

О. А. Вишневський^{1,*}, В. М. Квасниця¹, Р. Вірт²,
О. В. Павлюк¹, А. Шрайбер²

¹Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М. П. Семененка НАН України, м. Київ, Україна

²Центр геологічних наук ім. Гельмгольца GFZ,

Телеграфенберг, м. Потсдам, Німеччина

*vyshnevskyy@i.ua

Включення манганових та манган-нікелевих сполук в мікроалмазах з різних порід Українського щита

Незвичайні включення сполук мангану та мангану–нікелю в мікроалмазах (0,3–0,5 мм) невизначеного походження, вилучених з концентратів збагачення серпентинитів (масив Капітанка, Голованівська шовна зона), кімберлітів (трубка “Надія”, Східне Приазов’я) та річкового алювію (р. Ятрань) на Українському щиті, було досліджено методами аналітичної трансмісійної електронної мікроскопії. Вивчені мікроалмази є плосограниними кристалами кубооктаедричної та кубічної форми. Більшість включень мають заокруглену неправильну форму та розміри від перших десятків до декількох сотень нанометрів. Їх було ідентифіковано за їхнім хімічним складом та картинами рентгенівської дифракції і вони представлені оксидами та силікатами мангану (MnO , Mn_2O_3 , $Ca_3Mn_2Si_3O_{12}$, $CaMnSi_2O_6$, Mn_2SiO_4 , $Ca_{2,33}Mn_{0,67}Si_2O_7$), різними за складом сполуками $MnNi$ ($MnNi$, $Mn_{0,85}Ni_{0,15}$) та $MnNiSi$ (Mn_3Ni_2Si , $Mn_6Ni_{16}Si_7$, $MnNi_{1,55}Si_{0,45}$), графітом та KCl . За формою кристалів, фазовим та хімічним складом включень досліджені зразки принципово відрізняються від алмазів з класичних природних джерел (кімберлітів, лампроїтів, лампрофірів тощо), що викликає питання про їхній генезис. Натомість вони виявляють схожість з так званими “офіолітовими” алмазами, природне походження яких досі не доведене, і дуже подібні штучним кристалам, вирошченим за високих тисків і температур в системі $Mn-Ni-C$ методом спонтанної кристалізації в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України. З огляду на це зроблено висновок, що вивчені мікроалмази є синтетичними та, найімовірніше, походять з алмазного інструменту, що використовували під час відбору та обробки зразків гірських порід.

Ключові слова: алмаз, включення, силікати та оксиди мангану, сполуки $Mn-Ni$ та $Mn-Ni-Si$, TEM, Український щит.

ВСТУП

Час від часу в геологічних зразках деяких кристалічних та осадових порід на Українському щиті (УЩ) знаходять дрібні (< 0,5 мм) жовто-зелені кристали алмазів переважно кубооктаедричного габітусу. Вони нагадують як кристали синтетичних алмазів, отриманих за високих тисків і температур (НРНТ), так і мікрокристали алмазів з порід офіолітових поясів та лав сучасних вивержень вулканів на Камчатці. Природне походження як “офіолітових”, так і “камчатських” алмазів досі залишається предметом дискусій. Більшість дослідників схиляються до того, що вони є природними

утвореннями [1–4]. Однак інші вважають, що це синтетичні НРНТ алмази, які потрапили в геологічні зразки під час відбору або підготовки проб [5, 6]. Було навіть висловлено думку [7], що вони утворилися внаслідок ударів блискавки. Тому необхідні вагомі аргументи для визначення походження та природи таких сумнівних алмазів. Наразі найефективнішим способом розрізнення природних та синтетичних НРНТ алмазів є вивчення їхніх твердих та флюїдних включень. Як показано у [8], НРНТ кристали містять включення не лише металів розчинників вуглецю та їхніх сплавів, але й інших сполук, що утворюються під час кристалізації алмазів. Однак, представницька база даних щодо включень в НРНТ алмазах, синтезованих за різних тисків і температур з використанням різних металів розчинників та їхніх сплавів, досі відсутня, а публікації щодо вивчення таких включень високоефективним методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) наразі є досить рідкісними [наприклад 9, 10]. У цій роботі автори представили результати ТЕМ дослідження мікроалмазів сумнівного походження з порід УЩ, раніше описаних в [11] та попередньо класифікованих за морфологією та ІЧ-спектрами як НРНТ. Це дослідження є спробою додатково перевірити та підтвердити їхнє неприродне походження на основі мікро- та нановключень.

ЗРАЗКИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

Було досліджено сім дрібних жовто-зелених кристалів алмазу, вилучених зі зразків серпентинітів, кімберлітів та річкового алювію на УЩ. Їхня детальна морфологічна характеристика наведена у [11].

Кристали алмазу з серпентинітів

Три вивчені мікроалмази розміром до 0,3 мм були вилучені з керна свердловини в корі вивітрювання серпентинітів ультрабазитового масиву Капітанка, розташованого в межах Голованівської шовної зони на УЩ. Масив являє собою архейську шарувату ультрамафітову інтрузію видовжено-лінзоподібної форми розміром 2100 на 40–200 м та потужністю щонайменше 300 м. Він складений серпентинітами з прошарками та лінзами піроксенітів, кальцифірів, кристалічних вапняків та хромітових рудних тіл. Піроксеніти зустрічаються переважно в нижній частині, тоді як хромітові тіла та силікат-карбонатні породи – в середній та верхній частинах розрізу. Вмісними породами є амфіболіти, гнейси, мігматити, слюдяні сланці, пегматити та граніти докембрійського фундаменту УЩ.

Кристали алмазу з кімберлітів

Досліджено три мікроалмази розміром до 0,5 мм з концентрату збагачення брекчії зеленувато-сірих кімберлітів девонської трубки Надія (Приазовський мегаблок УЩ). Загалом у пробі АВ-801 вагою 35,2 кг, відібраний з керна свердловини, з інтервалу глибин 61–76 м, було виявлено 11 кристалів та 5 уламків світло-жовто-зеленого алмазу. Трубка, відкрита в 1990 році, біля поверхні має форму вигнутого овалу розміром 60×30 м, простежена свердловинами до глибини 137,5 м і складена ксенотуфобрекчіями, брекчіями кімберлітів та масивними порфіровими кімберлітами. Останні поширені в центральній частині діатреми. Більш детально її геологічне положення, будова, мінералогія та геохімія розглянуті у [12].

Кристал алмазу з алювіальних відкладів

Кристал алмазу з алювіальних відкладів середньої течії річки Ятрань (район села Перегонівка, Росинсько-Тікицький мегаблок УЩ) є контактним двійником кубо-октаєдрів розміром ~ 0,25 мм і був вилучений з концентрату

збагачення проби масою 46 кг, відібраної на глибині 7,5–9,0 м з четвертинного піщано-глинистого алювію, що залягає безпосередньо на корі вивітрювання кристалічного фундаменту УЦ.

ТЕМ дослідження зразків було виконано у Центрі геологічних наук ім. Гельмгольца GFZ (Потсдам, Німеччина). Електронно прозорі плівки (розміром $15 \times 10 \times 0,15$ мкм) для ТЕМ вирізали перпендикулярно до плоских граней кристалів алмазів із застосуванням двопучкового сканівного електронного мікроскопа (SEM-FIB) Helios G4 UC. Детально процедуру підготовки зразків за допомогою сфокусованого іонного пучка (СІП) розглянуто у [13]. Власне мікроскопічне вивчення виготовлених алмазних плівок виконували на приладі FEI FEG Tecnai F20 X-Twin, оснащеному рентгенівським енерго-дисперсійним спектрометром (ЕДС) EDAX, фільтром для візуалізації Gatan Tridiem та HAADF-детектором. Застосовували методи візуалізації в світлому та темному полі, а також електронну дифракцію. Ідентифікацію включень в алмазах здійснювали за їхнім хімічним складом та даними дифракції. Отримані дифракційні картини були використані для вимірювання відстаней між площинами решітки d_{hkl} та кутів між ними. Точність вимірювання d -відстаней становила щонайменше два знаки після коми. Спостережувані d -відстані порівнювали із розрахованими на основі літературних даних, після чого дифракційну картину індексували. Виміряні кути між дифракційними векторами порівнювали із розрахованими і вони мали збігатись з ними в межах $\pm 1,5^\circ$. Такий підхід дозволяв з високою вірогідністю ідентифікувати навіть нанофази.

РЕЗУЛЬТАТИ

Кристали алмазу з серпентинітів

Кристал 1 є зростком плоско- і гладкогранних кубо-октаєдрів, до того ж одна грань октаєдра є скелетною, що властиво синтетичним кристалам алмазу (рис. 1, а). Плівку для ТЕМ дослідження було вирізано перпендикулярно до грані октаєдра. За хімічним складом та результатами дифракційного аналізу було виявлено та ідентифіковано такі включення: біксбіїт – Mn_2O_3 , сплав Mn-Ni-Si ($\text{Mn}_3\text{Ni}_2\text{Si}$) та гранат Ca-Mn ($\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$). Біксбіїт відомий як природний мінерал, інші – як синтетичні сполуки [14, 15]. ЕДС аналіз включень показав такий хімічний склад $\text{Mn}_3\text{Ni}_2\text{Si}$, % (ат.): Mn – 74,18, Ni – 24,53, Si – 1,28, а Ca-Mn -гранату, % (за масою): CaO – 23,95, Mn_2O_3 – 38,27, SiO_2 – 37,78. Біксбіїт утворює зростки з $\text{Mn}_3\text{Ni}_2\text{Si}$ та гранатом (див. рис. 1, б, в). Усі включення мають округлу нерегулярну форму. Вони оточені порами, які, ймовірно, були заповнені флюїдною фазою до СІП-підготовки зразка.

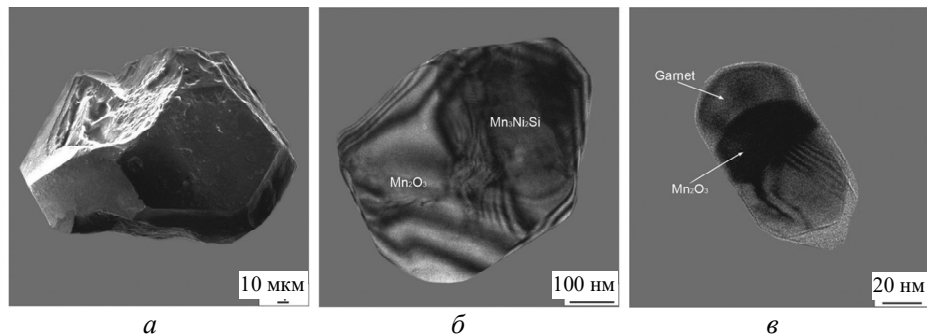


Рис. 1. Кристал 1: зросток кубо-октаєдрів (а), включення в ньому (б, в) та їхні індексовані дифракційні картини (г – Mn_2O_3 ; д – $\text{Mn}_3\text{Ni}_2\text{Si}$; е – $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$); дифракційна картина гранату (е) є складною через накладення трьох кристалів з кількома неіндексованими дифракційними плямами поруч з індексованим гранатом.

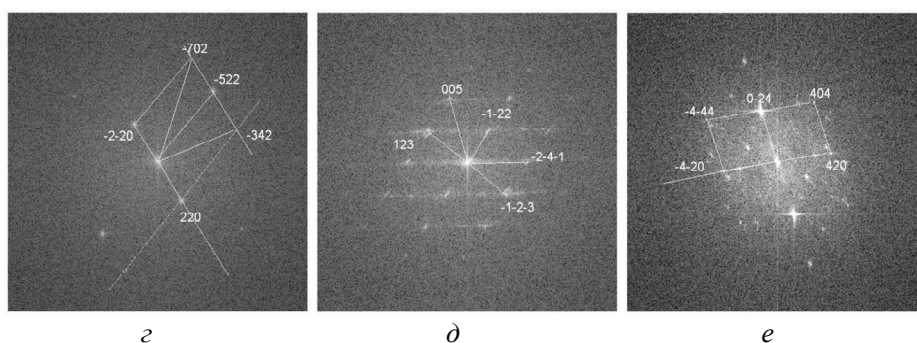


Рис. 1. (Продовження).

Кристал 2 – фрагмент кристала алмаза з неглибокими пірамідальними трикутними та глибокими шестикутними впадинами, а також каналами, що проглядаються на залишках граней октаедра (рис. 2, *а*). Плівка, використана для ТЕМ дослідження, була вирізана перпендикулярно до грані октаедра. Усі включення в кристалі мають заокруглену форму. ЕДС аналіз виявив у їхньому складі Ca, Mn, Si, O і, згідно з еталонними параметрами решітки [16], більшість із них є моноклінним піроксеном йогансенітом ($\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$). Один лінзоподібний кристал асоціює з крихітною, багатою на Ni неідентифікованою фазою (див. рис. 2, *в*). Деякі з включень були ідентифіковані як $\text{Ca}_{2,33}\text{Mn}_{0,67}\text{Si}_2\text{O}_7$ (див. рис. 2, *з*).

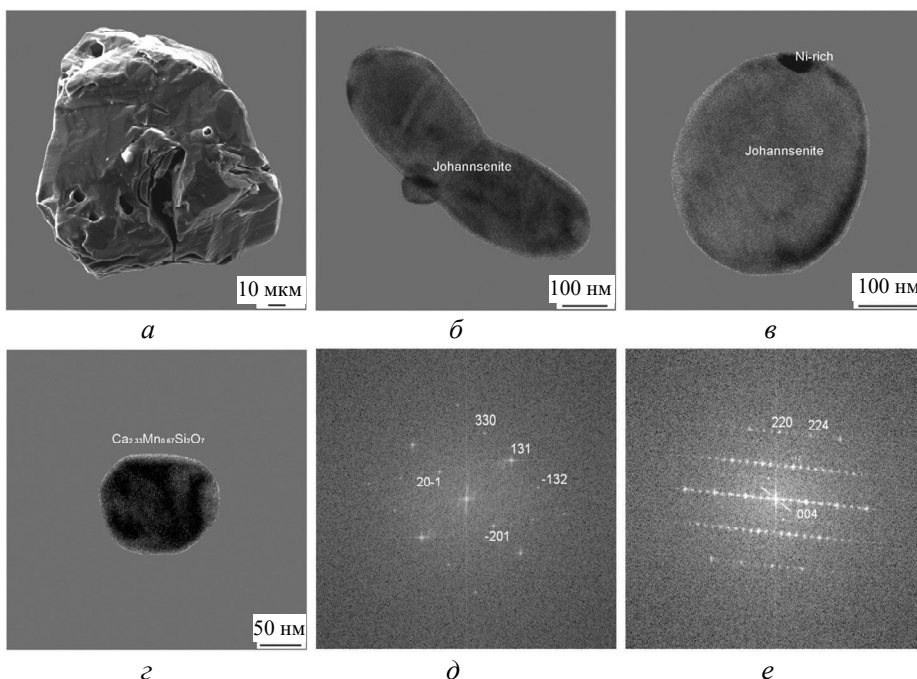


Рис. 2. Кристал 2: фрагмент октаедра (*а*) включення в ньому (*б*, *в*, *з*) та їхні індексовані дифракційні картини (*д* – $\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$; *е* – $\text{Ca}_{2,33}\text{Mn}_{0,67}\text{Si}_2\text{O}_7$).

Кристал 3 є контактним двійником октаедрів, який зазнав значного розчинення на поверхні своїх граней (рис. 3, *а*). Скульптури розчинення граней октаедрів представлені візерунками чітких прямих паралельних трикутних

впадин, які займають майже всю центральну частину граней. Трикутна форма вказує на те, що розчинення відбувалося вздовж [111]. Внаслідок розчинення біля реберні ділянки граней октаедра перетворилися на поверхні тригон-триоктаедра, а ділянки біля вершин – на мініатюрні грані тетрагон-триоктаедра. Плівку для ТЕМ дослідження було вирізано перпендикулярно до грані октаедра. Три заокруглені включення MnO за параметрами кубічної елементарної комірки $a_0 = 4,446 \text{ \AA}$ відповідають структурним даним манганозиту [17]. Порівняння спостережуваних d -відстаней з розрахованими, а також кутів між сусідніми площинами підтвердило кубічну структуру MnO.

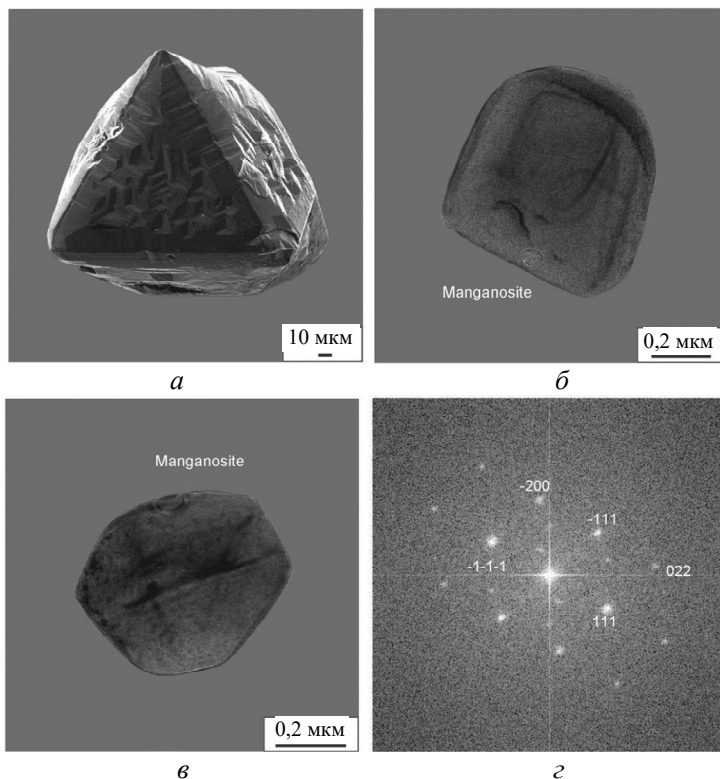


Рис. 3. Кристал 3: контактний двійник октаєдрів (а), включення в ньому манганозиту (б, в) та їхня індексована дифракційна картина (з).

Кристали алмазу з кімберлітів

Кристал 4 – кубо-октаєдр з плоскими та гладкими гранями обох форм (рис. 4, а). Він має типову морфологію синтетичного НРНТ алмазу [11]. Плівка для ТЕМ дослідження була вирізана перпендикулярно до грані октаєдра. Кристал алмазу містить овальне, плоске на вигляд (можливо, через ефект різання) і злегка видовжене включення складу Mn–Si–O. Деякі його поверхні прямі, інші – сильно вигнуті та заокруглені (див. рис. 4, б). Для ідентифікації фази автори порівняли виміряні d -відстані з високороздільних зображень ґратчастих смуг решітки, отриманих за методом швидкого перетворення Фур'є (FFT), з d -відстанями, розрахованими за літературними параметрами елементарної комірки (ромбічна: $a_0 = 4,88(2) \text{ \AA}$, $b_0 = 10,61(2) \text{ \AA}$, $c_0 = 6,24(2) \text{ \AA}$ [18]). Таку саму процедуру було застосовано для порівняння вимірних кутів між індексованими площинами решітки з тими, що були розраховані на основі заданих параметрів елементарної комірки. Хімічний склад включення такий:

30,2 % (за масою) SiO_2 , % (за масою) MnO , 1,0 % (за масою) CaO , що відповідає Mn -олівину тейфройту (Mn_2SiO_4). Пори навколо включення (наприклад, у верхніх лівому та правому кутах тейфройту, див. рис. 4, б) вказують на колишню наявність флюїдної фази.

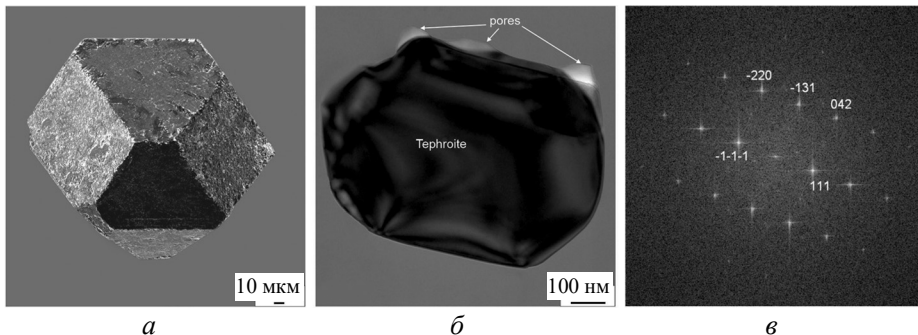


Рис. 4. Кристал 4: кубо-октаедр (а) з включенням тейфройту та порами (б) і його індексована дифракційна картина (в).

Кристал 5 є зростком двох кубо-октаедрів, також із типовою морфологією синтетичного НРНТ алмазу, що включає вузькі грані тетрагон-триоктаедра (рис. 5, а). Деякі грані куба дещо розчинені. Плівку для ТЕМ дослідження вирізали перпендикулярно до грані октаедра. Нечисленні включення розміром від 100 до 500 нм є сполуками, % (ат.): 65,5 Mn –30,8 Ni –3,0 Si –0,7 Ca , 78,3 Mn –21,7 Ni та 52,7 K –47,3 Cl . Останні дві утворюють досить специфічні зростки (див. рис. 5, б, в). За допомогою рентгенівської дифракції вищезазначені фази було ідентифіковано як кристалічні $\text{Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$, $\text{Mn}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}$ та KCl відповідно.

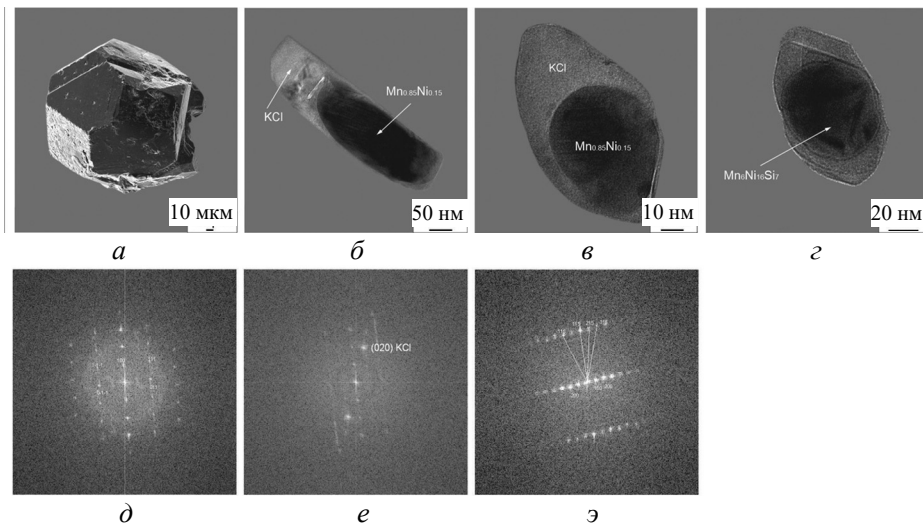


Рис. 5. Кристал 5: зросток двох кубо-октаедрів (а), включення в ньому (б, в, г) та їхні індексовані дифракційні картини (д – $\text{Mn}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}$; е – KCl ; є – $\text{Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$).

Кристал 6 – кубо-октаедр з плоскими та гладкими гранями обох форм і має типову морфологію синтетичного НРНТ алмазу. Плівка для ТЕМ дослідження була вирізана перпендикулярно до грані куба. Лише цей мікроалмаз, із семи досліджених за допомогою ТЕМ, виявився вільним від внутрішніх особливостей, таких як включення, структурні дефекти, або сегрегації азоту.

Кристал алмазу з алювію (річка Ятрань, Росинсько-Тікицький мегаблок УЩ)

Кристал 7 – контактний двійник кубо-октаедрів зі скульптурами розчинення граней обох простих форм (рис. 6, *a*). Габітус кристала – кубічний. Грані куба орнаментовані численними чотирикутними, а октаедра – прямо паралельними трикутними впадинами. Приреберні ділянки кристалів представлені вузькими гранями тетрагон-триоктаедра та тригон-триоктаедра. Водночас частина поверхонь куба та октаедра не зазнала розчинення. Релікти плоских і гладких граней куба вказують на те, що цей зросток ймовірно є синтетичним НРНТ алмазом. Плівку для ТЕМ дослідження вирізали перпендикулярно до грані куба. У ній виявлено кілька багатофазних включень розміром від 0,5 до 1,0 мкм: металічний Mn з домішкою Ni, сполуки Mn–Ni–Si ($\text{Mn}_3\text{Ni}_2\text{Si}$ та $\text{MnNi}_{1,55}\text{Si}_{0,45}$), оксид Mn та графіт. Графіт є монокристалом, що підтверджується дифракційним контрастом, видимим на рис. 6, *г*. Хімічний склад Mn–Ni сполук наведено в табл. 1. Оксид Mn має кубічну структуру з параметром елементарної комірки $a_0 = 4,446 \text{ \AA}$, таким самим, як у кристалі 3. Пористість навколо включень вказує на колишню присутність флюїдної фази.

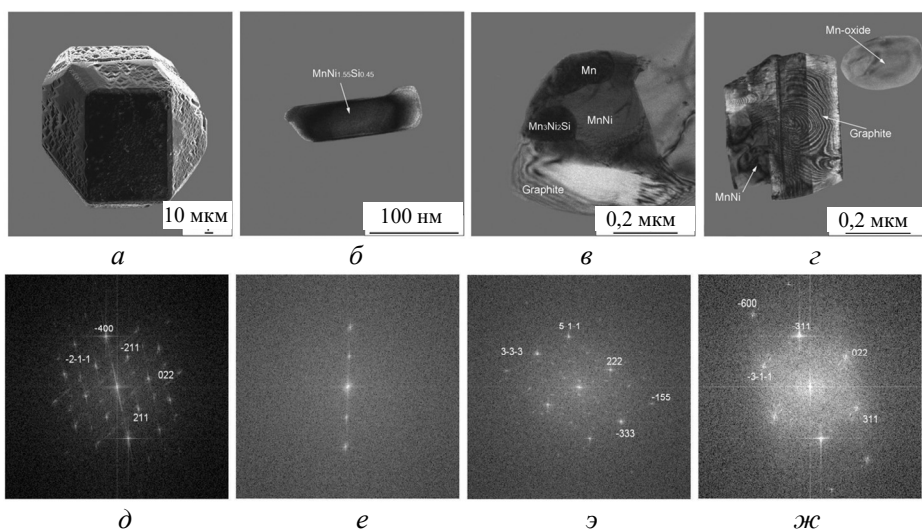


Рис. 6. Кристал 7: Контактний двійник кубо-октаедрів (*a*), включення в ньому (*б* – $\text{MnNi}_{1,55}\text{Si}_{0,45}$, *в* – графіт, Mn, MnNi, $\text{Mn}_3\text{Ni}_2\text{Si}$, *г* – графіт, MnNi, MnO) та їхні індексовані дифракційні картини (*д* – Mn; *е* – MnNi; *е* – $\text{Mn}_3\text{Ni}_2\text{Si}$; *ж* – $\text{MnNi}_{1,55}\text{Si}_{0,45}$).

ОБГОВОРЕННЯ

Результати досліджень за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа свідчать про значну поширеність Mn та Mn–Ni включень у вивчених авторами мікроалмазах. За морфологією та, певною мірою, за складом включень ці зразки нагадують як синтетичні НРНТ, так і так звані офіолітові алмази. Натомість вони принципово відрізняються від алмазів із класичних природних джерел (кімберлітів, лампроїтів, лампрофірів тощо), у зв'язку з чим виникає питання щодо їхнього походження. З огляду на схожість офіолітових мікроалмазів із синтетичними, актуальним залишається питання про природне походження перших та можливе існування специфічного, багатого на Mn середовища їхньої кристалізації.

Таблиця 1. Хімічний склад, % (ат.), Mn–Ni сполук у кристалі № 7 з алювію

Сполука	Mn	Ni	Si	Параметри ґратки, Å, використані для ідентифікації
Mn з домішкою Ni	97,56	2,43	–	Кубічна: $a_0 = 8,911$ [19]
MnNi з домішкою Si	44,44	54,90	0,65	Тетрагональна: $a_0 = b_0 = 2,610$; $c_0 = 3,490$ [20]
MnNi _{1,55} Si _{0,45}	38,32	61,13	0,54	Кубічна: $a_0 = 6,686$ [21]
	37,91	59,87	2,20	
Mn ₃ Ni ₂ Si	62,26	30,72	7,01	Кубічна: $a_0 = 10,756$ [22]

Включення металів розчинників вуглецю (Fe, Ni, Co, Mn) та їхніх сплавів широко поширені в кристалах синтетичних НРНТ алмазів [8–10, 23–26 та ін.]. Однак таке різноманіття включень мінералів та сполук Mn, як в офіолітових [27–30 та посилання в них], так і в досліджених авторами алмазах, донедавна не фіксували в синтетичних кристалах цього мінералу. Раніше як включення та зростки з НРНТ алмазами, синтезованими в системах, що містять Mn, повідомляли лише про сплав Ni–Mn–Co, MnCr₂O₄, гематит та Mn₃C [30 та посилання в ній]. Ймовірно, різні сполуки Mn, що містяться в синтетичних НРНТ алмазах, ще не виявлені та не досліджені. Проте, нещодавні ТЕМ дослідження авторів дещо покращили ситуацію. Як включення в НРНТ алмазах, синтезованих у системі Mn–Ni–C в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля Національної академії наук України (ІНМ НАНУ), автори ідентифікували сплави Mn–Ni варіюючого складу зі структурою Mn_{0,85}Ni_{0,15}, NiMn₂O₄, Mn-олівін, Mn-гранат, Mn₂O₃, корунд, баделіт, графіт та KCl. Щодо алмазів, синтезованих в інших системах, зокрема Fe–Ni–C, на даний час відомо, що вони містять включення теніту, вюститу, шпінелі, гранату та ортопіроксену [8]. Отже, дослідження включень у НРНТ алмазах за допомогою ТЕМ є недостатніми, а систематичні дослідження зразків, синтезованих у різних системах та різними виробниками, взагалі відсутні.

Включення Mn-вмісних, а також низки інших сполук, є характерними для так званих офіолітових мікроалмазів [27–30 та посилання в них]. На основі ТЕМ досліджень їхніх зразків з низки локалітів у них було виявлено включення металічного Mn, сплавів Ni–Mn–Co, тефроїту, спесартину, MnO, а також сплавів Si–Sn, Са-перовськіту, муасаніту, коеситу, хроміту, магнетиту, гематиту, графіту та аморфного С, ромбічного Al₂O₃, фази Si–Cl–K та інших, зокрема флюїдних фаз [27, 29]. Хімічно різні (природні та/або штучні) середовища їхньої кристалізації можуть пояснити таку велику різноманітність включень в офіолітових алмазах. Тверді включення, багаті на Mn, в офіолітових мікроалмазах можна порівняти не тільки з тими, що виявлені в синтетичних НРНТ алмазах, але й з тими, що знайдено в алмазах з метакоматитів родовища Дачіне (Французька Гвіана), які, як вважають, походять з глибини 200–250 км і пов’язані з субдукованими базальтами серединно-океанічних хребтів (N-MORB), що містять 10 % феромарганцевого компонента ранньої земної кори [27].

ПІДСУМКИ ТА ВИСНОВКИ

Авторами виявлено включення Mn та Mn–Ni сполук у шести мікроалмазах з різних порід та локацій Українського щита. Вони відрізняються в окремих кристалах, навіть з однієї локації серпентинітів чи кімберлітів, що узагальнено в табл. 2. Незважаючи на певну схожість, ці включення не є повністю ана-

логічними Mn та Mn–Ni включенням, раніше ідентифікованим у синтетичних НРНТ [8–10, 23–26 та посилання в них], а також в офіолітових алмазах [27–30 та посилання в них], і головна відмінність полягає у відсутності домішок Co та Fe в проаналізованих фазах. Натомість, включення у досліджених зразках та їхній хімічний склад виявляють велику схожість із включеннями, які автори виявили у синтетичних алмазах, вирощених у системі Mn–Ni–C в ІНМ НАНУ.

Таблиця 2. Форма мікроалмазів та включення в них

Тип порід	Форма мікроалмазів	Включення
Серпентиніти (ультрабазитовий масив Капітанка, УЩ)	Кубо-октаедр Фрагмент октаедра Контактний двійник октаедрів	біксбіт-(Mn) (Mn_2O_3), Mn_3Ni_2Si та гранат ($Ca_3Mn_2Si_3O_{12}$) йогансеніт ($CaMn[Si_2O_6]$) кубічний MnO
Кімберліти (кімберлітова трубка “Надія”, УЩ)	Кубо-октаедр Зросток двох кубо-октаедрів	тефроїт (Mn_2SiO_4) сполуки MnNi, MnNi з домішками Si та Ca, KCl
Річковий алювій (р. Ятрань, УЩ)	Контактний двійник кубо-октаедрів	Mn з домішкою Ni, сполуки MnNi, Mn_3Ni_2Si , $MnNi_{1.55}Si_{0.45}$, кубічний MnO, графіт
Неогенові піски, УЩ [31]	Октаедр та кубо-октаедр	тефроїт (Mn_2SiO_4), сплав MnNi з невеликою домішкою Si, $MnNiO_3$, Mn_5C , аморфний SiO_2 , родоніт ($Ca_2Si_2O_6$)
Офіоліти [27–30 та посилання в них]	Кубо-октаедри	металічний Mn, сплави NiMnCo та SiSn, тефроїт, спесартин, MnO, Са-перовськіт, муасаніт, коесит, хроміт, магнетит, гематит, графіт, ромбічний Al_2O_3 та ін.
Синтетичні НРНТ алмази [8–10, 23–26 та посилання в них]	Октаедри, куби, кубо-октаедри	Ni, Fe, Mn, Co та їхні сплави, теніт, вюстит, шпінель, гранат, ортопіроксен

З огляду на викладене вище автори вважають, що досліджені мікроалмази, найімовірніше, є не природними, а синтетичними НРНТ, вирощеними в системі Mn–Ni–C методом спонтанної кристалізації. Серпентиніти та кімберліти, в яких вони були знайдені, не є їхніми материнськими породами. Досліджені кристали швидше за все походять з алмазного інструменту, що використовувався під час буріння, відбору та обробки геологічних зразків.

Майбутні ТЕМ дослідження включень у НРНТ алмазах, синтезованих у Mn–Ni–C, Ni–Co–C та інших системах росту, можуть сприяти вирішенню питання походження мікроалмазів, виявлених у магматичних та осадових породах Українського щита. Такі роботи також є важливими для з’ясування генезису офіолітових алмазів. У будь-якому разі, необхідно вивчити більш репрезентативну колекцію включень у синтетичних НРНТ алмазах, задля створення представницької бази даних щодо них, що дозволить у майбутньому надійно відрізнити їх від природних.

ФІНАНСУВАННЯ

Цей проект отримав фінансування від програми Європейського Союзу з досліджень та інновацій “Горизонт 2020” за грантовою угодою № 101131765

для транснаціонального доступу, що здійснюється в Центрі геологічних ім. Гельмгольца GFZ (Потсдам, Німеччина) секцією 5.3 (Potsdam Imaging and Spectral Analysis (PISA) facility); ідентифікаційний номер проекту E2_C3_60.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори роботи заявляють, що не мають конфлікту інтересів.

O. A. Vyshnevskyi¹, V. M. Kvasnytsya¹, R. Wirth²,

O. V. Pavliuk¹, A. Schreiber²

¹Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation,
National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, Ukraine

²GFZ Helmholtz Center for Geosciences, Telegrafenberg,
Potsdam, Germany

Inclusions of manganese and manganese-nickel compounds
in microdiamonds from various rocks on the Ukrainian shield

Unusual inclusions of manganese and manganese-nickel compounds in microdiamonds (0.3–0.5 mm) of unknown origin, picked up from geological samples of various rocks on the Ukrainian Shield, have been studied by transmission electron microscopy. These microdiamonds are planohedral crystals of cubo-octahedral and cubic shape. Most of the inclusions have rounded irregular shapes and their size is in the range of ten to a few hundred nm. They have been identified based on their chemical composition and diffraction patterns as Mn-silicates, Mn-oxides, Mn–Ni and Mn–Ni–Si compounds of varying composition, graphite and KCl. In terms of crystal shape, phase and composition of inclusions, the studied diamonds are completely different from natural ones, but very similar to synthetic diamonds, synthesized at high pressure – high temperature in the Mn–Ni–C system at the Institute of Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine (Kyiv). Given this, it is concluded that they are synthetic and most likely originate from diamond tools used during the collecting and processing of rock samples.

Keywords: diamond, inclusions, manganese silicates and oxides, Mn–Ni and Mn–Ni–Si compounds, TEM, Ukrainian Shield.

1. Yang J.S., Dobrzhinetskaya L., Bai W.J., Fang Q.S., Robinson P.T., Zhang J. and Green H. Diamond- and coesite-bearing chromitites from the Luobusa ophiolite. *Tibet. Geology*. 2007. Vol. 35. P. 875–878. <https://doi.org/10.1130/G23766A.1>
2. Yang J.S., Robinson P.T., Dilek Y. Diamonds in ophiolites. *Elements*. 2014. Vol. 10. P. 127–130. <https://doi.org/10.2113/gselements.10.2.127>
3. Kaminsky F.V., Wirth R., Anikin L.P., Morales L., Schreiber A. Carbonado-like diamond from the Avacha active volcano in Kamchatka, Russia. *Lithos*. 2016. Vol. 265. P. 222–236. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.02.021>
4. Dobrzhinetskaya L.F., O'Bannon E.F., Sumino H. Noncratonic diamonds from UHP metamorphic terranes, ophiolites and volcanic sources. *Rev. Mineral. Geochem.* 2022. Vol. 88. P. 191–255. <https://doi.org/10.2138/rmg.2022.88.04>
5. Howell D., Griffin W.L., Yang J., Gain S., Stern R.A., Huang J.X., Jacob D.E., Xu X., Stokes A.J., O'Reilly S.Y., Pearson N.J. Diamonds in ophiolites: Contamination or a new diamond growth environment? *Earth Planet. Sci. Lett.* 2015. Vol. 430. P. 284–295. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.08.023>
6. Litasov K.D., Kagi H., Voropaev S.A., Hirata T., Ohfuji H., Ishibashi H., Makino Y., Bekker T.B., Sevastyanov V.S., Afanasiev V.P., Pokhilenko N.P. Comparison of enigmatic diamonds from the Tolbachik arc volcano (Kamchatka), Tibetan ophiolites: assessing the role of contamination by synthetic materials. *Gondwana Res.* 2019. Vol. 75. P. 16–27. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2019.04.007>
7. Ballhaus C., Wirth R., Fonseca R.O.C., Blanchard H., Pröhl W., Bragagni A., Nagel T., Schreiber A., Dittrich S., Thome V., Hezel D., Below R., Cieszynski H. Ultra-high pressure and ultra-reduced minerals in ophiolites may form by lightning strikes. *Geochem. Perspect. Lett.* 2017. Vol. 5. P. 42–46. <https://doi.org/10.7185/geochemlet.1744>

8. Palyanov Yu.N., Khokhryakov A.F., Borzdov Yu.M., Doroshev A.M., Tomilenko A.A., Sobolev N.V. Inclusions in synthetic diamond. *Rep. Acad. Sci.* 1994. Vol. 338, no. 1. P. 78–80.
9. Yin L.-W., Zou Z.-D., Li M.-S., Sun D.-S., Liu Y.-X., Hao Z.-Y. Impurities identification in a synthetic diamond by transmission electron microscopy. *Diam. Relat. Mater.* 2000. Vol. 9, no. 12. P. 2006–2009. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(00\)00355-1](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(00)00355-1)
10. Yin L.-W., Zou Z.-D., Li M.-S., Liu Y.-X., Cui J.-J., Hao Z.-Y. Characteristics of some inclusions contained in synthetic diamond single crystals. *Mater. Sci. Eng. A.* 2000. Vol. 293, no. 1–2. P. 107–111. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01051-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01051-0)
11. Kvasnytsya V.M. Synthetic HPHT Diamonds as diamond-bearing rock pseudoindicators. *J. Superhard Mater.* 2024. Vol. 46, no. 4. P. 260–266. <https://doi.org/10.3103/S1063457624040075>
12. Sheremet E.M., Kozar N.A., Strekozov S.N., Chashka A.I., Bondarenko V.A., Fedorishin Yu.I., Pigulevskii P.I. Poiski almazov v Priazovskom bloke Ukrainського shchita (Search for Diamonds in the Azov Block of the Ukrainian Shield), Donetsk: Noulidzh, 2014. 367 p.
13. Wirth R. Focused ion beam (FIB): A novel technology for advanced application of tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometer scale. *Chem. Geol.* 2009. Vol. 261, nos. 3–4. P. 217–229. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.05.019>
14. Gladyshevskii E.I., Kuz'ma Y.B., Kripyakevich P.I. The crystal structures of $\text{Mn}_3\text{Ni}_2\text{Si}$, $\text{V}_3\text{Ni}_2\text{Si}$, $\text{Nb}_3\text{Ni}_2\text{Si}$ and related Cr and Ta compounds. *J. Struct. Chem.* 1964. Vol. 4. P. 343–355. <https://doi.org/10.1007/BF00745536>
15. Nishizawa H., Koizumi M. Synthesis and infrared spectra of $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Cd}_3\text{B}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (B: Al, Ga, Cr, V, Fe, Mn) garnets. *Am. Mineral.* 1975. Vol. 60, no. 1–2. P. 84–87.
16. Freed R.L., Peacor D.R. Refinement of the crystal structure of johannsenite. *Am. Mineral.* 1967. Vol. 52. P. 709–720.
17. Sasaki S., Fujino K., Takéuchi Y. X-ray determination of electron-density distributions in oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and atomic scattering factors of their constituent atoms. *Proc. Jpn. Acad. Ser. B.* 1979. Vol. 55, no. 2. P. 43–48. <https://doi.org/10.2183/pjab.55.43>
18. Fujino K., Sasaki S., Takeuchi Y., Sadanaga R. X-ray determination of electron distributions in forsterite, fayalite and tephroite. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1981. Vol. 37. P. 513–518. <https://doi.org/10.1107/S0567740881003506>
19. Oberteuffer J.A., Ibers J.A. A refinement of the atomic and thermal parameters of alpha-manganese from a single crystal. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1970. Vol. 26. P. 1499–1504. <https://doi.org/10.1107/S0567740870004399>
20. Egorushkin V.E., Kulkov S.N., Kulkova S.E. Electronic structure and the theory of phase transformations in NiMn. *Phys. B+C (Amst.)*. 1983. Vol. 123, no. 1. P. 61–68. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(83\)90011-6](https://doi.org/10.1016/0378-4363(83)90011-6)
21. Gladyshevskii E.I. Crystal structure of compounds and phase equilibria in ternary systems of two transition metals and silicon. *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 1962. Vol. 1, no. 4. P. 262–265. <https://doi.org/10.1007/BF00774430>
22. Kolenda M., Szytula A., Leciejewicz J., Pawlukoje A., Ptasiwocz-Bak H. Magnetic structure of $\text{Mn}_3\text{Ni}_2\text{Si}$. *J. Magn. Magn. Mater.* 1990. Vol. 89. P. 26–28. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(90\)90701-Q](https://doi.org/10.1016/0304-8853(90)90701-Q)
23. Shulshenko A.A., Varga L., Hidasi B. Inclusions of synthetic diamonds. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1993–1994. Vol. 12, no. 6. P. 349–355. [https://doi.org/10.1016/0263-4368\(93\)90025-B](https://doi.org/10.1016/0263-4368(93)90025-B)
24. Meng Y., Newville M., Sutton S., Rakovan J., Mao H.-K. Fe and Ni impurities in synthetic diamond. *Am. Mineral.* 2003. Vol. 88, no. 10. P. 1555–1559. <https://doi.org/10.2138/am-2003-1018>
25. Smith E.M., Wang W. Fluid CH_4 and H_2 trapped around metallic inclusions in HPHT synthetic diamond. *Diam. Relat. Mater.* 2016. Vol. 68. P. 10–12. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.05.010>
26. Eaton-Magaña S., Shigley J.E., Breeding Ch.M. Observations on HPHT-grown synthetic diamonds: a review. *Gems Gemol.* 2017. Vol. 53, no. 3. P. 262–284. <https://doi.org/10.5741/GEMS.53.3.262>
27. Yang J., Wu W., Lian D., Rui H. Peridotites, chromitites and diamonds in ophiolites. *Nat. Rev. Earth Environ.* 2021. Vol. 2, no. 3. P. 198–212. <https://doi.org/10.1038/s43017-020-00138-4>
28. Wu W., Yang J., Wirth R., Zheng J., Lian D., Qiu T., Milushi I. Carbon and nitrogen isotopes and mineral inclusions in diamonds from chromitites of the Mirdita ophiolite (Albania) de-

- monstrate recycling of oceanic crust into the mantle. *Am. Mineral.* 2019. Vol. 104, no. 4. P. 485–500. <https://doi.org/10.2138/am-2019-6751>
29. Wirth R. On the origin of diamond in ophiolite. *Goldschmidt Abstracts*. 2019. 3697.
30. Lu Z., Yang J., Xia Q., Lian D., Chen L., Wu W., Wang Y. HPHT Experiments on diamond crystallization controlled by Mn-chromite-Mn-spinel-hematite equilibrium: Implications to natural diamonds in ophiolites. *Lithos*. 2024. Vol. 482–483, art. 107716. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2024.107716>
31. Kvasnytsya V.M., Wirth R., Vyshnevskiy O.A., Schreiber A., Pavliuk V.M. Unusual inclusions and genesis of microdiamonds from the Zelenyi Yar Neogene placer (the Ukrainian Shield): a TEM Study. *Mineral. Journ. (Ukraine)*. 2025. Vol. 47, no 2. P. 3–19. <https://doi.org/10.15407/mineral-journal.47.02.003>

Надійшла до редакції 10.03.26

Після доопрацювання 19.03.26

Прийнята до опублікування 25.03.26