



УДК 549.211

<http://dx.doi.org/10.15407/dopovidi2016.01.057>

В. М. Квасниця

Інститут геохімії, мінералогії і рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України, Київ

E-mail: vmkvas@hotmail.com

Про ендемічність зелених мікроалмазів Побужжя–Придністров'я

(Представлено академіком НАН України Є. Ф. Шнюковим)

В 50–70 роках минулого століття відкрита алмазоносність різновікових теригенних відкладів Побужжя і Придністров'я. Серед знайдених алмазів були виявлені специфічні кривогранні зелені мікроалмази – тетрагексаедроїди. Кристали алмазу такої форми є надзвичайно рідкісними, навіть у відомих родовищах цього мінералу в світі. На території України вони широко поширені лише в її південно-західній частині і тому віднесені до алмазів-ендеміків. Отримані нами нові дані про мінералогію зелених мікроалмазів Побужжя–Придністров'я підтверджують їх ендемічність і вказують на їх місцеві корінні джерела. Нині виявлено, що зеленим мікроалмазам Побужжя–Придністров'я властиві високий вміст домішок азоту, низький ступінь агрегації атомів цього азоту і вузький інтервал значень ізотопного складу вуглецю. Проаналізовано поширення зелених мікроалмазів і висловлено припущення про їх генезис та можливе знаходження їх корінних джерел.

Ключові слова: зелені мікроалмази, тетрагексаедроїд, домішки азоту, ізотопний склад вуглецю, Побужжя, Придністров'я, Український щит.

На території України відомі численні знахідки кристалів ендемічного (мантієного) алмазу в різновікових теригенних відкладах. Алмази знайдено в протерозойських, неогенових і четвертинних теригенних відкладах на Українському щиті та його схилах, а також у теригенних відкладах карбону і пермі на Донбасі. До виявлених основних алмазопроявів можна віднести: 1) великі і дрібні алмази (мікроалмази) у протерозойських білокоровицьких метаосадових породах (конгломерати і пісковики) на Волинському мегаблоці; 2) мікроалмази у неогенових (полтавська серія, сарматський ярус) титано-цирконієвих пісках на Рось-Тікицькому мегаблоці (Зеленоярський і Тарасівський розсипи), на Середньопридніпровському мегаблоці (Самотканський розсип) і на Приазовському мегаблоці (Вовчанський розсип);

© В. М. Квасниця, 2016

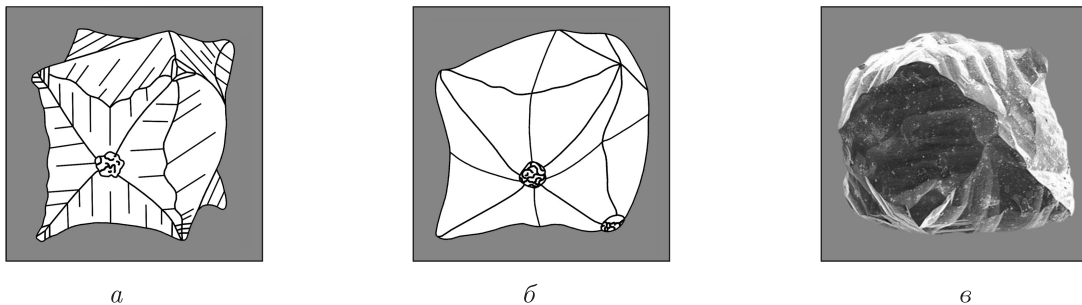


Рис. 1. Зелені мікроалмази дністровського типу — тетрагексаедроїди: а, б — зарисовка кристалів по Ю. О. Полканову; в — електронно-мікроскопічний знімок кристалу

3) переважно мікроалмази у неогенових (балтська світа) пісках і пов'язаних з ними четвертинних відкладах на Дністровсько-Бузькому мегаблоці. Найбільш багаті мікроалмазами неогенові титано-цирконієві піски.

Враховуючи особливості знайдених розсипних алмазів і вміщуючих їх порід, можна виділити на Українському щиті і його схилах такі алмазонасні провінції: Волинська, Придніпровська з підрозділом на дві субпровінції (північну на Рось-Тікицькому мегаблоці і південну на Середньопридніпровському і Приазовському мегаблоках) і Побузько-Придністровська, для яких прогноуються власні корінні джерела ендемічного алмазу. Серед них найбільш виразно виділяється Побузько-Придністровська провінція, завдяки знахідкам в її різновікових теригенних відкладах відносно чисельних зелених мікроалмазів рідкісного морфологічного типу кристалів — тетрагексаедроїдів із увігнутими гранями $\{hk0\}$. Побузько-придністровські зелені тетрагексаедроїди можна вважати алмазами-ендеміками на території України, правда, за деяким винятком — декілька подібних зелених тетрагексаедроїдів виявлено нами серед декількох тисяч мікроалмазів із Самотканського розсипу.

Вперше на ендемічність зелених мікроалмазів Придністров'я вказав Ю. О. Полканов [1–3]. Він виділив зелені тетрагексаедроїди в так званий дністровський тип кристалів алмазу (рис. 1), вважаючи р. Дністер транспортером цього алмазу в його гирло. Подальше тетрагексаедроїди переносяться морськими течіями на захід уздовж узбережжя Чорного моря [3]. Підґрунтям для виділення такого типу алмазу була не тільки незвичайна форма кристалів, а і їх інтенсивне зелене забарвлення (стійке при температурі 600–800 °С) і відсутність їх світіння в ультрафіолетових, катодних і рентгенівських променях. Такі кривогранні тетрагексаедри є результатом розчинення специфічних антискелетних кристалів алмазу, вони є надзвичайно рідкісними серед кристалів алмазу в кімберлітах.

Спочатку зелені тетрагексаедроїди були знайдені в декількох місцях північно-західного узбережжя Чорного моря: в сучасних 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 в сучасних пісках пляжу поблизу м. Очакова (рис. 2) [3]. Трохи пізніше дністровський тип кристалів алмазу був виявлений у різнозернистих пісках з 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 Ягорликська депресії, Молдавія) і Південний Буг (біля с. Печера) [4, 5]. Це дало підстави вважати балтські відклади проміжним колектором і постачальником цього типу кристалів

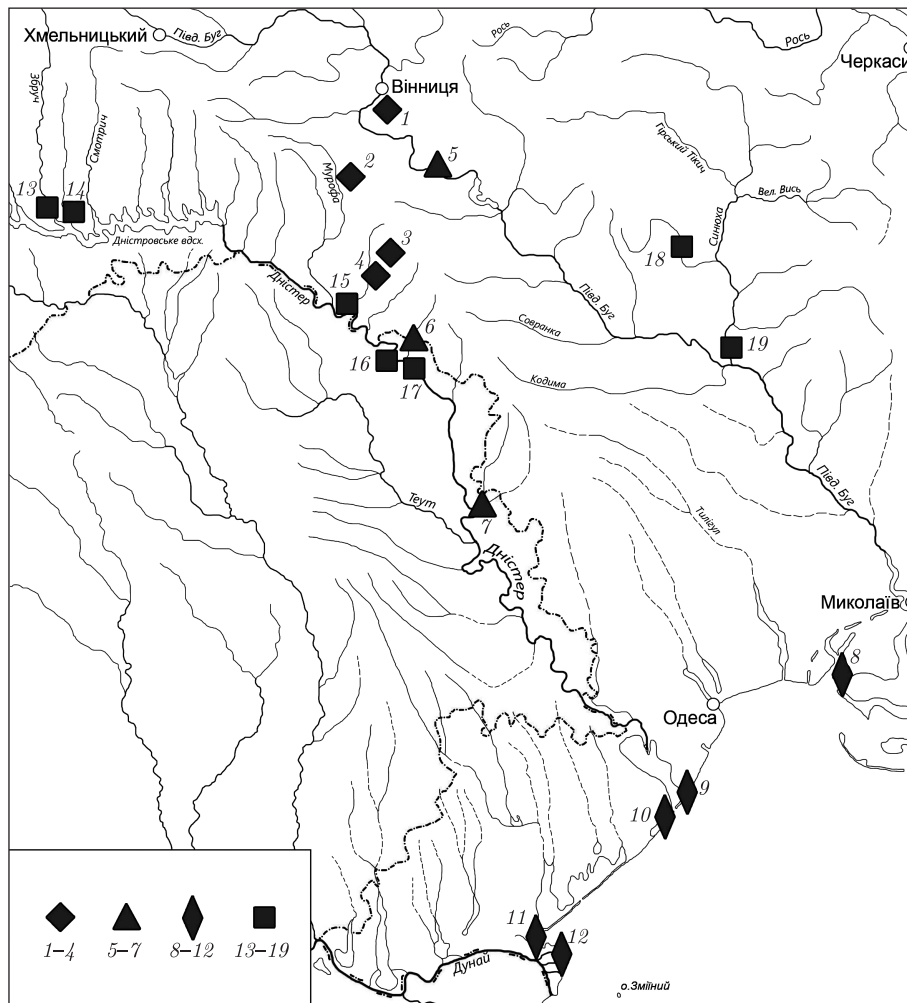


Рис. 2. Схема знахідок зелених мікроалмазів і великих безбарвних алмазів у теригенних відкладах Побужжя–Придністров'я: 1–4 – зелені мікроалмази в балтських відкладах неогену межиріччя Дністер–Південний Буг (1 – біля с. Писарівка, 2 – біля с. Строїнци, 3 – біля м. Тростянець, 4 – біля с. Савинці); 5–7 – зелені мікроалмази в русловому алювію 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 Ягорликської депресії); 8–12 – зелені мікроалмази 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 алмази в русловому алювію 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)

алмазу в річки Дністер і Південний Буг. Окрім того, були знайдені інші багатогранники мікроалмазів інтенсивного зеленого кольору – октаедр, октаедр-ромбододекаедр, додекаедроїд, куб–додекаедроїд і куб (рис. 3). Оскільки вони трапляються разом з дністровським типом кристалів майже у всіх місцях їх знахідок, нами було висловлено припущення, що всі вони належать до парагенетичної асоціації, тобто мають єдине корінне джерело. Розмір кристалів знайдених зелених алмазів не перевищує 0,35 мм, а маса кожного окремого кристалу менша 60 мкг. Особливо багато зелених мікроалмазів знайдено в Ягорликській депресії р. Дністер – 19 кристалів, на березі Чорного моря біля с. Кароліно-Бугаз – 27

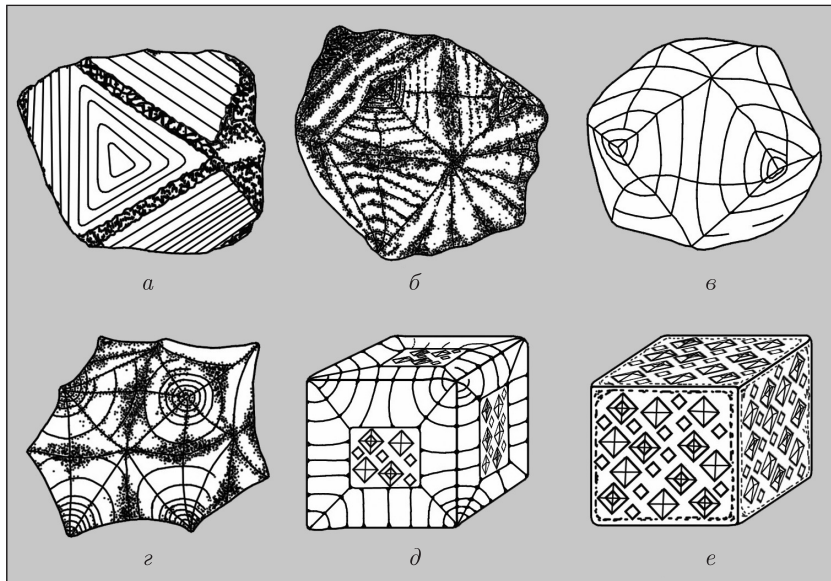


Рис. 3. Зарисовка основних морфологічних типів кристалів зелених мікроалмазів Побужжя–Придністров'я: *a* — перехідна форма (октаедр-ромбододакедр); *b*; *в* — різні додекаедроїди; *г* — тетрагексаедроїд; *д* — комбінаційна форма (куб-додекаедроїд); *е* — куб

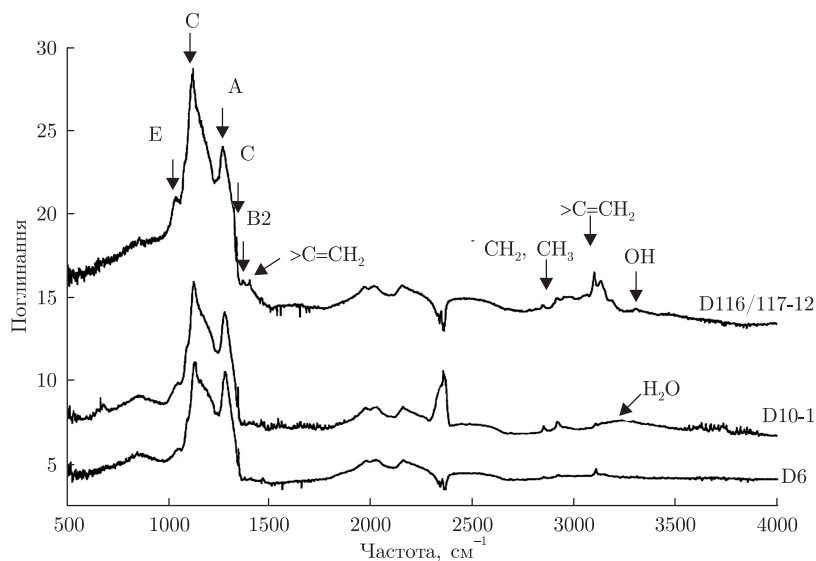


Рис. 4. Інфрачервоні спектри зелених мікроалмазів із руслового алювію середньої течії р. Дністер

кристалів і біля с. Затока — 17 кристалів, 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 мікроалмазів Побужжя–Придністров'я підтверджують як правомірність виділення дністровського типу кристалів алмазу, так і об'єднання всіх інтенсивно забарвлених зелених мікроалмазів цього регіону в парагенетичну асоціацію. За спектроскопічними особливостями в інфрачервоній області зелені додекаедроїди і тетрагексаедроїди однакові (рис. 4, табл. 1). Їм вла-

стивий не тільки інтенсивний зелений колір, а і особливо низький ступінь агрегації азотних центрів при високій сумарній концентрації структурного азоту (892–1493 ppm). Всі вони належать до типу Iab фізичної класифікації алмазу. Такі алмази трапляються в кімберлітах, лампроїтах і в лампрофірах. Нові дані відповідають раніше отриманим результатам вивчення зелених мікроалмазів Побужжя–Придністров'я методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) [8, 9]. ЕПР спектри різних за морфологією зелених мікроалмазів свідчать, що в них домінує центр N_C , який може бути у супроводі слабкіше проявленого на спектрах іншого парамагнітного центра N_3V . Тому високий вміст домішок одиночних атомів азоту є характерним показником зелених мікроалмазів Побужжя–Придністров'я. Він же і є причиною їх інтенсивного зеленого кольору. Якраз природним і штучним алмазам типу Ib фізичної класифікації, які містять домішки лише одиночного азоту, властиве зелене забарвлення. Серед інших спектроскопічно вивчених мікроалмазів Побужжя–Придністров'я є кристали азотвмісного типу Ia і “безазотні” кристали типу Pa фізичної класифікації.

Інший важливий показник зелених мікроалмазів Побужжя–Придністров'я — це вузький інтервал значень ізотопного складу їх вуглецю, який вивчено для двох морфологічно різних кристалів алмазу — додекаедроїда і тетрагексаедроїда (див. табл. 1), їх $\delta^{13}C$: від $-12,82$ до $-10,52$ ‰. Тоді як шість інших вивчених дрібних алмазів різного кольору (два безбарвні, димчастий, жовтуватий і два коричневі) цього регіону мають широкий інтервал значень $\delta^{13}C$: від $-24,79$ до $-3,14$ ‰. Ще декілька характерних ознак вивчених зелених мікроалмазів: вони не мають ознак механічного зносу кристалів і “структурно” є відносно мало дефектними. Так, за даними раманівського дослідження тетрагексаедроїда положення головної лінії відповідає $1331,53$ cm^{-1} при її ширині $3,57$ cm^{-1} .

Отже, Побузько-Придністровська провінція як ніяка інша на території України збагачена зеленими мікроалмазами, вони складають трохи більше третини від знайдених тут алмазів. За даними [10] всього на території цієї провінції знайдено понад 240 розсипних алмазів у 120 пунктах. Знахідки зелених мікроалмазів майже всюди просторово не співпадають з місцями знахідок у русловому алювії великих безбарвних кристалів алмазу в басейнах середньої течії рік Дністер і Південний Буг (алмаз масою 8,2 мг в гирлі р. Збруч, алмаз масою 3,2 мг в гирлі р. Жванчик, алмаз масою 2,4 мг у р. Дністер біля м. Ямпіль, алмаз масою 28,2 мг у р. Дністер біля с. Вертюжани, алмаз масою 11,4 мг у р. Дністер біля м. Кам'янка, алмаз масою 40,1 мг у р. Синюха біля с. Синюхин Брід і алмаз масою 0,9 мг у притоці р. Синюха — р. Ятрань біля с. Перегонівка (див. рис. 2)), що дозволяє прогнозувати як різні шляхи перенесення алмазів у місця акумуляції, так і, найімовірніше, їх різні корінні джерела. Правда, в 1949–1955 рр., в час знахідок великих кристалів алмазу в басейнах рік Дністер і Південний Буг, мікроалмазів не шукали. Лише один відносно великий безбарвний кристал алмазу масою 0,9 мг знайдено у балтських відкладах біля с. Строїнці.

Морфологічне розмаїття зелених мікроалмазів (особливо наявність серед них тетрагексаедроїдів і кубів) може свідчити про їх так звану екологічну асоціацію. Оскільки еколо-

Таблиця 1. Вміст домішок азоту в зелених мікроалмазах Придністров'я за даними інфрачервоної спектроскопії, в ppm [6, 7] та їх ізотопний склад

Проба, форма і маса кристала	$N_{\text{заг. вміст}}$	N_A центр	N_{B1} центр	N_C центр	$\delta^{13}C$, ‰
D6, додекаедроїд, 44 мкг	892	299	0	593	$-11,25; -10,52$
D10-1, тетрагексаедроїд, 56 мкг	1045	289	43	713	$-12,82$
D116/117-12, тетрагексаедроїд	1493	387	0	1106	Не визначався
Середнє значення	1143	325	14	804	$-11,53$

гітова асоціація алмазів в кімберлітах морфологічно різноманітна, тоді як перидотитова асоціація алмазів морфологічно значно бідніша (переважно октаедри і кристали перехідної форми октаедр-ромбододекаедр). Для більшості алмазів еклогітової асоціації прогнозується субдукційно-корове походження джерела вуглецю. Відносно “важке” значення ізотопного складу вуглецю зелених дністровських мікроалмазів не суперечить їх можливій “еклогітової” природі, оскільки інтервал значень $\delta^{13}\text{C}$ для алмазів еклогітової асоціації із кімберлітів, лампроїтів і лампрофірів дуже широкий (від $-41,3$ до $+2,7$ ‰) [11, 12]. Низький ступінь агрегації азотних центрів в зелених мікроалмазах може свідчити про їх не тривале перебування в мантийних умовах з часу їхнього утворення, або, навіть, про їх відносно “молодий” вік.

Оскільки рідкісні зелені тетрагексаедроїди дністровського типу виявлено нами також серед самотканських мікроалмазів, то наскільки правомірна ендемічність побузько-прідністровських зелених тетрагексаедроїдів? Важливим критерієм їх ендемічності виступає значна поширеність зелених тетрагексаедроїдів на Побужжі–Придністров’ї — в кожному місці знахідок вони складають 20–50% знайдених алмазів і мають регіональне поширення на великій площі. Такі ознаки зелених мікроалмазів як високий вміст домішок одиночних атомів азоту, низький ступінь агрегації цих домішок азоту і вузький інтервал значень ізотопного складу вуглецю лише підкреслюють їх ендемічність. Корінні джерела зелених мікроалмазів слід шукати на північ-північний захід від області поширення балтських відкладів, оскільки джерелом теригенного матеріалу для їх формування були як місцеві давніші осадові породи, так і кори вивітрювання кристалічних порід Дністровсько-Бузького мегаблока Українського щита [13]. Зелені тетрагексаедроїди не виявлені серед знайдених понад тисячу мікроалмазів із ближніх Зеленоярського і Тарасівського неогенових розсишів, місце знаходження корінних джерел алмазів для яких прогнозується на Бердичівському блоці. Тому, слід допускати, що Бердичівський блок не був постачальником зелених мікроалмазів у балтські відклади. На думку авторів роботи [14], найперспективнішим щодо місць знаходження корінних джерел балтських алмазів може бути Вінницький блок.

Автор вдячний В. І. Силаєву і І. В. Смолевій (Інститут геології Комі наукового центру Уральського відділення РАН, м. Сиктивкар, Росія) за ізотопні аналізи вуглецю мікроалмазів.

Цитована література

1. Юрк Ю. Ю., Кашкаров И. Ф., Полканов Ю. А., Еременко Г. К., Яловенко И. П. Алмазы песчаных отложений Украины. – Киев: Наук. думка, 1973. – 168 с.
2. Полканов Ю. А. Мелкие алмазы песчаных отложений: распространение, свойства, происхождение, значение. – Симферополь: СПД “Барановский А. Э. ”, 2009. – 228 с.
3. Яловенко И. П., Полканов Ю. А., Сторчак П. Н., Бирюкова И. А. Новые данные об алмазонасности песчаных отложений юга Украины и Молдавии. Геология и рудоносность юга Украины, вып. 2. – Днепропетровск, 1969. – С. 109–114.
4. Бобривич А. П., Дружинин Л. Н., Квасница В. Н., Кручек А. И., Лаэров Д. А., Смирнов Г. И. Алмазонасность кластических образований балтской свиты Украины // Литология и полезные ископаемые. – 1975. – № 4. – С. 119–127.
5. Бобривич А. П., Квасница В. Н., Сизова Р. Г., Смирнов Г. И. Распространение и особенности зеленых алмазов в разновозрастных терригенных отложениях Правобережной Украины // Минералогия осадочных образований. – Киев. – 1975. – Вып. 2. – С. 104–108.
6. Квасница В. М., Таран М. М., Вірт Р., Віденбек М., Томас Р., Ільченко К. О., Лунашко Т. М. Нові дані про українські алмази // Мінерал. журн. – 2005. – 27, № 4. – С. 47–58.
7. Ільченко К. О., Квасница В. М., Таран М. М. Мікроалмази з кімберлітів і розсипні алмази України: їх особливості за даними інфрачервоної спектроскопії // Записки Українського мінералогічного товариства. – 2007. – 4. – С. 13–35.

8. *Квасниця В. Н.* Мелкие алмазы. – Киев: Наук. думка, 1985. – 216 с.
9. *Квасниця В. Н., Мазыкин В. В., Матяш И. В., Цымбал С. Н.* Спектры ЭПР мелких природных алмазов и их возможное генетическое значение // Минер. журн. – 1981. – **3**, № 1. – С. 89–92.
10. *Павлюк В. Н., Довгань Р. Н., Катюк И. Ю., Цымбал Ю. С.* Состояние и перспективы поисковых работ на алмазы в пределах юго-западной части Украинского щита. Тезисы Междунар. научн. конф. “Модели образования алмаза и его коренных источников. Перспективы алмазоносности Украинского щита и сопредельных территорий”. – Киев: Изд. ИГМР НАН Украины. – 2012. – С. 150–152.
11. *Cartigny P.* Stable isotopes and the origin of diamond // Elements. – 2005. – **1**, No 2. – P. 79–84.
12. *Shirey B. S., Cartigny P., Frost J. D., Keshav Sh., Nestola F., Nimis P., Pearson G. D., Sobolev N. V., Walter J. M.* Diamonds and the geology of mantle carbon // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 2013. – **75**. – P. 355–421.
13. *Цымбал Ю. С.* Типоморфізм алмазу та його мінералів-супутників з осадових порід західної частини Українського щита. – Київ: Наук. думка, 2014. – 208 с.
14. *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.

References

1. *Yurk Yu. Yu., Kashkarov I. F., Polkanov Yu. A., Erjemenko G. R., Yalovenko I. P.* Diamonds of sand deposits of Ukraine, Kiev: Naukova Dumka, 1973 (in Russian).
2. *Polkanov Yu. A.* Small diamonds of sand deposits: the spread, properties, origin, value, Simferopol: SPD “Baranovsky A. E.”, 2009 (in Russian).
3. *Yalovenko I. P., Polkanov Yu. A., Storchak P. N., Birjukova I. A.* New data on diamond-bearing sands of the Southern part of Ukraine and Moldova. Geology and ores of the Southern part of Ukraine, 2, Dnepropetrovsk, 1969: 109–114 (in Russian).
4. *Bobrievich A. P., Druzhinin L. N., Kvasnitsa V. N., Kruchek A. I., Lavrov D. A., Smirnov G. I.* Lithology and Mineral Resources, 1975, No 4: 119–127 (in Russian).
5. *Bobrievich A. P., Kvasnitsa V. N., Sizova R. G., Smirnov G. I.* Distribution and characteristics of green diamonds in uneven clastic sediments of the Right-Bank Ukraine. Mineralogy of sedimentary formations, **2**, Kiev, 1975: 104–108 (in Russian).
6. *Kvasnytsya V. M., Taran M. M., Wirth R., Videnbek M., Tomas R., Ilchenko K. O., Lupashko T. M.* Mineral. J., 2005, **27**, No 4: 47–58 (in Ukrainian).
7. *Ilchenko K. O., Kvasnytsya V. M., Taran M. M.* Proceedings of the Ukrainian Mineralogical Society, 2007, **4**: 13–35 (in Ukrainian).
8. *Kvasnitsa V. N.* Small diamonds, Kiev: Naukova Dumka, 1985 (in Russian).
9. *Kvasnitsa V. M., Mazykin V. V., Matyash I. V., Tsymbal S. N.* Mineral. J., 1981, **3**, No 1: 89–92 (in Russian).
10. *Pavlyuk V. N., Dovgan R. N., Katyuk I. Yu., Tsymbal Yu. S.* State and perspectives of prospecting for diamonds within the South-Western part of the Ukrainian Shield. Materials of an international scientific conference “Models of diamond formation and its indigenous sources. Diamond perspectives of the Ukrainian shield and adjacent territories”, Kiev, 2012: 150–152 (in Russian).
11. *Cartigny P.* Elements, 2005, **1**, No 2: 79–84.
12. *Shirey B. S., Cartigny P., Frost J. D., Keshav Sh., Nestola F., Nimis P., Pearson G. D., Sobolev V. N., Walter J. M.* Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2013, **75**: 355–421.
13. *Tsymbal Yu. S.* Typomorphism of diamonds and accompanying minerals from sedimentary rocks of the Western part of Ukrainian shield, Kyiv: Naukova Dumka, 2014 (in Ukrainian).
14. *Metalidi V. S., Pavlyuk V. M., Prykhodko V. L.* Mineral resources of Ukraine, 1999, No 3: 9–12 (in Ukrainian).

Надійшло до редакції 04.07.2015

В. Н. Квасница

Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н. П. Семененко НА Украины, Киев
E-mail: vmkvas@hotmail.com

Об эндемичности зеленых микроалмазов Побужья–Приднестровья

В 50–70 годах прошлого века открыта алмазоносность разновозрастных терригенных отложений Побужья и Приднестровья. Среди найденных алмазов были обнаружены специфические кривоугольные зеленые микроалмазы — тетрагексаэдрониды. Такие алмазные кристаллы являются чрезвычайно редкими, даже в известных месторождениях этого минерала в мире. Они распространены только на юго-западной части территории Украины и поэтому отнесены к алмазам-эндемикам. Полученные нами новые данные о минералогии зеленых микроалмазов Побужья–Приднестровья подтверждают их эндемичность и указывают на их местные коренные источники. Ныне установлено, что зеленым микроалмазам Побужья–Приднестровья присущи высокое содержание примесей азота, низкая степень агрегации атомов этого азота и узкий интервал значений изотопного состава углерода. Проанализировано распространение зеленых микроалмазов и высказано предположение об их генезисе и возможном нахождении их коренных источников.

Ключевые слова: зеленые микроалмазы, тетрагексаэдронид, примеси азота, изотопный состав углерода, Побужье, Приднестровье, Украинский щит.

V. M. Kvasnytsya

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore-Formation, Kiev
E-mail: vmkvas@hotmail.com

On the endemicity of green microdiamonds of the Pobuzhzhya-Prydnistrovya region

In the 1950–1970, the diamond-bearing uneven terrigenous sediments in the Pobuzhzhya-Prydnistrovya region were discovered. Among the found diamonds, the specific rounded green microdiamonds–tetrahedrons were discovered. Such diamond crystals are extremely rare, even in the known deposits of this mineral in the world. They are distributed only in the south-western part of the territory of Ukraine and therefore referred to the diamond-endemic. We obtain new data on the mineralogy of green microdiamonds of the Pobuzhzhya-Prydnistrovya region that confirm their endemicity and point to their local indigenous sources. These microdiamonds are characterized by a high content of nitrogen impurities, low degree of aggregation of nitrogen atoms, and narrow range of values of the isotopic composition of carbon. The distribution of green microdiamonds is analyzed, and their genesis and the possible finding of their root sources are suggested.

Keywords: green microdiamonds, rounded tetrahedron, nitrogen impurities, isotopic composition of carbon, Pobuzhzhya–Prydnistrovya region, Ukrainian shield.