням і формою мікродіамантів мають широкий інтервал значень $\delta^{13}\text{C}$ (табл. 3): від $-24,79$ до $-3,14 \text{ ‰}$, досягаючи в середньому $-12,0 \text{ ‰}$ за коефіцієнта варіації близько 50 %. Тоді як у двох морфологічно різних зелених кристалів мікродіаманту (додекаедроїда і тетрагексаедроїда) $\delta^{13}\text{C}$ становить від $-12,82$ до $-10,52 \text{ ‰}$.

Зелені мікродіаманти. Поширення, розмір і морфологія кристалів, азотні центри та ізотопний склад вуглецю. Особливої уваги як ендеміки заслуговують зелені мікродіаманти межиріччя Дністер — Південний Буг [2]. Уперше на ендемічність зелених мікродіамантів Придністров'я вказав Ю.О. Полканов [10–12]. Він виділив зелені тетрагексаедроїди в дністровський тип кристалів діаманту (рис. 7), вважаючи р. Дністер транспортером цього мікродіаманту в його гирло. Далі тетрагексаедроїди переносяться морськими течіями на захід і схід уздовж узбережжя Чорного моря [12]. Підґрунтям для виділення такого типу діаманту була не тільки незвичайна форма кристалів, а й їхнє інтенсивне зелене забарвлення (стійке за

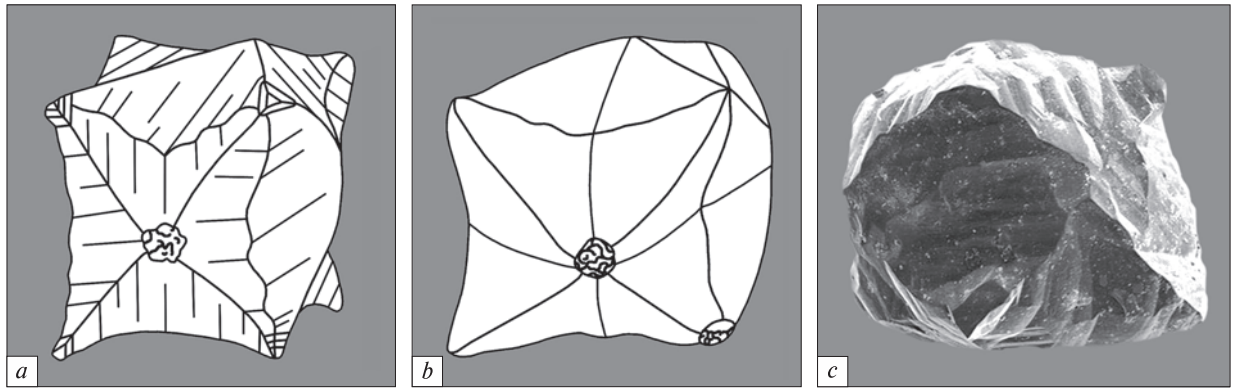


Рис. 7. Зелені мікродіаманти дністровського типу — тетрагексаедроїди: *a, b* — зарисовка кристалів, за Ю.О. Полкановим [11], *c* — тетрагексаедроїд, кристал з алювію р. Дністер (Ягорлицька депресія), розмір 0,25 мм, СЕМ знімок

Fig. 7. Green microdiamonds of the Dniester type — rounded tetrahexahedrons: *a, b* — sketch of crystals according to Yu.O. Polkanov [11], *c* — rounded tetrahexahedron, crystal from the alluvium of the Dniester river (Yagorlyk depression), size 0.25 mm, SEM image

Таблиця 2. Частота і ширина ліній на спектрах комбінаційного розсіювання діамантів межиріччя Дністер — Південний Буг та його басейнів

Table 2. Frequency and width of Raman spectra of diamonds from the Dniester — Southern Bug interfluve and their basins

Район знахідок кристалів діаманту та вік відкладів	Форма та колір кристала	Фізичний тип кристала	Частота, ν , cm^{-1}	Напівширина, γ , cm^{-1}
Кар'єр с. Строїнці, балтські піски, макрокристал	Безбарвний додекаедр	IIa	1331,57	2,54
Басейн Дністра, русловий алювій, мікрочастинки	Безбарвний октаедр	IaAB	1331,43	2,18
	Безбарвний куб	IaA	1331,10	2,68
	" "	IaA	1331,10	2,71
	Темно-зелений додекаедроїд	Iab	1331,53	3,57
	Безбарвний октаедр з включенням	IIa	1331,56	2,08
	" " "	IIa	1331,01	2,32
" " "	IIa	1331,60	2,04	

Таблиця 3. Загальна характеристика та ізотопно-геохімічні властивості мікродіамантів з алювіальних відкладів Дністра

Table 3. General characteristics and isotopic-geochemical properties of microdiamonds from Quaternary alluvial sediments of the Dniester river

Номер кристала	Маса, мкг	Форма	Колір	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
1	19	Уламок	Безбарвний	-10,21; -7,10
2	70	"	Димчастий	-7,53; -7,33
3	10	{111} + {110}	Жовтуватий	-5,23; -3,14
4	85	Куб	Безбарвний	-16,92; -16,46
5	21	"	Коричневий	-17,27; -16,56
6	19	Тетрагексаедроїд	"	-24,79
7*	44	Додекаедроїд	Зелений	-11,25; -10,52
10*	56	Тетрагексаедроїд	"	-12,82

* Кристали дністровського типу.

* Crystals of the Dniester type.

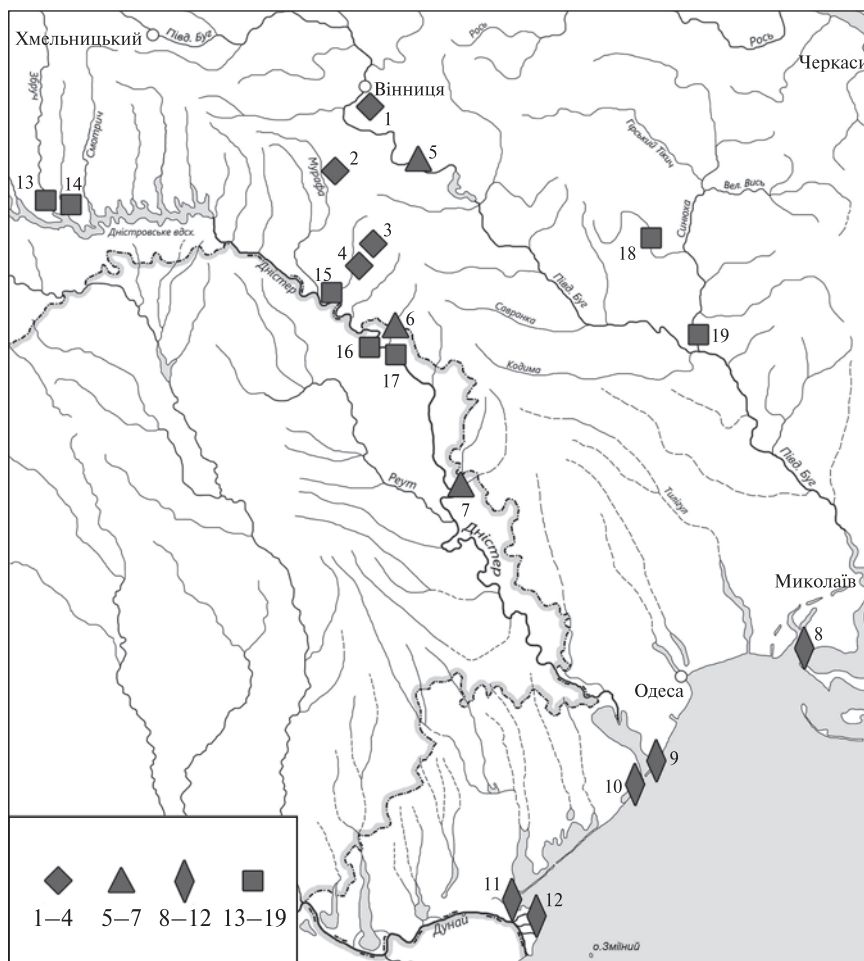


Рис. 8. Схема розподілу знахідок зелених мікродіамантів і безбарвних макродіамантів у теригенних відкладах Побужжя — Придністров'я: 1–4 — зелені мікродіаманти в балтських відкладах неогену межиріччя Дністер — Південний Буг (1 — біля с. Писарівка, 2 — біля с. Строїнці, 3 — біля м. Тростянець, 4 — біля с. Савинці), 5–7 — зелені мікродіаманти в русловому алювії рік Південний Буг і Дністер (5 — р. Південний Буг, біля с. Печера, 6 — р. Дністер, в районі Кам'янської депресії, 7 — р. Дністер, в районі Ягорлицької депресії), 8–12 — зелені мікродіаманти у відкладах пляжу північно-західного узбережжя Чорного моря, гирла і лиманів рік Південний Буг, Дністер і Дунай (8 — біля м. Очаків, 9 — біля с. Кароліно-Бугаз, 10 — біля с. Затока, 11 — біля с. Приморське, 12 — біля м. Вилкове), 13–19 — великі безбарвні діаманти в русловому алювії басейну р. Дністер і басейну р. Синюха (13 — у гирлі р. Збруч, 14 — у гирлі р. Жванчик, 15 — біля м. Ямпіль, 16 — біля с. Вертюжани, 17 — біля м. Кам'янка, 18 — біля с. Перегонівка, 19 — біля с. Синюхин Брід)

Fig. 8. Scheme of green microdiamonds and colorless macrodiamonds findings in terrigenous sediments of the Dniester — Southern Bug area: 1–4 — green microdiamonds in the Neogene sands (Baltska suite) of the Dniester — Southern Bug interfluvium (1 — near the Pysarivka village, 2 — near the Strointsi village, 3 — near the Trostyanets town, 4 — near the Savyntsi village), 5–7 — green microdiamonds in the alluvium of the Southern Bug and Dniester rivers (5 — the Southern Bug river, near the Pechera village, 6 — the Dniester river, in the area of the Kamyanka depression, 7 — the Dniester river, in the Yagorlyk depression), 8–12 — green microdiamonds in the beach sands of the north-western coast of the Black Sea, mouths and estuaries of the Southern Bug, Dniester and Danube rivers (8 — near the Ochakiv town, 9 — near the Karolino-Bugaz village, 10 — near the Zatoka village, 11 — near the Prymorske village, 12 — near the Vylkove town), 13–19 — macrodiamonds in the alluvium of the Dniester river basin and the Synyukha river basin (13 — at the mouth of the Zbruch river, 14 — at the mouth of the Zhvanchyk river, 15 — near the Yampil town, 16 — near the Vertyuzhany village, 17 — near the Kamyanka town, 18 — near the Peregonivka village, 19 — near the Synyukhin Brid village)

температури 600–800 °С) і відсутність їхнього світіння в ультрафіолетових, катодних і рентгенівських променях. Такі кривогранні тетрагексаедри є, мабуть, результатом розчинення специфічних антискелетних кристалів діаман-

ту, вони є надзвичайно рідкісними серед кристалів діаманту в кімберлітах.

Спочатку зелені тетрагексаедроїди було знайдено в декількох місцях північно-західного узбережжя Чорного моря (рис. 8): в сучасних

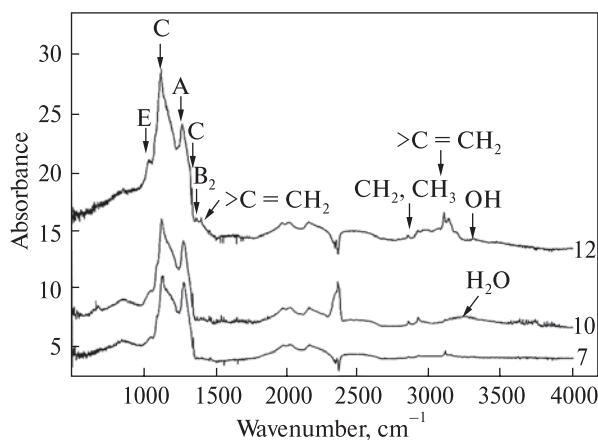


Рис. 9. Інфрачервоні спектри зелених мікродіамантів з алювію середньої течії р. Дністер [7] (кристали 7, 10 і 12 в табл. 1, 3)

Fig. 9. Infrared spectra of green microdiamonds from alluvium of the middle course of the Dniester river [7] (crystals 7, 10 and 12 in Tables 1, 3)

пісках пляжу біля с. Кароліно-Бугаз поблизу Дністровського лиману, в сучасних пісках Дністровського лиману біля с. Затока, в сучасних пісках в районі гирла Дунаю (бухта Затон біля м. Вилкове — піски русла гирла ріки і с. Приморське — піски пляжу), а також у сучасних пісках пляжу поблизу м. Очаків [12]. Трохи пізніше дністровський тип кристалів діаманту був виявлений у різнозернистих пісках із гравієм і галькою балтської світи неогену на межиріччі Дністер — Південний Буг (лише в північній частині поширення балтських відкладів, біля сіл Писарівка, Строїнці, Савинці і м. Тростянець) і в русловому алювії середньої і нижньої течії рік Дністер (Кам'янська і Ягорлицька депресії, Молдавія) та Південний Буг (біля с. Печера) [1, 2]. Це дало підстави вважати балтські відклади проміжним колектором і постачальником цього типу кристалів діаманту в річки Дністер і Південний Буг. Окрім того, були знайдені інші багатогранники мікродіамантів інтенсивного зеленого кольору — октаедр, октаедр-ромбододекаедр, додекаедроїд, куб-додекаедроїд і куб. Оскільки майже повсюди вони трапляються разом із дністровським типом кристалів, нами було висловлено припущення, що всі вони належать до парагенетичної асоціації, тобто мають єдине корінне джерело. Розмір знайдених кристалів зелених мікродіамантів не перевищує 0,35 мм, а маса кожного кристала окремо менша 60 мкг. Особливо багато зелених мікродіамантів знайдено в Ягорлицькій депресії р. Дністер — 19 криста-

лів, на березі Чорного моря біля с. Кароліно-Бугаз — 27 і біля с. Затока — 17, у балтських відкладах — 8 кристалів, а в басейні р. Південний Буг лише поодинокі кристали.

Отримані нами в лабораторіях Німеччини і Росії нові дані з мінералогії зелених мікродіамантів Придністров'я — Побужжя підтверджують як правомірність виділення дністровського типу кристалів діаманту, так і об'єднання всіх інтенсивно забарвлених зелених мікродіамантів цього регіону в парагенетичну асоціацію. За спектроскопічними особливостями в інфрачервоній області зелені додекаедроїди і тетрагексаедроїди однакові (рис. 9, табл. 1). Ці багатогранники діаманту мають різний ступінь кривогранності і без гоніометричних замірів візуально їх важко розрізнити. Для них властивий не тільки інтенсивний зелений колір, а і особливо низький ступінь агрегації домішок азоту (не більше 13 % *B*) за високої сумарної концентрації структурного азоту (892—1493 ppm), вміст одиночного азоту також високий (593—1106 ppm). Всі вони належать до типу *Iab* фізичної класифікації діаманту. Такі азотні діаманти порівняно рідкісні в кімберлітах, лампроїтах і лампрофірах.

Нові дані відповідають раніше отриманим результатам вивчення зелених мікродіамантів Побужжя — Придністров'я за допомогою методу електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) [5, 6]. ЕПР спектри різних за морфологією зелених мікродіамантів свідчать, що в них домінує азотний центр *C* (N_C), який може супроводжуватися слабкіше проявленим на спектрах ЕПР іншим парамагнітним центром N_3V . Тому високий вміст домішки одиночних атомів азоту є характерним показником зелених мікродіамантів Побужжя — Придністров'я. Він же є і причиною їх інтенсивного зеленого кольору. Якраз природним і штучним діамантам типу *Ib* фізичної класифікації, які містять домішки одиночного азоту, властиве зелене забарвлення.

Інший важливий показник зелених мікродіамантів Побужжя — Придністров'я — це вузький інтервал значень ізотопного складу їхнього вуглецю. Їхній $\delta^{13}C$ (табл. 3) становить для кристала 7 (додекаедроїд, маса 44 мкг) $-11,25\text{‰}$ і $-10,52\text{‰}$ і для кристала 10 (тетрагексаедроїд, маса 56 мкг) $-12,82\text{‰}$; середнє значення для двох кристалів $-11,53\text{‰}$. Ще декілька характерних ознак вивчених зелених мікродіамантів: на їхній поверхні не позначи-

лось механічне зношення кристалів, проте порівняно з мікродіамантами типу *Pa* вони є структурно більш дефектними (табл. 2). Так, за даними раманівського дослідження додекаедроїда, положення головної лінії відповідає $1331,53 \text{ cm}^{-1}$ за її напівширини $3,57 \text{ cm}^{-1}$ (табл. 2).

Обговорення і висновки. Проміжним колектором для мікродіамантів із четвертинних алювіальних відкладів річок Дністер і Південний Буг є балтські піски. Важливим підтвердженням цьому є локалізація і поширеність мікродіамантів дністровського типу на території межиріччя. Вони трасують шляхи їхнього надходження із північних територій поширення балтських пісків у головні водні артерії межиріччя, насамперед в алювії Дністра. Тому мінералогію діамантів із балтських і четвертинних відкладів доцільно аналізувати разом. Макродіаманти Ямпільської ділянки р. Дністер, мабуть, також надходили з балтських відкладів. Тут вони наміті недалеко від місць знахідок мікродіамантів дністровського типу, тоді як макродіаманти з алювію гирл Збруча і Жванчика (Кам'янець-Подільська ділянка Дністра), ймовірно мали інший колектор чи корінне джерело. Мікродіаманти дністровського типу на цій ділянці Дністра не виявлені. Щоправда, в 1949–1955 рр., у період знахідок великих кристалів діаманту в басейнах рік Дністер і Південний Буг, мікродіамантів тут не шукали.

Зведені відомості щодо розподілу знайдених мікродіамантів межиріччя Дністер — Південний Буг та їхніх басейнів, згідно з фізичною класифікацією, такі: безазотний тип *Pa* — 52 %, азотний тип *Ia* — 41 % (зокрема *IaA* — 3, *IaAB* — 17, *IaB* — 21 %) і азотний тип *Ib* — 7 % [4]. Загальний вміст азоту в кристалах від 74 до 1493 ppm (середній вміст — 706 ppm). Вивчені азотні кристали мікродіаманту є як середньо- та мало-, так і високоазотними. Домішка C-центрів коливається в межах 10–1106 ppm. Сумарна концентрація центрів $N_A + N_{B1}$ практично лінійно пов'язана з концентрацією A-центрів (показник кореляції дорівнює 0,94). Ступінь агрегації азоту для багатьох кристалів є мінімальним і не корелює з сумарною їхньою концентрацією. Тільки в третині вивчених кристалів азот зазнав відносно високого ступеня агрегації (*B* у межах 23–59 %). Загалом за своїми спектроскопічними властивостями мікродіаманти межиріччя та басейнів Дністра і Південного Бугу відповідають моделі декількох не пов'язаних між собою мантійних дже-

рел. За даними інфрачервоної і раманівської спектроскопії досліджені мікродіаманти містять включення карбонатів, магнетиту (?) і графіту, що характерно для мантійного алмазу. Термометричні дані для азотних мікродіамантів з алювію Дністра, наведені в табл. 1, 1020–1165 °C, відповідають 2 млрд рр. перебування їх у мантії.

Із урахуванням специфіки знайдених діамантів межиріччя Дністра — Південного Бугу та їхніх басейнів, їх можна виокремити у своєрідну діамантоносну провінцію, збагачену зеленими мікродіамантами, на відміну від решти дослідженої території України. Вони складають трохи більше третини від знайдених тут діамантів. Знахідки зелених мікродіамантів у більшості випадків не збігаються із місцями знахідок у русловому алювії кристалів макродіаманту в басейнах середньої течії рік Дністер і Південний Буг, що й дає підстави припускати як різні шляхи надходження діамантів у місця акумуляції, так і, найімовірніше, їх різні корінні джерела. Макродіаманти з басейнів рік Дністер і Південний Буг втрачені і залишилися недостатньо вивченими. Проте навіть за морфологічними даними вони відповідають діамантам із кімберлітів, лампроїтів чи лампрофірів.

Морфологічне розмаїття зелених мікродіамантів (особливо наявність серед них тетрагексаедроїдів і кубів) може свідчити про їхню так звану еклогітову асоціацію. Еклогітова асоціація діамантів, наприклад, у кімберлітах, морфологічно різноманітна, а перидотитова асоціація діамантів морфологічно значно бідніша (переважно октаедри і кристали перехідної форми октаedr-ромбододекаedr). Для більшості діамантів еклогітової асоціації прогнозується субдукційно-корове походження джерела вуглецю. Відносно "важке" значення ізотопного складу вуглецю зелених дністровських мікродіамантів не суперечить їхньому можливому еклогітовому середовищу кристалізації, оскільки інтервал значень $\delta^{13}\text{C}$ для діамантів еклогітової асоціації із кімберлітів, лампроїтів і лампрофірів дуже широкий (від $-41,3$ до $+2,7 \text{ ‰}$) [13, 15]. Низький ступінь агрегації азоту в зелених мікродіамантах може свідчити про їхнє нетривале перебування в мантійних умовах від часу їхнього утворення.

Оскільки поодинокі зелені тетрагексаедроїди дністровського типу виявлені нами також серед самотканських мікродіамантів із неогенових пісків Середнього Придніпров'я (роз-

сип Самоткань), то чи правомірна ендемічність побузько-придністровських зелених тетрагексаєдроїдів? Важливим критерієм їхньої ендемічності є значна поширеність зелених тетрагексаєдроїдів на Побужжі — Придністров'ї, а також й те, що в кожному місці численних знахідок вони складають 20—50 % від знайдених мікродіамантів і мають регіональне поширення на великій площі. Такі ознаки зелених мікродіамантів як високий вміст домішки одиначних атомів азоту і низький ступінь агрегації азоту та вузький інтервал значень ізотопного складу вуглецю лише підкреслюють їхню ендемічність. Корінні джерела зелених мікродіамантів слід шукати на північ-північний захід від області поширення балтських відкладів, оскільки джерелом теригенного матеріалу для їхнього формування були як місцеві давніші осадові породи, так і кори вивітрювання кристалічних порід Подільського мегаблоку Українського щита [3, 8, 9]. Зелені тетрагексаєдроїди не виявлені серед знайдених більше тисячі мікродіамантів із ближніх Зеленоярського і Тарасівського неогенових розсипів на Росинсько-Тікицькому мегаблочі, місце знаходження корінних джерел їхніх мікродіамантів прогнозується на Бердичівському блоці. Тому варто припустити, що Бердичівський блок не був постачальником зелених мікродіамантів у балтські відклади. У роботі [8] зазначено, що найперспективнішим щодо місць знаходження корінних джерел балтських діамантів може бути Вінницький блок.

Таким чином, мікродіаманти з балтських і генетично зв'язаних із ними четвертинних алювіальних відкладів басейнів Дністра і Південного Бугу за морфологією варіабельні від окта- до додекаєдричних і кубічних форм. Вони трапляються як у формі плоскогранних ростових форм, так і в округлих формах розчинення (додекаєдроїди, кубоїди і тетрагексаєдроїди). Також вони широко варіюють за за-

гальним вмістом структурного азоту — від безазотних до низько- і високоазотних. Значна частина кристалів є безазотними мікродіамантами. Багатьом мікродіамантам властивий аномально низький ступінь агрегації домішок азоту, що є свідченням їхнього відносно нетривалого часу перебування у мантії. Ізотопно-геохімічні дані вивчених мікродіамантів показують широкий інтервал значень ізотопного складу їхнього вуглецю. Мікродіаманти містять включення магнетиту і карбонатів. Включення магнетиту вказують на можливе еклогітове середовище кристалізації діамантів. Перераховані вище ознаки є властивими для багатьох кристалів мантійного макро- і мікродіаманту з кімберлітів, лампроїтів і лампрофірів.

Потужність літосфери Дністровсько-Бузького мегаблоку оцінюється не менше ніж у 150—200 км [3]. За даними С.М. Цимбала, мантія тут деплетована і складена лерцолітами (65—70 %), еклогітами (до 30 %) і гарцбургітами (до 3 %). Відповідно з урахуванням особливостей мінералогії діамантів межиріччя Дністер — Південний Буг та їхніх басейнів можливо прогнозувати їхнє мантійне середовище кристалізації: еклогітове, гарцбургітове і лерцолітове. Ймовірно, діаманти межиріччя Дністер — Південний Буг та їхніх басейнів можна віднести до архейських і протерозойських за віком кристалів різної мантійної асоціації (еклогітова і перидотитова, перша переважає), а їхні можливі корінні породи — кімберліти, лампроїти і лампрофіри. Проте зелені мікродіаманти дністровського типу поки що не мають повних аналогів серед кристалів цього мінералу з відомих корінних діамантоносних порід — як із мантійних вулканітів, так із метаморфічних порід.

Автор вдячний М.М. Тарану, Райнеру Томасу і В.І. Сілаєву за допомогу в аналітичних дослідженнях мікродіамантів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бобрієвич А.П., Дружинин Л.Н., Квасниця В.Н., Кручек А.И., Лавров Д.А., Смирнов Г.И. Алмазоносность кластических образований балтской свиты Украины. *Литология и полезные ископаемые*. 1975. № 4. С. 119—127.
2. Бобрієвич А.П., Квасниця В.Н., Сизова Р.Г., Смирнов Г.И. Распространение и особенности зеленых алмазов в разновозрастных терригенных отложениях Правобережной Украины. *Минералогия осадочных образований*. Киев: Наук. думка, 1975. Вып. 2. С. 104—108.
3. Гейко Ю.В., Гурский Д.С., Лыков Л.И., Металиди В.С., Павлюк В.Н., Приходько В.Л., Цымбал С.Н., Шимкив Л.М. Перспективы коренной алмазоносности Украины. Киев-Львов: Центр Европы, 2006. 200 с.
4. Ільченко К.О., Квасниця В.М., Таран М.М. Мікроалмази із кімберлітів і розсипні алмази України: їх особливості за даними інфрачервоної спектроскопії. *Зан. Укр. мінерал. тов-ва*. 2007. 4. С. 13—37.

5. Квасница В.Н. Мелкие алмазы. Киев: Наук. думка, 1985. 215 с.
6. Квасница В.Н., Мазыкин В.В., Матяш И.В., Цымбал С.Н. Спектры ЭПР мелких природных алмазов и их возможное генетическое значение. *Минерал. журн.* 1981. 3, № 1. С. 89–92.
7. Квасница В.М., Таран М.М., Вірт Р., Віденбек М., Томас Р., Лупашко Т.М., Ільченко К.О. Нові дані про українські алмази. *Минерал. журн.* 2005. 27, № 4. С. 47–58.
8. Металіди В.С., Павлюк В.М., Приходько В.Л. Алмазоносність південно-західної частини Українського щита і його схилів. *Минеральні ресурси України.* 1999. № 3. С. 9–12.
9. Павлюк В.Н., Довгань Р.Н., Катюк І.Ю., Цымбал Ю.С. Состояние и перспективы поисковых работ на алмазы в пределах юго-западной части Украинского щита. *Моделі утворення алмазу та його корінних джерел. Перспективи алмазоносності Українського щита і суміжних територій. Зб. тез Міжнар. наук. конф.* (Київ, 11–13 верес. 2012 р.). Відп. ред. В.М. Квасница. ІГМР НАН України. Київ: КОМПРИНТ, 2012. С. 150–152.
10. Полканов Ю.А. Мелкие алмазы песчаных отложений: распространение, свойства, происхождение, значение. Симферополь: СПД Барановский А.Э., 2009. 228 с.
11. Юрк Ю.Ю., Кашкаров И.Ф., Полканов Ю.А., Еременко Г.К., Яловенко И.П. Алмазы песчаных отложений Украины. Киев: Наук. думка, 1973. 167 с.
12. Яловенко И.П., Полканов Ю.А., Сторчак П.Н., Бирюкова И.А. Новые данные об алмазоносности песчаных отложений юга Украины и Молдавии. *Геология и рудоносность юга Украины.* 1969. Вып. 2. С. 109–114.
13. Cartigny P. Stable isotopes and the origin of diamond. *Elements.* 2005. 1 (2). P. 79–84. <https://doi.org/10.2113/gselements.1.2.79>
14. Kvasnitsa V.N., Silaev V.I., Smoleva I.V. Carbon isotopic composition of diamonds in Ukraine and their probable polygenetic nature. *Geochemistry Intern.* 2016. 54, № 11. P. 948–963. <https://doi.org/10.1134/S0016702916090020>
15. Shirey B.S., Cartigny P., Frost J.D., Keshav Sh., Nestola F., Nimis P., Pearson G.D., Sobolev V.N., Walter J.M. Diamonds and the geology of mantle carbon. *Revs Mineral. and Geochem.* 2013. 75. P. 355–421. <https://doi.org/10.2138/rmg.2013.75.12>

Надійшла 22.05.2020

REFERENCES

1. Bobrievich, A.P., Druzhinin, L.N., Kvasnitsa, V.N., Kruchek, A.I., Lavrov, D.A. and Smirnov, G.I. (1975), *Lithology and Mineral Resources*, No. 4, pp. 119-127 [in Russian].
2. Bobrievich, A.P., Kvasnitsa, V.N., Sizova, R.G. and Smirnov, G.I. (1975), *Mineralogy of sedimentary formations*, Vyp. 2, Kyiv, UA, pp. 104-108 [in Russian].
3. Geiko, Yu.V., Gursky, D.S., Lykov, L.I., Metalidi, V.S., Pavlyuk, V.N., Prikhodko, V.L., Tsybmal, S.N. and Shimkiv, L.M. (2006), *Prospects of diamond deposits in Ukraine*. Publ. House Center of Europe, Kyiv-Lvov, UA, 200 p. [in Russian].
4. Ilchenko, K.O., Kvasnytsya, V.M. and Taran, M.M. (2007), *Proc. Ukr. Mineral. Soc.*, Vol. 4, Kyiv, UA, pp. 13-37 [in Ukrainian].
5. Kvasnitsa, V.N. (1985), *Small diamonds*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 216 p. [in Russian].
6. Kvasnitsa, V.M., Mazykin, V.V., Matyash, I.V. and Tsybmal, S.N. (1981), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 3, No. 1, Kyiv, UA, pp. 89-92 [in Russian].
7. Kvasnytsya, V.M., Taran, M.M., Wirth, R., Widenbeck, M., Thomas, R., Lupashko, T.M. and Ilchenko, K.O. (2005), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 27, No. 4, Kyiv, UA, pp. 47-58 [in Ukrainian].
8. Metalidi, V.S., Pavlyuk, V.M. and Prykhodko, V.L. (1999), *Mineral resources of Ukraine*, No. 3, Kyiv, UA, pp. 9-12 [in Ukrainian].
9. Pavlyuk, V.N., Dovgan, R.N., Katyuk, I.Yu. and Tsybmal, Yu.S. (2012), *Models of diamond formation and its native sources. Prospects of diamond deposits in the Ukrainian Shield and contiguous territories*, Abstr. Int. sci. conf.. Kyiv, 11-13 Septem. 2012, IGMOF NAS of Ukraine, Komprint press, Kyiv, UA, pp. 150-152 [in Russian].
10. Polkanov, Yu.A. (2009), *Fine diamonds of sand deposits: distribution, properties, origin, value*, SPD Baranovsky A.E., Simferopol, UA, 228 p. [in Russian].
11. Yurk, Yu.Yu., Kashkarov, I.F., Polkanov, Yu.A., Eremenko, G.K. and Yalovenko, I.P. (1973), *Diamonds from sands of Ukraine*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 167 p. [in Russian].
12. Yalovenko, I.P., Polkanov, Yu.A., Storchak, P.N. and Birjukova, I.A. (1969), *Geology and ores of the Southern part of Ukraine*, Vyp. 2, Dnipropetrovsk, UA, pp. 109-114 [in Russian].
13. Cartigny, P. (2005), *Elements*, Vol. 1, No. 2, pp.79-84. <https://doi.org/10.2113/gselements.1.2.79>
14. Kvasnitsa, V.N., Silaev, V.I. and Smoleva, I.V. (2016), *Geochemistry Intern.*, Vol. 54, No. 11, RU, pp. 948-963. <https://doi.org/10.1134/S0016702916090020>
15. Shirey, B.S., Cartigny, P., Frost, J.D., Keshav, Sh., Nestola, F., Nimis, P., Pearson, G.D., Sobolev, V.N. and Walter, J.M. (2013), *Revs Mineral. and Geochem.*, Vol. 75, pp. 355-421. <https://doi.org/10.2138/rmg.2013.75.12>

Received 22.05.2020

V.M. Kvasnytsya, DrSc (Mineralogy and Crystallography), Prof., Head of Department
M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: vmkvas@hotmail.com
<http://orcid.org/0000-0002-3692-7153>

DIAMONDS FROM TERRIGENOUS DEPOSITS OF DNIESTER AND SOUTHERN BUG RIVER BASINS

Summarized data on more than 120 diamond crystals from the Neogene (Baltika suite) and Quaternary alluvial sediments of the Dniester — Southern Bug interfluvium and their basins were studied: 35 microdiamonds and 1 macrodiamond from the Neogene (Baltika suite) sands and 85 microdiamonds from alluvial sands. Using infrared microscopy, Raman spectroscopy and isotopic analysis of carbon a little more than four dozen microdiamonds (less than 0.5 mm in size) and one macrodiamond have studied in details. According to morphology, microdiamonds from the Neogene (Baltika suite) sands are mainly represented by cubes, octahedrons and rhombic dodecahedrons, as well as crystal fragments. Their photoluminescence is orange, green and yellowish green. Almost half of the crystals do not show luminescence under ultraviolet light. The macrodiamond and several microdiamonds are nitrogen-free crystals of type *IIa* by physical classification. According to Raman spectroscopy, they are relatively structurally more perfect than nitrogen-containing crystals. Microdiamonds from the alluvium of the Dniester and Southern Bug basins are represented in almost equal proportions by octahedrons and rhombic dodecahedrons, cubes and combination crystals, as well as crystal fragments. Photoluminescence of these diamonds is often orange and green, less common blue and yellow, and is absent for a significant part of the crystals. Among the investigated microdiamonds from the alluvium sands, 39% of the crystals are nitrogen-free type *IIa* diamonds, 31% of the crystals — *Ia* type diamonds, 15% of the crystals — *Iab* type diamonds and 15% of the crystals — *Ib* type diamonds. Microdiamonds from the alluvium of the Dniester basin have a wide range of $\delta^{13}\text{C}$ values: from -24.79 to -3.14‰ (average -11.94‰). A specific feature of the microdiamonds of the Dniester — Southern Bug interfluvium and their basins is the wide distribution of unique green rounded crystals among them — tetrahedrons and rhombic dodecahedrons. They are characterized by a high content of single nitrogen impurities (593–1106 ppm), a low degree of aggregation of nitrogen atoms (0–13%), and a narrow range of carbon isotopic composition values (average -11.53‰ $\delta^{13}\text{C}$). They are classified as endemic diamonds, which features indicate their local indigenous sources. The distribution of green microdiamonds was analyzed and an assumption was made about their genesis and the possible finding of their host sources. Issues of the origin of diamonds of the Dniester — Southern Bug interfluvium and their basins, their possible crystallization medium, and host rocks are considered.

Keywords: placer microdiamonds, crystal morphology, nitrogen impurity centers, carbon isotopic composition, the Dniester — Southern Bug interfluvium, the Ukrainian Shield.