

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.02.003>
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, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: vmkvas@hotmail.com
<http://orcid.org/0000-0002-3692-7153>

МІКРОДАМАНТИ З НЕОГЕНОВОГО РОЗСИПУ ЗЕЛЕНИЙ ЯР (РОСИНСЬКО-ТІКИЦЬКИЙ МЕГАБЛОК УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА)

Викладено результати вивчення колекції мікродіамантів із неогенового розсипу Зелений Яр на Росинсько-Тікицькому мегаблоці Українського щита. Колекція становить 102 мікродіаманти, розмір кристалів 0,2–0,5 мм. Наведено результати комплексного вивчення мікродіамантів: кристаломорфології, фотолюмінесценції, інфрачервоної і раманівської спектроскопії, ізотопного складу вуглецю і гелію. Мікродіаманти представлені кубами, комбінаційними кристалами $\{111\} + \{110\} + \{100\}$, кубо-октаедрами, октаедрами і перехідними формами $\{111\} + \{110\}$, ромбододакаедри є рідкісними. Октаедричні кристали домінують серед вказаних вище морфологічних типів кристалів. Значна частина мікродіамантів є пошкодженими кристалами та їх уламками. До 20 % вивчених мікродіамантів мають жовтий, зелений, рожево-фіолетовий, бурий, сірий і чорний кольори. Найбільше забарвлених кристалів серед кубів. До 70 % вивчених мікродіамантів світяться в ультрафіолеті синьо-блакитним, зеленим, жовтим і помаранчевим кольорами. Значна частина мікродіамантів, особливо кубів і кристалів комбінаційної форми $\{111\} + \{110\} + \{100\}$, має помаранчеву фотолюмінесценцію (центр 575 нм). Серед вивчених мікродіамантів багато безазотних кристалів (тип Іа — 50 %), а серед азотних кристалів тип Іа становить 45 % (серед них підтипи ІаА — 29 %, ІаАВ — 11 % і ІаВ — 5 %) і тип Іб — 5 %. Вміст домішок азоту в кристалах коливається від 57 до 612 ppm (середній вміст азоту — 224 ppm). У частині зеленоярських мікродіамантів зафіксовані центри В2 (лінії 1358–1380 cm^{-1}) і водневі центри (3107 cm^{-1} , 1405 cm^{-1}). Раманівська лінія мікродіамантів у межах від 1331,25 cm^{-1} до 1331,75 cm^{-1} за її шириною на напіввисоті від 2,04 cm^{-1} до 4,47 cm^{-1} . Ізотопний склад вуглецю мікродіамантів має дуже широкий діапазон від –26,74 до –3,55 ‰ $\delta^{13}\text{C}$. Вміст ізотопів гелію для вивченого кристала становить: $^3\text{He} = 73,42 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{g}$ і $^4\text{He} = 0,265 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$. З врахуванням широкого діапазону значень ізотопного складу вуглецю $\delta^{13}\text{C}$, підвищеного вмісту азоту і поширеної кубічної форми кристалів можна передбачати еклітову асоціацію зеленоярських мікродіамантів. Місце розташування корінних порід зеленоярських мікродіамантів прогнозується на Бердичівському піднятті Подільського блоку Українського щита.

Ключові слова: мікродіаманти, морфологія, азотні центри, ізотопний склад вуглецю, неогеновий розсип, Український щит.

Вступ. Мікродіаманти в неогеновому розсипі Зелений Яр уперше виявлено геологами Інституту мінеральних ресурсів (ІМР) МГ УРСР І.Ф. Кашкаровим і Ю.О. Полкановим у 1964 р. у ході технологічного збагачення пісків із неогенових титано-цирконієвих розсипів Українського щита (УЩ). Тоді, за даними Правобережної геологічної експедиції, з проби пісків розсипу Зелений Яр масою 4 т виділено 404 мік-

родіаманти. На початку 1970-х рр. роботами співробітників Побузької геологорозвідувальної партії під керівництвом Д.А. Лаврова та за участі автора цієї публікації відібрано і попередньо збагачено пробу зеленоярських пісків об'ємом 5 m^3 (масою орієнтовно 11 т). У ІМРі отримано з цієї проби концентрат важких мінералів, із якого виділено 102 мікродіаманти. Пізніше у другій половині 1980-х рр. геологами

Цитування: Квасниця В.М. Мікродіаманти з неогенового розсипу Зелений Яр (Росинсько-Тікицький мегаблок Українського щита). *Мінерал. журн.* 2021. 43, № 2. С. 03–11. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.02.003>



Рис. 1. Схема розміщення неогенових розсипів Зелений Яр і Самоткань, а також метеоритних кратерів Білилівка та Іллінці на Українському щиті

Fig. 1. Location scheme of the Zeleny Yar and the Samotkan Neogene placers as well as the Bilyivka and the Ilintsi meteorite craters on the Ukrainian Shield

Правобережної геологічної експедиції під керівництвом Е.В. Мельничука відібрано пробу зеленоярських пісків масою понад 19,2 т, із якої виділено 620 мікродіамантів (дані Правобережної геологічної експедиції). Отже, загальна кількість видобутих зеленоярських мікродіамантів становила 1126 кристалів розміром 0,1–0,7 мм, які намито з понад 34 т зеленоярського піску. За даними Ю.О. Полканова, вміст діаманту в розсипу Зелений Яр становить 0,06 карата на 1 м³ рудного піску.

Зеленоярські мікродіаманти представлені не менш ніж двома явно вираженими геолого-генетичними типами — мантійними й імпактними кристалами. Останній тип становить орієнтовно 3 % від видобутих мікродіамантів, його мікрочастини є параморфозами по графіту. За даними С.М. Цимбала, з можливих мінералів-супутників мантійного діаманту в розсипу Зелений Яр є хромшпінеліди і помірно магнезійні ільменіти. Зеленоярські мікродіаманти мантійного типу є найбільшими серед мікродіамантів із неогенових титано-цирконієвих розсипів України, порівняно з мікродіамантами з сусіднього на північний схід неогенового розсипу Тарасівка та багатого на мікродіаманти неогенового розсипу Самоткань на Середньопридніпровському мегаблоці УЩ [10, 14].

Розсип Зелений Яр є родовищем титану і цирконію. Водночас і його мікродіаманти заслуговують особливої уваги, оскільки, на нашу думку саме в цьому регіоні УЩ можна вийти без великих майбутніх затрат на ймовірне міс-

це розташування корінних джерел діаманту, простежуючи шлях їхнього надходження в розсип завдяки здійсненому детальному вивченню літології і мінералогії регіону. З'ясування природи цих мікродіамантів має сприяти також уточненню їхнього геолого-генетичного типу. Проте всебічного вивчення і відповідно викладу даних із мінералогії зеленоярських мікродіамантів раніше не зроблено, окрім їхнього стислого опису в монографіях [4, 10, 11, 13, 14] та у статті [3], в яких відносно добре охарактеризовано лише морфологію і фотолумінесценцію кристалів. Далі викладено матеріал багаторічного комплексного вивчення мінералогії зеленоярських мікродіамантів на основі вказаної колекції із 102 кристалів. Останнім часом для них отримано важливі результати про вміст і стан домішок азоту та про їхній ізотопний склад вуглецю.

Мета цієї публікації — висвітлити нові дані про мінералогію мікродіамантів із неогенового розсипу Зелений Яр для того, щоб розкрити їхню мантійну природу та умови кристалізації, а також спрогнозувати можливі геолого-генетичні типи їхніх корінних джерел.

Геологія. Коротку характеристику розсипу Зелений Яр наводимо за даними Правобережної геологічної експедиції і С.М. Цимбала, який уперше детально описав це геологічне неогенове (міоценове) утворення [12]. Розсип розташований у південно-західній частині Росинсько-Тікицького мегаблоку в 12 км на північний схід від м. Оратів (рис. 1) і має алювіальне походження. Він складений дрібно- і

середньозернистими кварцовими пісками і пісковиками верхнього горизонту полтавської серії новопетрівської світи. Ці піски виповнюють поховану річкову долину північно-західного напрямку, простежену на 40 км довжини за ширини 1–3 км і потужністю від 2–5 до 10–15 м. Кристали важких мінералів розсипу (циркон, рутил, ільменіт, монацит, турмалін, ставроліт) зазнали високого ступеня механічного зносу (обкатаності), що вказує на віддаленість їхніх корінних джерел і тривале спільне перебування в умовах седиментації. На думку С.М. Цимбала, розсип утворився внаслідок перемивання та перевідкладення пісків середнього горизонту полтавської серії під час формування палеодолини міоценової річки. Материнськими породами для важких мінералів були різні петротипи магматичних і метаморфічних порід та їх кори вивітрювання.

Зразки і методи дослідження. Комплексно дослідженими є 102 мікродіаманти. Значну кількість кристалів вивчено з застосуванням інфрачервоної і Раманівської спектроскопії та ізотопного аналізу вуглецю кристалів. Інфрачервоні спектри (ІЧ-спектри) діамантів у області $400\text{--}4500\text{ см}^{-1}$ одержано на обладнаному мікроскопом Фур'є спектрометрі *Bruker IFS-66* у 2005–2006 рр. у Німеччині, в Центрі геологічних досліджень м. Потсдам. Також тоді ж у Центрі геологічних досліджень м. Потсдам вивчено кристали діаманту за допомогою методу Раманівської спектроскопії (прилад — *Dilor XY Laser Raman Triple 800 nm* спектрометр з оптичним мікроскопом *Olympus* і 80-кратним об'єктивом). Використано лазер "a *Coherent Arion Laser, Model Innova 70-3*" (лінія збудження зразків 514 нм за 150 мВ). Вивчення ізотопного складу вуглецю в мікродіамантах здійснено у 2012–2013 рр. в ЦКП "Геонаука" Інституту геології Комі НЦ Уральського відділення РАН (Росія) на аналітичному комплексі, що охоплює 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 (C₈H₉NO)*. Для кожного кристала зроблено не менше двох вимірювань, значення ізотопного коефіцієнта $\delta^{13}\text{C}$ розраховували відносно стандарту ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 0,0112372$). Водночас похибка становила $\pm 0,2\%$. Ізотопний склад гелію в декількох мікродіамантах із неогенових розсипів Зелений Яр і Самоткань вивчався у 2000 р. у Ка-

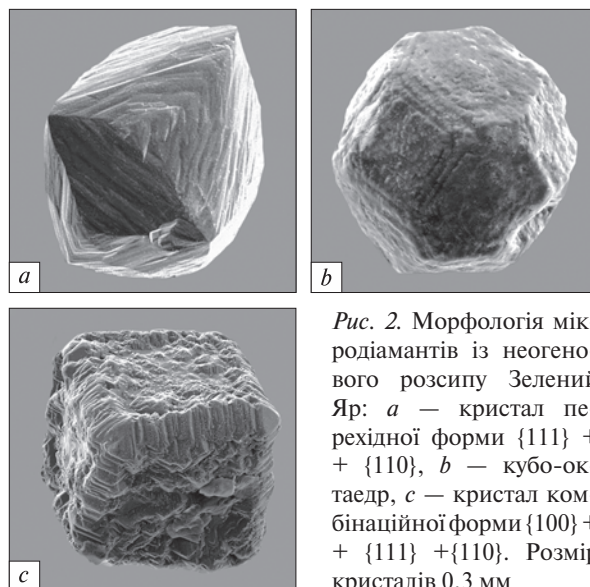


Fig. 2. Morphology of microdiamonds from the Zeleny Yar Neogene placer: a — crystal of transitional form $\{111\} + \{110\}$, b — cube-octahedron, c — crystal of combinational form $\{100\} + \{111\} + \{110\}$. The size of the crystals is 0.3 mm

ліфорнійському технологічному інституті (*CALTECH*), США. Морфологічні дослідження кристалів виконано в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України з використанням растрового електронного мікроскопа *JSM-6700F*, обладнаного енергодисперсійною системою для мікроаналізу *JED-2300 (JEOL, Японія)*. Отримання РЕМ-зображень алмазів здійснювали за прискорювальної напруги 15 кВ, струму зонда $6 \cdot 10^{-10}$ А та діаметра зонда 1–2 мкм. Фотолюмінесцентні дослідження мікродіамантів здійснено у Геологічному інституті АН УРСР у 1972 р. на люмінесцентному мікроскопі МЛ-2А. Джерелом світла була ртутна лампа ДРШ-250 з інтенсивним випромінюванням у синьофіолетовій 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. *Морфологія кристалів.* Мікродіаманти розсипу Зелений Яр представлені кубами, кристалами комбінаційної форми $\{111\} + \{110\} + \{100\}$, кубо-октаедрами, октаедрами і кристалами перехідної форми $\{111\} + \{110\}$, ромбододекаедри є рідкісними (рис. 2). На кристалах комбінаційної форми октаедр, ромбододекаедр і куб можуть мати

різний розвиток, тому габітус таких кристалів може бути октаедричним, кубічним і зрідка ромбододекаедричним. Співвідношення вказаних морфологічних типів кристалів діаманту є неоднаковим у різних намитих колекціях кристалів. Проте у всіх колекціях переважають октаедри і кристали перехідної форми $\{111\} + \{110\}$, хоча кубів також багато. Загалом частка кристалів кубічного габітуса (куби, кубоїди і куби з гранями октаедра та ромбододекаедра) в цих колекціях є, за даними Правобережної геологічної експедиції, значною (18–55 %).

Збереженість кристалів. Майже половина зеленоярських мікродіамантів (48 %) представлена зношеними кристалами і уламками, частково зношеними кристалами (18 %) і тільки орієнтовно третина кристалів була добре збережена (34 %). Найкраще збереженими є куби і кристали комбінаційної форми. В інших ко-

лекціях відзначено кращу збереженість кристалів [11]. Проте інтенсивне зношення кристалів (зовсім стерті ребра і вершини та матова поверхня граней) трапляється рідко, а округлі обкатані кристали не відзначено.

Забарвлення. До 20 % зеленоярських мікродіамантів мають жовтий, зелений, рожево-фіолетовий, бурий, сірий і чорний кольори. Інтенсивність жовтого і зеленого кольору незначна, сірий і чорний кольори часто поєднуються. Рожево-фіолетове забарвлення буває інтенсивним, особливо серед кубічних кристалів. Забарвлення мікродіамантів пов'язано з габітусом кристалів. Октаедри, кристали перехідної форми $\{111\} + \{110\}$ на 73–88 % є безбарвними і жовтуватими (9–18 %), тоді як куби є переважно рожево-фіолетовими (21 %), бурими (21 %), жовтими (17 %), сірими і чорними (17 %) та зеленими (8 %). Кристали комбіна-

Таблиця 1. Основні азотні центри в мікродіамантах із неогенового розсипу Зелений Яр, за даними ІЧ-спектроскопії [2], і можливі температури перебування діамантів у мантиї

Table 1. The main nitrogen centers in the microdiamonds from the Zeleny Yar Neogene placer according to IR spectroscopy [2] and possible temperatures of residuum of microdiamonds in the mantle

Кристал	N_A	N_{B1}	$(N_A + N_{B1})$	N_C	% $B = N_{B1}/(N_A + N_{B1})$	T, °C 2 млрд рр.
	ppm					
1	45	16	61	—	26	1160
2	31	26	57	10	46	1175
3	70	0	70	—	0	—
4	99	0	99	—	0	—
5	136	0	136	—	0	—
6	159	0	159	—	0	—
7	231	41	272	—	15	1090
8	177	0	177	32	0	—
9	347	0	347	—	0	—
10	69	405	474	—	85	1190
11	72	540	612	—	88	1185

Таблиця 2. Дані раманівських спектрів мікродіамантів із неогенового розсипу Зелений Яр [5]

Table 2. Data of Raman spectra of microdiamonds from the Zeleny Yar Neogene placer [5]

Мікродіамант	Головна лінія, cm^{-1}	$FWHM$, cm^{-1}
Безбарвний октаедр	1331,44	2,04
Двійник безбарвних октаедрів	1331,75	2,28
Жовтуватий октаедр	1331,55	2,56
Октаедр з коричневою плямою пігментації	1331,36	4,35
Жовтуватий кубо-октаедр	1331,25	3,09
Димчастий куб	1331,32	3,11
Коричнюватий куб	1331,32	4,47

ційної форми {111} + {110} + {100} є найчастіше безбарвними (50 %), рожево-фіолетовими (31 %) та сірими і чорними (12 %).

Фотолюмінесценція. До 70 % зеленоярських мікродіамантів світяться в ультрафіолеті синьо-блакитним, зеленим, жовтим і помаранчевим кольорами. Водночас тільки незначна частина октаєдрів має синьо-блакитну фотолюмінесценцію (ФЛ), решта октаєдрів світиться зеленим, помаранчевим і жовтим кольорами. Тоді як значна частина кубів і кристалів комбінаційної форми {111} + {110} + {100} має помаранчеву ФЛ, менша частина кубів — жовту і зелену ФЛ. Ще незначна частина кристалів має невиразне світіння. Часто основний колір ФЛ поєднується з певним відтінком як зеленувато-блакитний, жовто-зелений, червоно-помаранчевий.

ФЛ мікродіамантів із розсіпу Зелений Яр зумовлена різними дефектними центрами — переважно азотними центрами: блакитна (центр N3), зеленувато-блакитна (центри N3, N3 і N4), зелена (центр N3) і жовто-зелена (центри N3 і N3), жовто-зелена (центри N3, N3 і 575 нм), жовто-зелена (центри N3 і 575 нм), червона і помаранчева (центри 409 нм і 575 нм). Виділено три групи кристалів з різними центрами ФЛ [5]. Так, октаєдри, кристали перехідної форми {111} + {110} і додекаєдроїди мають такі колір і відповідні центри ФЛ: блакитний (N3), зеленувато-блакитний (N3 > N3 (N4)), зелений (N3) і (N3 = N3), жовто-зелений (N3 < N3) і (N3 < N3 > 575 нм) і коричневий (N3 = N3 = 575 нм). Для кристалів комбінаційної форми {100} + {110} + {111} і деякої частини

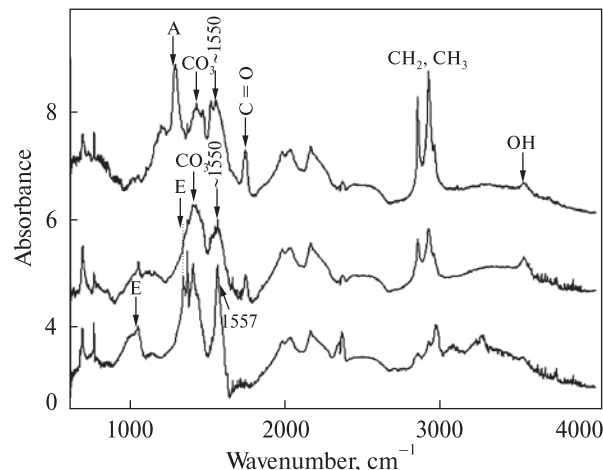


Рис. 3. Інфрачервоні спектри мікродіамантів із неогенового розсіпу Зелений Яр [2]

Fig. 3. Infrared spectra of microdiamonds from the Zeleny Yar Neogene placer [2]

кристалів перехідної форми {111} + {110} властивий жовто-зелений колір і відповідні центри ФЛ (N3 > 575 нм + лінія 465 нм). У кубах, кубоїдах і кубах із гранями октаєдра і ромбододекаєдра світіння помаранчеве (N3 < 575 нм + лінія 465 нм) і червоне (575 нм і 409 нм < 575 нм + лінія 465 нм). Також у спектрах ФЛ зеленоярських мікродіамантів виявлено центр GR-1 і лінію 630 нм (усне повідомлення О.Ю. Палкіної).

Інфрачервона спектроскопія. Значна частина FTIR-спектроскопічно вивчених мікродіамантів розсіпу Зелений Яр є безазотними чи відносно малоазотними підтипу IaA (табл. 1, рис. 3), з деяким зрушенням у бік підтипу IaAB. У таких кристалах виявлені B1-центри з часто-

Таблиця 3. Загальна характеристика та ізотопно-геохімічні властивості мікродіамантів із неогенового розсіпу Зелений Яр [15]

Table 3. General characteristics and isotopic-geochemical properties of microdiamonds from the Zeleny Yar Neogene placer [15]

Кристал	Маса, мкг	Форма	Колір	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
1	39	Уламок	Безбарвний	-3,55
2	16	"	Жовтуватий	-20,73
3	24	{111} + {110}	"	-22,60; -22,31
4	18	{111} + {110}	"	-7,50; -4,09
5	26	{111} + {110} + {100}	Безбарвний	-26,74; -25,62
6	26	Додекаєдроїд	Жовтуватий	-6,13; -5,10
7	23	Куб	Сірий	-26,26
8	13	"	Коричневий	-4,47; -2,01
9	22	"	"	-16,98
10	23	{100} + {111} + {110}	Рожево-фіолетовий	-16,57

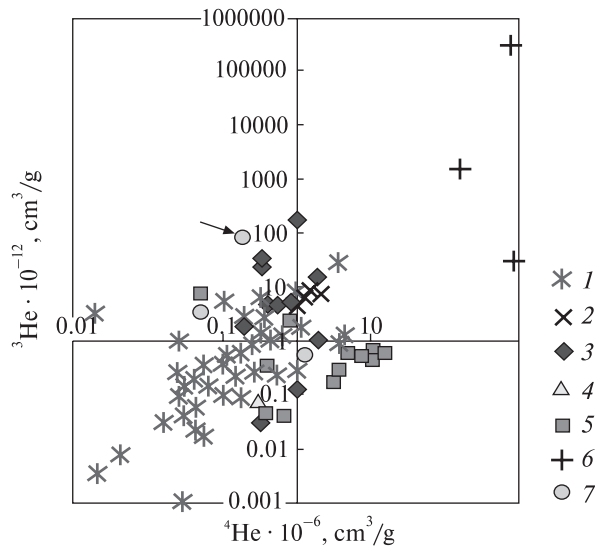


Рис. 4. Зіставлення ізотопного складу гелію в мікродіамантах України, мікродіамантах Казахстану і макродіамантах кімберлітового і лампроїтового типу з різних діамантоносних провінцій [5, 6]: 1 — Південна Африка, 2 — Центральна Африка, 3 — Якутія, 4 — Індія, 5 — Австралія (лампроїти), 6 — Казахстан (метаморфічні породи), 7 — Україна, розсип Зелений Яр (показано стрілкою) і розсип Самоткань

Fig. 4. Comparison of the isotopic composition of helium in microdiamonds of Ukraine, microdiamonds of Kazakhstan and macrodiamonds of kimberlite and lamproite type from different diamondiferous provinces [5, 6]: 1 — South Africa, 2 — Central Africa, 3 — Yakutia, 4 — India, 5 — Australia (lamproites), 6 — Kazakhstan (metamorphic rocks), 7 — Ukraine, Zeleny Yar placer (shown by arrow) and Samotkan placer

тою поширення орієнтовно 45 % і так звані *D*-центри [2], концентрація яких коливається в межах 5–20 ppm. Останні виявляються по малоінтенсивній дифузійній смузі інфрачервоного поглинання в діапазоні 1150–1350 cm^{-1} . Вміст центрів *B2* (так звані дефектні центри плейтлетс — пластинчасті утворення інтерстиціального характеру, які зумовлені зміщеннями у ґратці діаманту і представлені переважно атомами вуглецю з деякою кількістю атомів азоту, в ІЧ спектрах смуга 1358–1380 cm^{-1} , а також лінії 1430 і 330 cm^{-1}) від 0,04 до 3,18 умовних одиниць за середнього вмісту 0,54 у. о. Вони фіксуються тільки разом з *B1*-центрами в октаедричних і перехідних $\{111\} + \{110\}$ кристалах. Концентрація плейтлетс в цих кристалах позитивно корелює з вмістом азотного центру *B1*. У деяких зеленоярьських мікродіамантах також зафіксовано водневі центри (3107, 1405 cm^{-1}), як у кубічних, так і октаедричних кристалах. Ці мікродіаманти збагачені домішками азоту, проте позитивної коре-

ляції між вмістом азоту і водню не виявлено. Вміст водневих центрів невисокий від 0,036 до 0,383 у. о. — середній вміст 0,056 у. о.

Загалом серед мікродіамантів розсипу Зелений Яр багато безазотних кристалів (тип *Pa* — 50 %), а серед азотних кристалів тип *Ia* складає 45 % (серед них підтипи *IaA* — 29 %, *IaAB* — 11 % і *Iab* — 5 %) і тип *Ib* — 5 % [2]. Вміст домішок азоту в кристалах коливається від 57 до 612 ppm (середній вміст азоту — 224 ppm). Температура перебування азотних мікродіамантів (тип *IaAB*) у мантії для 2 млрд рр., яка обрхована за методикою В.Р. Тейлора і Х.Д. Мілледж, лежить у межах 1090–1190 °С.

Раманівська спектроскопія. Для семи різних за габітусом і забарвленням мікродіамантів записано спектри комбінаційного розсіювання (КР) (табл. 2), які засвідчили ідентифікацію кристалів як діамантів [5]. Вивчені кристали мікродіамантів подібні за положенням головної раманівської лінії в спектрі КР, тоді як за її шириною на напіввисоті — *FWHM* вони відмінні. Пігментований октаедр і куби мають вищі значення *FWHM*, які можна вважати дефектнішими кристалами.

Для сірих і чорних включень у чотирьох мікродіамантах записано спектри КР: октаедр — інтенсивна лінія 655,2 cm^{-1} із додатковою слабкою 287,1 cm^{-1} , двійник октаедрів — інтенсивна лінія 636,7 cm^{-1} із додатковою 974,5 cm^{-1} , кубо-октаедр — інтенсивна лінія 658,6 cm^{-1} із додатковою 285,4 cm^{-1} і куб — інтенсивна лінія 267,6 cm^{-1} із додатковими 358,7 і 674,8 cm^{-1} . Інтерпретація вказаних ліній складна, можливо деякі з них належать включенням магнетиту?, а саме в октаедри і кубо-октаедри.

Ізотопи вуглецю. Для вивчення ізотопного складу вуглецю відібрано десять мікродіамантів із розсипу Зелений Яр (табл. 3), які були різні за масою, формою і забарвленням [15]. За ізотопним складом вуглецю ці мікродіаманти є неоднорідними, отримані для них значення $\delta^{13}\text{C}$ мають дуже широкий діапазон від –26,74 до –3,55 ‰. Якоїсь залежності між формою, забарвленням та ізотопним складом вуглецю для вивчених мікродіамантів не виявлено. Кристали тангенціального росту ($\{111\} + \{110\}$, $\{111\} + \{110\} + \{100\}$, додекаедроїд) і нормального росту (куби) мають як легкий, так і важкий вуглець.

Ізотопи гелію. Для одного мікродіаманту (безбарвний октаедр) з розсипу Зелений Яр вивчено вміст ізотопів гелію: $^3\text{He} = 73,42 \times$

$\times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{г}$ і ${}^4\text{He} = 0,265 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ [5]. Вміст ізотопів гелію, як і значення співвідношення ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ ($27,67 \times 10^{-6}$), для цього кристала потрапляє в широкий діапазон варіацій таких показників для кімберлітових і лампроїтових діамантів із корінних тіл і розсипів, на відміну від мікродіамантів із метаморфічних порід Кокчетавського масиву в Казахстані, які мають надзвичайно високі концентрації ізотопів гелію: ${}^3\text{He}$ до $1,0 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ і ${}^4\text{He} = 0,34\text{--}4,8 \times 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$ [6]. Тоді як два мікродіаманти з розсипу Самоткань мають дещо інші, проте близькі до зеленоярського мікродіаманту показники ізотопного складу гелію: слабо фіолетовий кристал перехідної форми $\{111\} + \{110\}$ — ${}^3\text{He} = 3,37 \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{г}$ і ${}^4\text{He} = 0,049 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$; співвідношення ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ — $6,89 \times 10^{-6}$; зелений куб — ${}^3\text{He} = 0,51 \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{г}$ і ${}^4\text{He} = 1,28 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$; співвідношення ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ — $0,04 \times 10^{-6}$. На рис. 4 для порівняння винесені значення вмісту ізотопів гелію в українських мікродіамантах та мантійних діамантах із деяких різних джерел [6].

Обговорення і висновки. Морфологічні, фотолюмінесцентні і спектроскопічні властивості зеленоярських мікродіамантів є подібними таким для мантійного діаманту з кімберлітів, лампроїтів чи лампрофірів, але за деякими винятками: незвичайним співвідношенням габітусних форм кристалів (значною кількістю кубів), великою кількістю кристалів із помаранчевим світінням в ультрафіолеті (лінія 575 нм) і великою кількістю кристалів типу *Pa* за фізичною класифікацією.

Ступінь агрегації азотних центрів у зеленоярських мікродіамантах нижчий, ніж, наприклад, у діамантах із північно сусіднього Волинського мегаблоку, але вищий, ніж у мікродіамантах із південно сусіднього Дністровсько-Бузького мегаблоку. Між ступенем агрегації і сумарною концентрацією азотних центрів у зеленоярських мікродіамантах існує позитивний зв'язок. Це може бути погоджено з моделлю домінування єдиного мантійного джерела для цих мікродіамантів.

Як і серед діамантів з інших мегаблоків УЩ (насамперед, Волинського і Приазовського), присутність кристалів типу *IaAB* серед зеленоярських мікродіамантів вказує на їхнє тривале перебування в мантії, а наявність інтенсивного центру *B2* у деяких мікродіамантах є додатковим свідченням їхнього довгого перебування в стабільній і прохолодній літосфері.

Тільки орієнтовно можна прогнозувати можливе мантійне середовище кристалізації мікродіамантів розсипу Зелений Яр: еклогітове чи перидотитове (гарцбургітове, лерцолітове). Якщо врахувати широкий діапазон значень ізотопного складу вуглецю $\delta^{13}\text{C}$, підвищений вміст азоту і поширену кубічну форму кристалів, то можна передбачати еклогітову асоціацію зеленоярських мікродіамантів. Статистично показано, що кімберлітові діаманти еклогітової асоціації мають широкий інтервал значень ізотопного складу вуглецю і підвищений вміст азоту порівняно з діамантами перидотитової асоціації [16, 17]. До того ж кубічні кристали серед діамантів із ксенолітів порід перидотитової асоціації в кімберлітах не відзначалися. Іншими словами, мікродіаманти розсипу Зелений Яр найзіставніші з кімберлітовими діамантами еклогітової асоціації, ніж перидотитової. Співвідношення ізотопів гелію також є свідченням мантійної природи зеленоярських мікродіамантів, що є контрастним, порівняно з таким для мікродіамантів із метаморфічних порід Казахстану [6], які відмінні надзвичайно високим вмістом домішок гелію (в тому числі важкого ${}^4\text{He}$), і мантійна природа кристалів яких є дещо іншою, ніж кімберлітових діамантів.

З отриманих даних важко передбачати як імовірний вік мікродіамантів (архей-нижньопротерозойський?), так і можливий вік діамантоносних корінних порід (середньо-верхньопротерозойський?). Перелік цих порід може бути широким, як кімберліти, лампроїти і лампрофіри, так і ще невідомі вулканіти. Місце розташування цих порід прогнозується на захід — північний захід від розсипу Зелений Яр — на Бердичівському піднятті Подільського блоку [7—9]. Одним із найвиразніших індикаторів саме такого напрямку зносу теригеного матеріалу в неогенові відклади розсипу Зелений Яр виступають імпактні діаманти. Можна прогнозувати, що вони трасують цей шлях поступання в розсип і для мантійного діаманту. Можливими корінними джерелами для зеленоярського імпактного діаманту є метеоритні структури Іллінці і Білилівка, які розташовані на південний захід до 20 км і північний захід до 90 км від розсипу Зелений Яр відповідно. З цих структур найімовірнішим джерелом для зеленоярського імпактного діаманту є кратер Іллінці. Вік кратера Іллінці від 370 до 400 млн рр., що є орієнтовним до границі між силуром і девоном [1]. Діаметр кратера

3,2 км (первинний розмір 6,5 км), тобто кратер є сильно еродованим. Вміст діамантів у імпаکتитах цього кратеру оцінено А.А. Вальгером у 10^4 – 10^5 карат. Палеографічні умови в неогені, отримані літофаціальні і мінералогічні дані для цього району УЩ [11] також свідчать, що основним першоджерелом теригенного матеріалу

для формування розсипу Зелений Яр були породи докембрійського віку та кори їх вивірювання на Бердичівському блоці.

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

ЛІТЕРАТУРА

1. Вальтер А.А., Гурский Д.С., Еременко Г.К. Алмазоносность астроблем Украины и природа образования высоких концентраций импактных алмазов. *Минерал. журн.* 1998. **20**, № 6. С. 48–63.
2. Ільченко К.О., Квасниця В.М., Таран М.М. Мікроалмази із кімберлітів і розсипні алмази України: їх особливості за даними інфрачервоної спектроскопії. *Зп. Укр. мінерал. тов-ва.* 2007. **4**. С. 13–37.
3. Каминский Ф.В., Морозова В.Д., Мельничук Э.В., Смирнов Г.И. Особенности алмазов из песчаных отложений полтавской свиты Среднего Приднепровья. *Минерал. журн.* 1995. **17**, № 2. С. 73–77.
4. Квасниця В.Н. Мелкие алмазы. Киев: Наук. думка, 1985. 215 с.
5. Квасниця 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. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
6. Лаврова Л.Д., Печников В.А., Плешаков А.М., Надеждина Е.Д., Шуколюков Ю.А. Новый генетический тип алмазных месторождений. Москва: Научный мир, 1999. 228 с.
7. Металіди В.С., Павлюк В.М., Приходько В.Л. Алмазоносність південно-західної частини Українського щита і його схилів. *Мінеральні ресурси України.* 1999. № 3. С. 9–12.
8. Павлюк В.М., Довгань Р.М. Перспективи алмазоносності Бердичівського підняття Українського щита. *Перспективи алмазоносності території України.* Київ: Вид-во УкрДГРІ. 2004. С. 61–64.
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. Квасниця. 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. Цимбал Ю.С. Типоморфізм алмазу та його мінералів-супутників зосадових порід західної частини Українського щита. Київ: Наук. думка, 2014. 207 с.
12. Цимбал С.М., Бондар І.І. Будова міоценового алювіального розсипу Придніпров'я. *Геол. журн.* 1966. **26**, вип. 2. С. 94–101.
13. Цымбал С.Н., Полканов Ю.А. Минералогия титано-циркониевых россыпей Украины. Киев: Наук. думка, 1975. 248 с.
14. 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.
15. Kvasnitsa V.N., Silaev V.I., Smoleva I.V. Carbon isotopic composition of diamonds in Ukraine and their probable poly-genetic nature. *Geochemistry Int.* 2016. **54**, № 11. P. 948–963. <https://doi.org/10.1134/S0016702916090020>
16. 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>
17. Stachel T., Harris J.W., Muehlenbachs K. Sources of carbon in inclusion bearing diamonds. *Lithos.* 2009. **112**. P. 625–637. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2009.04.017>

Надійшла 01.02.2021

REFERENCES

1. Valter, A.A., Gursky, D.S. and Eremenko, G.K. (1998), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 20, No. 6, Kyiv, UA, pp. 48-63 [in Russian].
2. Ilchenko, K.O., Kvasnytsya, V.M. and Taran, M.M. (2007), *Proc. Ukr. Mineral. Soc.*, Vol. 4, Kyiv, UA, pp. 13-37 [in Ukrainian].
3. Kaminsky, F.V., Morozova, V.D., Melnichuk, E.V. and Smirnov, G.I. (1995), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 17, No. 2, Kyiv, UA, pp. 73-77 [in Russian].
4. Kvasnitsa, V.N. (1985), *Small diamonds*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 216 p. [in Russian].
5. Kvasnytsya, V.M., Taran, M.M., Wirth, R., Widenbeck, M., Thomas, R., Lupashko, T.M. and Il'chenko, K.O. (2005), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 27, No. 4, Kyiv, UA, pp. 47-58 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
6. Lavrova, L.D., Pechnikov, V.A., Pleshakov, A.M., Nadezhdina, E.D. and Shukolyukov, Yu.A. (1999), *A new genetic type of diamond deposits*, Scientific world publ., Moscow, RU, 228 p. [in Russian].

7. Metalidi, V.S., Pavlyuk, V.M. and Prykhodko, V.L. (1999), *Mineral resources of Ukraine*, No. 3, Kyiv, UA, pp. 9-12 [in Ukrainian].
8. Pavlyuk, V.M. and Dovgan, R.M. (2004), *Prospects for diamond bearing capacity of the territory of Ukraine*, UkrDGRI Publ. House, Kyiv, UA, pp. 61-64 [in Ukrainian].
9. Pavlyuk, V.N., Dovgan, R.N., Katyuk, I.Yu. and Tsymbal, Yu.S. (2012), *Abstr. Int. sci. conf., Kyiv 11-13 Septem. 2012, IGMOF NAS of Ukraine*, in Kvasnytsya, V.M. (ed.), 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. Tsymbal, Yu.S. (2014), *Typomorphism of diamond and its satellite minerals from sedimentary rocks of the Western part of the Ukrainian Shield*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 207 p. [in Ukrainian].
12. Tsymbal, S.M. and Bondar, I.I. (1966), *Geol. Journ.*, Vol. 26, No. 2, Kyiv, UA, pp. 94-101 [in Ukrainian].
13. Tsymbal, S.N. and Polkanov, Yu.A. (1975), *Mineralogy of titanium-zirconium placers of Ukraine*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 248 p. [in Russian].
14. 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].
15. Kvasnitsa, V.N., Silaev, V.I. and Smoleva, I.V. (2016), *Geochemistry Int.*, Vol. 54, No. 11, RU, pp. 948-963. <https://doi.org/10.1134/S0016702916090020>
16. 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>
17. Stachel, T., Harris, J.W. and Muehlenbachs, K. (2009), *Lithos*. Vol. 112, pp. 625-637. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2009.04.017>

Received 01.02.2021

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>

MICRODIAMONDS FROM THE ZELENY YAR NEOGENE PLACER (THE ROS'-TIKYCH MEGABLOCK OF THE UKRAINIAN SHIELD)

We studied a collection of microdiamonds from the Zeleny Yar Neogene placer on the Ros'-Tikych megablock of the Ukrainian Shield, which consists of 102 microdiamonds, with crystal sizes 0.2-0.5 mm, using crystal morphology, photoluminescence, infrared and Raman spectroscopy, isotopic composition of carbon and helium of microdiamonds. Crystal forms are dominantly octahedra, others are cubes, combinational crystals {111} + {110} + {100}, cube-octahedra, and transitional forms {111} + {110}; rhombic dodecahedrons are rare. Many microdiamonds are damaged crystals and their fragments. Up to 20% of the studied microdiamonds are yellow, green, pink-purple, brown, gray, and black. The most colored crystals are among the cubes. Up to 70% of the studied microdiamonds are blue, green, yellow and orange in ultraviolet light. Many of the microdiamonds, especially cubes and crystals of the combinational form {111} + {110} + {100}, have an orange photoluminescence (center at 575 nm). 50% of the crystals are nitrogen-free crystals of type IIa. Nitrogen crystals of type Ia amount to 45% (among them 29% of subtype IaA, 11% of subtype IaAB and 5% of subtype Iab) and 5% of type Ib. The content of nitrogen ranges from 57 to 612 at. ppm with an average nitrogen content of 224 at. ppm. The centers B2 (lines 1358-1380 cm⁻¹) and hydrogen centers (3107 cm⁻¹, 1405 cm⁻¹) were recorded in IR spectra of some microdiamonds. The Raman line ranges from 1331.25 cm⁻¹ to 1331.75 cm⁻¹ with FWHM from 2.04 cm⁻¹ to 4.47 cm⁻¹. The carbon isotopic composition of microdiamonds shows a very wide range from -26.74 to -3.55‰ δ¹³C PDB. The content of helium isotopes for the studied crystal is 73.42 × 10⁻¹² cm³/g of ³He and 0.265 × 10⁻⁶ cm³/g of ⁴He. Given the wide range of values of the isotopic composition of carbon δ¹³C, relatively high nitrogen content and cubic form of many crystals, it is possible to predict the eclogite association as the mantle crystallization medium of the Zeleny Yar microdiamonds. The location of the parent rocks of the microdiamonds is assumed to be the Berdychiv uplift of the Podolia block of the Ukrainian Shield.

Keywords: microdiamonds, morphology, nitrogen centers, isotopic composition of carbon, Neogene placer, the Ukrainian Shield.