

УДК 549.211

Віктор Квасниця

*Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
імені М. П. Семененка НАН України,
просп. акад. Палладіна, 34, Київ, Україна, 03142
kvasnytsya@ukr.net
<https://orcid.org/0000-0002-3692-7153>*

ОСОБЛИВОСТІ МЕТАМОРФІЧНИХ ДІАМАНТІВ

Узагальнено оригінальні й літературні дані з мінералогії так званих метаморфічних діамантів. Стисло висвітлено відомості про геологію діамантоносних порід та їхні індикаторні мінерали: поширення, вік, геологічну позицію ультраметаморфітів, мінерали-індикатори їхньої діамантоносності, мінерали діамантних парагенезисів. Схарактеризовано особливості метаморфічних діамантів – кількість виділень у породах, їхній мікронний розмір, розмаїття форми кристалів, структурну недосконалість і нормальній механізм росту багатьох кристалів, переважний легкий ізотопний склад їхнього вуглецю, високий вміст домішок азоту та їхній низький стан агрегації, належність до спектрального типу Ib–IaA, забагачення домішками, вміст специфічних твердих включенів і незвичайність мінеральних асоціацій. Є багато гіпотез про утворення кристалів метаморфічного діаманта, у тім числі їхнього метастабільного росту. Найімовірнішою уважають гіпотезу про їхнє субдукційне походження в мантії за досить високих РТ-параметрів. Виконано зіставлення кокчетавських мікродіамантів із метаморфічних порід Казахстану і самотканських мікродіамантів із неогенових пісків Середнього Придніпров'я України.

Ключові слова: діамант, морфологія, ізотопний склад вуглецю, домішки азоту, тверді включення, ультраметаморфічні породи.

DOI: doi.org/10.30970/min.72.04

Мое ознайомлення з кристалами діаманта відбулося ще в студентські роки під керівництвом проф. З. Бартошинського, відомого дослідника якутських діамантів. Згодом я вивчав мінералогію і кристалографію діамантів України під час навчання в аспірантурі під керівництвом акад. Є. Лазаренка. Світлій пам'яті цих двох незабутніх учителів і присвячено стислий огляд особливостей метаморфічних діамантів.

Вступ. Метаморфічні діаманти – під такою назвою увійшли в геологічну літературу мікродіаманти з ультраметаморфізованих порід багатьох регіонів світу. Розмір таких кристалів зрідка перевищує 0,2 мм. Спочатку значну їхню кількість відшукали кримські геологи в палеогенових титаноносних пісках Північного Казахстану [2]. Специфіка знайдених мікродіамантів свідчила про незвичайність їхніх корінних джерел. На цій підставі казахстанські геологи почали розшукові роботи, що привело до відкриття мікродіамантів і в ультраметаморфічних породах Кокчетавського масиву на півночі Казах-

стану [1]. Зазначимо, що раніше в корі звітрювання докембрійських еклогітів цього масиву виявили макродіамант – кристал переходної форми октаедр–ромбододекаедр розміром 1,6 мм і масою 4,67 мг [10]. Згодом мікродіаманти було відкрито в подібних ультраметаморфічних породах багатьох місць Азії, Європи й Африки.

Мінералогію метаморфічних діамантів схарактеризовано в численних публікаціях зарубіжних учених та оглядовій праці Л. Добржинецької [15]. У вітчизняній геологічній літературі ця галузь знань про діамант представлена вкрай мало, незважаючи на те, що значну частину розсипних мікродіамантів із неогенових пісків Українського щита (УЩ) і його схилів часто зачисляють саме до генетичного типу діаманта з ультраметаморфічних порід, пов’язаних з еклогіто-гнейсовими комплексами.

Наша мета – висвітлити особливості мікродіамантів з ультраметаморфічних порід, на підставі чого довести їхню відмінність від діамантів з інших мантійних порід, особливо кімберлітів, лампроїтів, лампрофірів, та з’ясувати, наскільки вони зіставні з мікродіамантами з неогенових пісків України.

Нижче наведено стислий огляд найважливіших ознак метаморфічних діамантів, головно, за літературними даними, особливо за публікаціями про мікродіаманти з ультраметаморфічних порід Кокчетавського масиву. Ми також мали змогу вивчати кокчетавські мікродіаманти, і результати цих досліджень узято до уваги.

Поширення, вік і геологічна позиція діамантоносних ультраметаморфітів. Як уже зазначено, уперше новий тип діамантоносних некімберлітових порід з мікродіамантами було відкрито в Кокчетавському масиві Казахстану. Мікроクリстиали діаманта виявили в породах давнього метаморфічного комплексу й різновікових розсипах [1–3]. Крім добре вивчених корінних і розсипних родовищ та проявів діаманта в Кокчетавському масиві [1–3, 15], подібні мікроクリстиали відшукали в метаморфічних породах гірського масиву Дабешань у Центральному Китаї [38], острова Фьортофт у Північній Норвегії [16], масиву Ерцгебірге в Німеччині [31], у Богемському масиві в Чехії [30], метаморфічних масивах Родопів у Греції [29] і Болгарії [34], Західних Альп в Італії [24] і Східних Альп у Словенії [25] (табл. 1). Найдокладніше висвітлено мінералогію діамантів Кокчетавського масиву й масиву Ерцгебірге.

Зазначені ультраметаморфічні породи та їхні масиви відомі в західній літературі під назвою *ultrahigh-pressure metamorphic (UHPM) terranes* – метаморфічні комплекси надвисоких тисків. Вони містяться в орогенніх поясах, які утворені в місцях зіткнення тектонічних плит океанічної чи континентальної кори внаслідок їхньої колізії й субдукції в мантію й подальшої екстремумізації в кору. Майже всі відомі метаморфічні пояси, що містять діамант, виникли в межах конвергентних плит у палеозої–мезозої (531–92 млн років), за винятком нового діамантоносного террейну в Західних Альпах, який утворився під час альпійського орогенезу (65,5–2,6 млн років). Однак у дещо ширшу вікову (протерозойсько-палеозойсько-мезозойсько-кайнозойську) групу потрапляють більше поширені в різних місцях світу аналогічні за природою метаморфічні комплекси надвисоких тисків, які містять коесит [15].

Класичні діамантоносні террейни UHPM звичайно складені метаосадовими породами з включеннями шарів або лінз еклогіту й гранатового перидотиту як мантійного, так і корового походження. Мікродіаманти більше поширені в метаосадових породах, ніж в еклогітах і гранатових перидотитах, імовірно, тому, що вихідні осадові породи були багаті на органічний вуглець та інші компоненти як джерело вуглецю й рідких фаз для утворення діамантів.

Таблиця 1
Ультраметаморфічні террейни світу, у яких виявлено мікродіаманти [15, 24, 25, 34]

Террейн, місцезнаходження	Вік ультраметаморфічних діамантоносних порід, млн років	Параметри утворення діамантоносних порід (P , ГПа; T , °C) та їхні мінерали-індикатори
Казахстан, Кокчетавський масив,rudoproyavi Кумди-Коль і Барчи-Коль (Kumdy-Kol and Barchi-Kol)	531	6–9; 980–1 200; коесит, титаніт з ламелями коеситу, включення арагоніту і $MgCO_3$ у діамантах, діамант
Китай,rudoproyavi Даби-Сулу, Північний Kvайдам, Kvіnlіng (Dabie-Sulu, Northern Qaidam, Qinling)	Даби-Сулу: 220–240; Північний Kvайдам: 420–450; Kvіnlіng: 507	Даби-Сулу: >2,7–5,0; 600–930; Півн. Kvайдам: >2,8–4,0; 620–740; коесит, діамант; Kvіnlіng: > 2,6; 590–760; коесит, мейджоритовий гранат, релікти стишишовіту, діамант
Норвегія, Західний гнейсовий регіон,rudoproyavi Фьортофт, Швартбергет (Western Gneiss Region, Fjortoft, Svarthberget)	408–425	>3,2–4,0; 800; коесит, мейджоритовий гранат, діамант
Німеччина, масив Ерзгебірге (Erzgebirge)	360	>7; 900–1 200; коесит, діамант, TiO_2 зі структурою αPbO_2
Чехія, Богемський масив, Молданобська зона (Moldanobian zone)	360	~ 1; 1 100; діамант
Словенія, Східні Альпи, Погор'я (Pohorje)	95–92	≥ 3,5; 800–850; діамант, муасаніт
Італія, Західні Альпи,rudoproyavi Лаго ді Чіньяна (Lago di Cignana)	65,5–2,6	3,8–4,0; 900; ≥ 3,2; ~ 600; діамант
Греція, Родопи,rudoproyavi Кімі й Сідеронеро (Kimi and Sideronero)	202 і 39–186	2,2; 750; діамант, коесит (псевдоморфози)
Болгарія, Родопи,rudoproyav Чепеларе (Chepelare)	200	3,5–4,6; 700–800; коесит, діамант

Примітка. За останні 10 років кількість нових локалітів діамантоносних метаморфічних порід значно поповнилася завдяки відкриттю їх в Алжирі, Іспанії, Західній Гренландії, Норвегії, Швеції, Китаї, Японії та ін. (див. працю Dobrzhinetskaya, L. F., O'Bannon, E. F., & Sumino, H. (2022). Non-cratonic diamonds from UHP metamorphic terranes, ophiolites and volcanic sources. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 88 (1), 191–255. <https://doi.org/10.2138/rmg.2022.88.04>).

Мінерали-індикатори діамантоносності метаморфічних порід. Передусім зазначимо, що не тільки діамант є прямою ознакою діамантоносності метаморфічних порід; індикаторними для виявлення террейнів UHMP є й інші високобаричні мінерали, насамперед коесит, а також мейджоритовий гранат, омфацит з високим вмістом Ca-Esk (як включення в цирконі), ламелі коеситу в титаніті, включення $CaCO_3$ -арagonіту й $MgCO_3$ у кристалах діаманта та ін.

Метаморфічні діаманти й інші мінерали діамантних парагенезисів. Метаморфічні діаманти в усіх відомих родовищах і проявах представлені мікрокристалами, роз-

мір яких коливається від перших мікрометрів до сотих часток міліметра. Найдетальніше вивчено кокчетавські мікродіаманти. Характерний широкий спектр діамантоносних порід Кокчетавського масиву: гранат-біотитові гнейси, гранат-піроксен-кварцові, гранат-піроксен- і піроксен-карбонатні утворення, кварцити й інші породи. Вміст діамантів у різних метаморфічних породах неоднаковий, нерідко дуже високий. Детальними дослідженнями [1, 3, 15, 36] виявлено мікрокристали діаманта у вигляді включень у різних мінералах метаморфічних порід: гранатах піроп-альмандин-гросулярового складу (рис. 1), цирконі, піроксенах, фенгіті, кіаніті, кварці, у кварцових, біотитових і мусковіт-хлоритових агрегатах, які замінюють гранат, а також на межі різних мінеральних зерен. Розподіл включень, розмір яких становить від перших мікрометрів до перших десятків мікрометрів, у гранатах нерівномірний. У кавернах зерен гранату трапляються нанорозмірні кристали діаманта (рис. 2), які діагностовано за допомогою методу енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДС-аналіз). Ми відщукали зерна гранату, які містили до декількох десятків кристалів діаманта. Поряд з діамантом у гранатах виявлено включення графіту, біотиту, рутилу, циркону, апатиту, титаніту, калієвого польового шпату, кіаніту й інших мінералів (табл. 2).

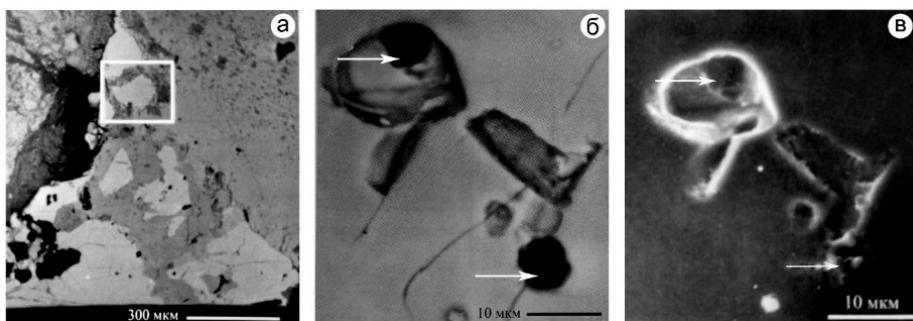


Рис. 1. Діамантоносна гранат-піроксенова порода (а) з родовища Кумди-Коль, Кокчетавський масив, Казахстан (зерно гранату з діамантами виділено квадратом) і куби діаманта в зерні гранату (б, в – діаманти показано стрілками, різні режими знімання).

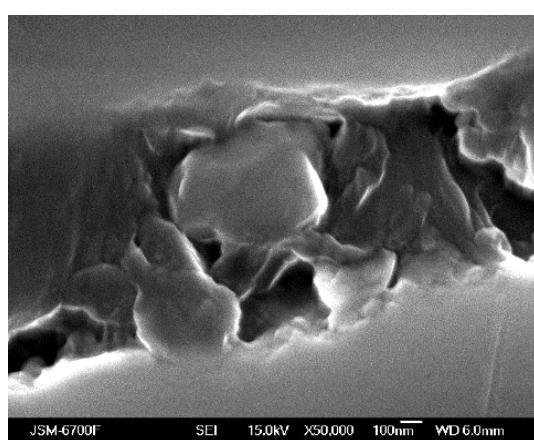


Рис. 2. Нанорозмірний кристал діаманта в каверні зерна гранату з родовища Кумди-Коль.

Таблиця 2
Мінеральні асоціації в кристалах гранату й циркону, що співіснують з діамантом [15]

Террейн, місцезнаходження	Включення 1	Включення 2	Включення 3
Казахстан, Кокчетавський масив	Гранат: кварц, аль- біт, діамант	Гранат: кварц, хло- рит, фенгіт, діамант	Гранат: апатит, діамант
Німеччина, масив Ерцгебірге	Гранат: кварц, апа- тит, TiO_2 , діамант	Гранат: кварц, фен- гіт, TiO_2 , діамант. Гранат: кварц, KAlSi_3O_8 , діамант	Циркон: фенгіт, KAlSi_3O_8 , діамант

Морфологія кристалів. Кристаломорфологія й анатомія. Мікрокристали діаманта з метаморфічних порід Коқчетавського масиву морфологічно надзвичайно різноманітні [1, 3, 7, 15, 36], причому серед них є індивіди, не відомі або вкрай рідкісні в кімберлітах та інших діамантоносних породах, а також серед кристалів штучного діаманта. Основні габітуальні типи цих діамантів такі: октаедричний, кубічно-“плоскограний”, кубічно-сфе-роїдальний і комбінаційний (рис. 3, табл. 3).

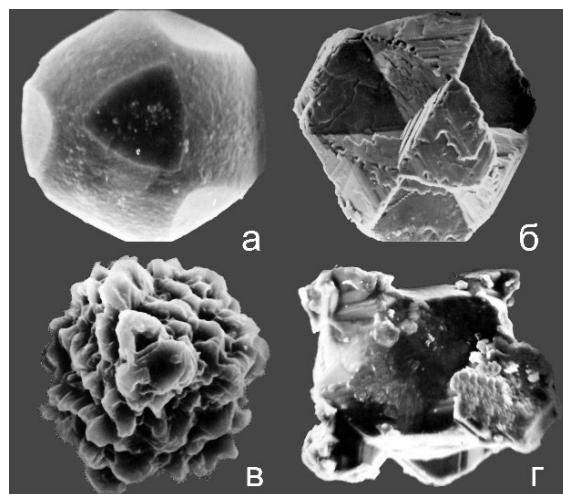


Рис. 3. Незвичайні кокчетавські мікрокристали діаманта [7]:
а – комбінація октаедр–кубоїд; б – скелетний октаедр; в – скелетний трояндоподібний кристал;
г – кубоїд з діамантними наростами на вершинах.

У комбінаційних кристалах по-різному поєднані октаедр, ромбододекаедр, куб та їхні кривогранні аналоги, що дає змогу виділити серед таких індивідів як плоскогранні, плоскогранно-кривогранні, так і кривогранні кристали, які нерідко успадковують загальні риси того чи іншого габітусу. Крім того, наявні групи кристалів скелетної і ксеноморфної форм, які не характерні, наприклад, для діаманта з кімберлітів. За даними Т. Єкімової, В. Шацького та інших дослідників казахстанського діаманта, його конкретні морфологічні типи сконцентровані в певних породах, водночас діаманту з гнейсів притаманне найбільше морфологічне розмаїття. У багатьох із них фіксують примазки графіту. В одному зерні граната можуть бути кристали діаманта різних морфологічних типів.

Таблиця 3
Характеристика мікродіамантів із деяких UHPM террейнів [15, 24, 25, 34]

Террейн, місцезнаходження	Розмір і морфологія мікродіамантів	Ізотопний склад вуглецю $\delta^{13}\text{C}$ й азоту $\delta^{15}\text{N}$ мікро- діамантів, ‰	Спектральні типи мікродіамантів
Казахстан, Кокчетавський масив, рудопрояви Кумди-Коль і Барчи-Коль	10–100 мкм, середній ~ 40 мкм; скелетні, сфероїdalні, таблитчасті й недосконалі ксеноморфні кристали; куби, октаедри й різні комбінаційні форми; полікристали	$\delta^{13}\text{C}$ – від -10,2 до -26,9; $\delta^{15}\text{N}$ – від +5,9 до +8,5	1b–1aA
Норвегія, Західний гнейсовий регіон, рудопрояви Фьортофт, Швартбергет	Від нанометрів до 45 мкм; округлі кристали й недосконалі куби, комбінаційні форми	Даних нема	1b–1aA
Німеччина, масив Ерцгебірге	5–50 мкм, середній ~ 30 мкм; недосконалі куби, трояндоподібні монокристали, полікристали	$\delta^{13}\text{C}$ – від -17,8 до -25,5 та від -24 до -33	1b–1aA
Словенія, Східні Альпи, Погор'я	До 10 мкм, недосконалі куби і ксенокристали	Даних нема	
Італія, Західні Альпи, рудопрояв Лагоді Чіньяна	До 20 мкм, середній розмір – 2–6 мкм; кубоїdalні й октаедричні кристали		
Болгарія, Родопи, рудопрояв Чепеларе	2–20 мкм; кубоїdalні й округлі кристали		

Зіставлення морфології кристалів діаманта з метаморфічних порід і кімберлітів за свідчить, що в метаморфічних утвореннях мало октаедрів і багатогранників перехідної форми, ромбододекаедра майже нема, різко виділяються скелетні і сфероїdalні форми, трапляються форми, дуже рідкісні в мінеральному світі. Наприклад, оригінальний вершинник – на вершинах кубоїда закономірно нарости мініатюрні складні за формуєю кристали (див. рис. 3, 2). Це явище автоепітаксії, характерне для мінералів гідротермального походження (піриту, кальциту, флюориту та ін.), свідчить або про перерву в кристалізації, або про різку зміну умов мінералоутворення. Очевидно, такі випадки (які ілюструють ріст двох генерацій (зародження) кристалів діаманта) порівняно рідкісні, наприклад, індивіди кімберлітового діаманта в облямівці та південноафриканський діамантний вершинник з кімберлітів (макродіамант – октаедр із дрібними додекаедрами на вершинах) [39], а ми виявили різні поодинокі вершинники серед декількох тисяч самотканських мікродіамантів.

Серед кристалів казахстанського діаманта також нерідкісні скелетні утворення у вигляді гранних і реберних пучків, коробчасті й таблитчасті. Незвичні й скелетні агрегати, складені з грубошаруватих блоків. Тонка блокова будова характерна для кубів діаманту. Таким багатогранникам властивий рідкісний некласичний механізм росту природних багатогранників – агрегування складових їхніх мікроблоків.

Специфічними є таблитчасті скелетні кристали, які виглядають, як сильно сплющенні октаедричні індивіди. Вони можуть мати округлу сочевицеподібну форму, рідше – чітку

шестикутну, прямокутну, хрестоподібну. Поверхня таблитчастих кристалів шорстка, з численними заглибленнями різної конфігурації у вигляді западин, порожнин, наскрізних отворів і глибоких звивистих каналів. Незвичні й кристали-футляри – коробчасті скелетні утворення у вигляді пустотілих кубів, нерівномірно й частково заповнених тонкими діамантними пластинками. Для сфероїдальних мікрокристалів характерні кризовгранні поверхні на місці граней куба, зрідка на них розвинені другорядні грані октаедра й ромбододекаедра.

Ще одна особливість мікрокристалів діаманта з метаморфічних порід – розвиток на октаедрах невеликих плоских граней куба, ромбододекаедра й інших простих форм, що зближує їх зі штучним діамантом і мікродіамантом із кімберлітів. Для багатьох описуваних кристалів можна відшукати аналоги серед мікрокристалів діаманта з кімберлітів і різновікових (особливо неогенових) теригенних відкладів України, проте їхній загальний морфологічний спектр досить своєрідний і типоморфний. Особливо виділимо морфологічну різноманітність включень діаманта в одному зерні гранату, де поряд виростили кубоїд і октаедр (рис. 4). В. Шацький описав випадок переходу від куба до октаедра в межах одного діамантного агрегату, а також заростання октаедрів облямівками.

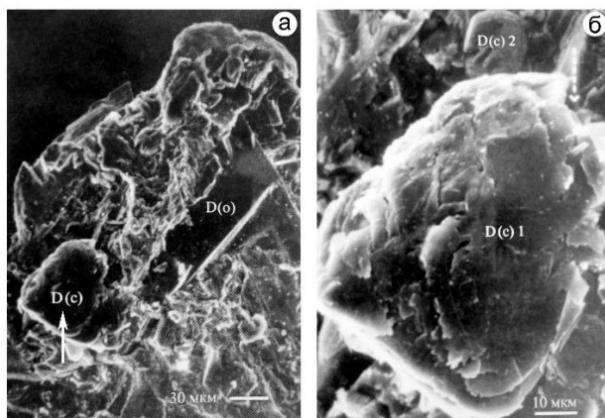


Рис. 4. Пластинчасто-скелетний октаедр і кубоїди діаманта в кристалі гранату з родовища Кумди-Коль:

а, б – D(o) – октаедр, D(c)1 і D(c)2 – кубоїди; б – деталізація кубоїда, показаного стрілкою на рис. 4, а.

Поверхні граней кристалів діаманта звичайні – на них розвинені скульптурні візерунки, зумовлені симетрією мінералу. Водночас на їхній мікроморфології (горбиста, ниркоподібна, блокова, черепитчасти та ін.) позначається внутрішня будова. Зокрема, кубоїди з грубо скульптурованою пористою поверхнею мають секторіальну й зонально-секторіальну будову. Під час їхнього дроблення руйнування відбувається не за площинами спайності, а за дефектними межами між секторами, тому уламки мають конусоподібний вигляд. Власне сектори складені волокнистими агрегатами, волокна яких відхиляються від строгих кристалографічних напрямів уздовж [111]. У разі руйнування деяких скелетних кристалів типу 13 гранного різновиду октаедра, за І. Шафрановським, утворюються псевдотетраедри діаманта.

Складну анатомію мінералу з метаморфічних порід виявлено також методами рентгенографії й секційної рентгенівської топографії [6]. На лауеграмах багатьох кристалів,

особливо кубів, виражені астеризм і блоковість рефлексів; розорієнтування між окремими блоками – від 10 до 50°. Можна чітко розрізнати два різновиди кубів: 1) псевдокуби, що виникли в разі поліцентричного нашарування октаедричних пластинок; 2) кристали з волокнистою й мікроагрегатною внутрішньою будовою. Значне розорієнтування блоків властиве псевдокубам. На топограмах багатьох кубів виражена їхня зональна й зонально-секторіальна будова; вони або складені з волокон, які групуються в сектори <111> і <100>, або мають мікроагрегатне поєднання.

Крім діаманта, у гранатах міститься графіт у вигляді пінакоїдальних пластинчастих кристалів, які наростають на діамант (у тім числі епітаксично) або самостійні. Графіт також пошарово заміщує діамант або змінює його (спільна кристалізація діаманта й графіту). Трапляються і графітові облямівки на кристалах діаманта. За даними В. Шацького й М. Вавилова, у діамантоносних метаморфічних породах наявні дві генерації графіту: графіт першої генерації утворює разом з діамантом включення в зернах гранату (зростки зі слюдою або наростання на діамант); графіт другої генерації представлений великими ідіоморфними кристалами, які розташовані в міжзерновому просторі або тріщинах, що перерізають зерна гранату й піроксену. Т. Шумилова також виділяє графіт, сингенетичний до діаманта, зокрема, його скелетних кристалів. Трапляються повні параморфози графіту по діаманту. Різні співвідношення діамант/графіт у метаморфічних породах Кокчетавського масиву також детально описані в праці [26].

Морфологічне розмаїття характерне і для мікроクリсталів діаманта з метаморфічних порід Китаю й Норвегії [16, 33, 38]. Кубічні, кубо-октаедричні й октаедричні включення діаманта виявлені в гранатах з еклогітів, гранат-піроксенових і піроксенових порід масиву Дабешань (Китай), а різні комбінаційні мікроクリстали (за участю і з різним поєднанням форм {100}, {110} і {111}) – у залишках термохімічного розкладання гранат-біотит-кіанітових і гранат-амфібол-біотитових гнейсів острова Фьортофт (Норвегія).

Ізотопний склад вуглецю діамантів. Співвідношення ізотопів вуглецю $^{12}\text{C} : ^{13}\text{C}$ (значення $\delta ^{13}\text{C}$) у кристалах діаманта є важливим показником природи вуглецевого джерела, з якого вони кристалізувалися. Метаморфічним діамантам властивий головно “легкий” вуглець (див. табл. 3). Зокрема, значення $\delta ^{13}\text{C}$ для кокчетавських діамантів становить від -10,2 до -26,9 ‰ [3, 12, 27, 32].

Дещо інші значення наведено в працях [9, 13], згідно з якими ізотопний склад кристалів кокчетавського діаманта, як і супутнього графіту, такий: $\delta ^{13}\text{C}$ коливається від -10,6 до -17,5 ‰ у діаманті й від -5,3 до -25,2 ‰ – у графіті. Важчий ізотопний склад вуглецю виявлено в графіті (-15,3 і -16,7 ‰) і діаманті (від -10,6 до -12,4 ‰) з піроксен-карбонатних порід. Близькість наведених значень для діаманта і графіту свідчить, імовірно, про єдине джерело вуглецу.

Значення $\delta ^{13}\text{C}$ діамантів-включень у гранатах з масиву Ерцгебірге становить від -17,8 до -25,5 ‰ [18]. “Легший” вуглець виявлено в нерозділених включеннях діамант+графіт у кристалах циркону з масиву Ерцгебірге: $\delta ^{13}\text{C} = (-24) - (-33)$ ‰ [28]. Простежено також зміну ізотопного складу вуглецю в об’ємі кристалів кокчетавських діамантів: “важчий” вуглець (від -9,3 до -13,0 ‰) – у більшій центральній монокристальній частині й “легший” (від -17,2 до -26,9 ‰) – у тонкій зовнішній полікристалічній частині кристалів [32]. Своєрідну зміну ізотопного складу вуглецю зафіксовано для діамантів-включень у гранатах масиву Ерцгебірге [18]: діамант із внутрішньої частини гранату має $\delta ^{13}\text{C} = -17,8$ ‰, а більшість інших діамантів, зосереджених у зовнішній зоні гранатів, – від -21,5 до -25,5 ‰. Зміну $\delta ^{13}\text{C}$ в об’ємі кристалів кокчетавських діамантів

пов'язують із фракціонуванням ізотопів вуглецю у процесі росту кристалів [32]. Діаманти-включення контрастного ізотопного складу вуглецю в гранатах масиву Ерцгебірге трактують як дві різні генерації, що кристалізувалися за різного стану діамантоутворювального С–О–Н-флюїду, більш “окисненого” для другої генерації [18]. Це пояснення ґрунтуються на тому, що значення $\delta^{13}\text{C} = -17,8\text{ ‰}$ діаманта першої генерації з масиву Ерцгебірге дуже близьке до середнього діапазону біологічно відновлених вуглецевих композицій ($\delta^{13}\text{C} = -19\text{ ‰}$) найсучасніших морських відкладів [35].

Елементи-домішки в діамантах. За набором елементів-домішок діамант із метаморфічних порід Кокчетавського масиву майже не відрізняється від діаманту з кімберлітів. Однак, за нашими й літературними даними [1, 3], вміст Fe, K, Na, Cr, Co, Mn, Al, Au, Sb, As, рідкісноземельних та інших елементів у кокчетавському діаманту вищий на порядок і більше. Зокрема, у пластинчастих зернах діаманта нейтронно-активаційним аналізом визначено, $n \cdot 10^{-4}\%:$ Ce – 785, Cr – 487, Th – 55,7, Hf – 4,6, Co – 1,4, Ta – 1,1, Se – 0,8, Cs – 0,8, Sm – 0,3, Lu – 0,2, а також Fe – 0,30 %, Na – 0,01 %.

У більшості мікрокристалів діаманта виявлено підвищений вміст парамагнітного азоту, що є головною причиною жовто-зеленого забарвлення індивідів та особливої конфігурації ІЧ-спектрів, спектрів фотолюмінесценції й електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) [1, 3]. За типами ІЧ-спектрів виявлено такі домішково-структурні форми азоту: C (основна лінія поглинання – $1\ 135\text{ cm}^{-1}$), A ($1\ 282\text{ cm}^{-1}$), B1 ($1\ 175\text{ cm}^{-1}$) та малоазотна B2 – плейтелітси ($1\ 365\text{ cm}^{-1}$). Концентрації центрів A, B1 і B2 у діаманті з метаморфічних порід і кімберлітів не цілком зіставні. У багатьох мікрокристалах зафіксовано підвищений вміст структурної домішки водню (лінія поглинання – $3\ 107\text{ cm}^{-1}$). За спектрами рентгено- і фотолюмінесценції виявлено інші структурні азотні центри: N3, H3, S1, S2, 575 нм та ін. Для переважного морфологічного типу мікрокристалів – кубів – характерні спектри жовтувато-зеленого світіння з максимумом у ділянці 490–510 нм. Високу концентрацію парамагнітного азоту (до $6,5 \cdot 10^{18}\text{ ат}/\text{cm}^3$) у кокчетавських мікrodіамантах підтверджено методом ЕПР. У мікрокристалах норвезького діаманта методом ІЧ-спектроскопії також виявлено азотні центри (A і C) і водень.

Домішки азоту і його агрегація в діамантах. Природні діаманти, зазвичай, містять домішки азоту в кількості від декількох до декількох тисяч частин на мільйон у вигляді різних зазначених вище дефектів або центрів: A, B, C. Виняток становлять метаморфічні діаманти зі значним вмістом азоту й діаманти з лампрофірів прояву Аклуїлак у Канаді. Наявність азоту в діамантах визначають за підвищеним поглинанням в ІЧ-спектрах у межах $900\text{--}1\ 400\text{ cm}^{-1}$ діапазону довжин хвиль. За даними експериментальних досліджень, агрегація азотних дефектів у структурі діаманта пов'язана з дифузійним процесом, який відбувається за кінетикою другого порядку, вищою температурою, вищим вмістом азоту й/або тривалішими періодами перебування діамантів у мантії, що сприяє агрегації азоту. Процес передбачає входження поодиноких атомів азоту (наприклад, С-дефектів) у діаманти типу Ib за, відповідно, нижчої температури. З часом ці атоми азоту зливаються в азотні пари (діаманти типу IaA). Подальша дифузія й агрегація азоту зумовлюють утворення чотирьох атомів азоту плюс вакансії (діаманти типу IaB). Більшість кімберлітових діамантів належить до типу IaA–IaB, тоді як діаманти з Кокчетавського масиву, масиву в Норвегії та Ерцгебірге в Німеччині належать до змішаного типу Ib–IaA [12–14, 16, 19]. Отже, найважливішим результатом досліджень агрегації азоту є те, що метаморфічні діаманти мають стан агрегації Ib–IaA, а не IaA–IaB, як у мантійних діамантах з кімберлітів і лампроїтів.

Концепцію агрегації азоту в кристалах діаманта широко використовують для обчислення температури їхньої кристалізації, якщо відомі час перебування й енергія активації, необхідні для переходу дефектів від С до А і В. Для кокчетавських діамантів припускають різні значення температури кристалізації: ~ 700 і ~ 900 °C, водночас – одинаковий геологічний час їхнього перебування в мантії – 5 млн років.

Виявлено значні коливання вмісту азоту в діамантах, зокрема, у Кокчетавському масиві – 150–11 150 частин на мільйон [12], а також між двома діамантами-включеннями у гранаті з масиву Ерцгебірге – 160 і 1 630 частин на мільйон [18, 23]. Уважають, що азот у кокчетавських діамантах має корове походження, значення показника $\delta^{15}\text{N}$ становить від +5,9 до +8,5 ‰.

Твердофазові та флюїдні включення в діамантах. Кристалічні включення в кокчетавських мікродіамантах вивчала Л. Добржинецька зі співавт. [15, 17] з використанням новітніх методів трансмісійної електронної мікроскопії (TEM). Дослідження за свідчили, що більшість твердих включень у десяти дослідженіх діамантах з літологічно різних порід Кокчетавського масиву має нанорозмір (50–200 нм), прості хімію й кристалічні структури. Включення представлені, головно, оксидними сполуками – SiO_2 , TiO_2 , Fe_xO_y , Cr_2O_3 , Th_xO_y та рідкісними включеннями ZrSiO_4 , BaSO_4 , MgCO_3 , CaCO_3 -арagonіту і тільки одним включением стехіометричного піроксену, що містить Fe. У включеннях виявлено мінливу кількість слідів K, Na, P, S, Pb, Zn, Nb, Al, Ca, P, Cl [17, 20, 21].

Детальне TEM-дослідження плівок із мікродіаманта з доломітового мармуру й вапнисто-силікатних порід дало змогу визначити, що в одній і тій же діамантній плівці є включення як CaCO_3 -арagonіту, так і MgCO_3 [21]. Найцікавішою знахідкою в кокчетавських діамантах є нановключення есколаїту Cr_2O_3 , який містить невелику кількість Al, Si, P, Ni, Fe [11]. Якщо Al, Ca, K і Si можна легко інтерпретувати як хімічні компоненти континентальної кори, то такі елементи, як Ni і Fe, та й власне есколаїт, представляють, вірогідно, мантійний клиновий резервуар. Такий же набір оксидних сполук (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Pb_xO_y) і Al_2SiO_5 , що містять змінні кількості Mg, K, Fe, Zr, P, Cl та S, виявлено в мікродіамантах з масиву Ерцгебірге [15, 18].

Порівняльний аналіз засвідчує, що загалом хімічна різноманітність основних елементів і мікроелементів (за винятком Cr, Fe, Ni) у кристалічних нанометричних включениях прямо корелює з хімічним складом діамантоносних порід. Наприклад, діаманти з фельзитових гнейсів Кокчетавського масиву та масиву Ерцгебірге містять численні включения SiO_2 , TiO_2 й тільки зрідка карбонат, тоді як діаманти з доломітового мармуру або карбонатних фельзитових гнейсів багаті на CaCO_3 (арagonіт) і MgCO_3 , а включення SiO_2 й Al_2O_3 рідкісні. Загалом у метаморфічних діамантах зафіковано велике розмаїття складу твердих нанометричних включень відомої й невідомої стехіометрії.

Мультифазові нановключения, що містять як кристалічні (головно оксиди або рідкісні карбонати), так і рідкі фази, виявлено під час TEM-досліджень діамантів із Кокчетавського масиву й масиву Ерцгебірге [19–23]. Флюїдна композиція таких включень має склад C–O–H разом з Cl, S, P, K, Ca, Fe, Mg, Si, Al та іншими елементами в різних комбінаціях. Наявність Si, Al, Ca і Mg у рідкій фазі прямо корелює зі складом гірських порід: Si, Al – фельзитова порода, а Ca і Mg – мармури. Такі елементи, як Cl, S, P і K, наявні в усіх вивчених рідких включениях незалежно від складу діамантоносних гірських порід та їхньої географічної локації. Імовірно, Co, Zn, Pb, V, Mo, Mg і Cr походять з мантійного клина, а Si, K, Al і Ca – це компоненти кори; Ti, Mg і Fe, розчинені в над-

критичній рідині С–О–Н за високих значень тиску й температури, можуть бути елементами як із мантії, так і з кори.

Генезис діамантів. Особливості діаманта з метаморфічних порід дають підстави для припущення про його кристалізацію за дещо інших умов, ніж, наприклад, діамант із кімберлітів чи лампройтів. До таких особливостей належать мікронний розмір виділень, морфологічне розмаїття, специфічні анатомія й набір мінеральних і флюїдних включень, збагаченість домішками, легкий ізотопний склад вуглецю, структурна недосконалість і нормальній механізм росту більшості кристалів, перебування їх у незвичайних асоціаціях мінералів.

Наявні уявлення про генезис мікрокристалів діаманта з метаморфічних порід досить суперечливі; передусім, це стосується місця й умов їхнього утворення. Основні гіпотези такі.

1. Діамант виріс у стабільному середовищі мантії, а його наявність у метаморфічних породах зумовлена успадкуванням [5]. Діамантоносні магматичні породи зазнали регіонального метаморфізму амфіболітової фації.

2. Діамант – продукт глибинних плюмів мантії, які впливають на породи нижньої кори у вигляді карбонатитів або кімберлітів і зазнали разом з ними меланжу під час видавлювання речовини в бік поверхні землі. Припускають також конвективний механізм підняття на поверхню ультрависокобаричних порід нижньої частини кори під час інtrузивного магматизму [8].

3. Субдукційна модель (глибоке підсування океанічної плити під континентальну) – кристали діаманта утворюються під час занурення порід земної кори на мантійні глибини [36].

4. Колізійна модель – ґрунтуються на припущення про зіткнення мікроконтинентів, занурення їхніх окраїн на великі глибини з подальшим підняттям до поверхні. Діамант утворився під час континентальної колізії [33].

5. У мантії виникли тільки “зародки” кристалів, які дорослали вже в корі за низких *PT*-параметрів [4]. Мантійні флюїди просочувалися в кору глибинними тектонічними зонами.

6. Кристали діаманта вросли в процесі метасоматозу метаморфічних порід певних зон земної кори за умов метастабільності [1, 3, 9].

Найбільш реалістичною та найменш суперечливою концепцією уважають субдукційну модель утворення метаморфічних діамантів [15] з тією різницею, що беруть до уваги глибоке підсування однієї континентальної плити під іншу. Мікродіаманти виростили за $P = 6\text{--}9 \text{ ГПа}$ і $T = 900\text{--}1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (відповідає глибині близько 190–280 км) з вуглецю первинно біогенного походження; він розчиняється у надкритичному флюїді складу С–О–Н, який циркулює між субдуктивною плитою й мантійним клином, що її оточує.

Отже, кристалізація метаморфічних мікродіамантів відбувається з надкритичного флюїду/розплаву за високих *PT*-умов. Це підтверджують результати прямих спостережень флюїдних включень у діамантах. Мікродіаманти могли формуватися протягом двох стадій. На першій стадії вони кристалізувалися з “важкого” вуглецю, тоді як діамантам другої стадії притаманний “легший” вуглець; це може бути пов’язане з більш редукційними умовами флюїду на першій стадії, порівняно з другою. Зазначимо, що досі в жодному з досліджених мікродіамантів не виявили CH_4 , тільки С–О–Н. Разом з наявністю численних оксидних і карбонатних включень у діамантах це дає підґрунтя концепції кристалізації мікродіамантів з флюїду С–О–Н. Елементний склад діамантутворювального флюїду залежав від місцевої літології як з боку субдукованої континентальної плити, так і з мантійного клину. Про це свідчить набір у флюїдах і літофіль-

них елементів, і основних металів. На підставі агрегації азоту мікродіаманти зачислено до змішаного типу Ib–IaA, що відображає короткий час їхнього перебування в зоні глибокої субдукції. Сліди первинно-збагачених благородних газів Не й Ne, які збереглися в кокчетавських мікродіамантах, засвідчують, що субдуктивна континентальна плита взаємодіяла з глибокою мантією.

Метаморфічні діаманти й мікродіаманти з неогенових пісків України. Деякі дослідники уважають значну частину мікродіамантів із неогенових пісків України метаморфічними, а їхніми корінними джерелами – еклогіт-гнейсові породи. Тому цікаво зіставити ці діаманти за основними ознаками. У табл. 4 наведено порівняння кокчетавських і самотканських мікродіамантів (з неогенових відкладів Середньопридніпровського мегаблока УЩ), оскільки їх вивчено найдетальніше. Кокчетавські мікродіаманти не зіставні з самотканськими за багатьма показниками [1, 3, 7, 9, 12–15, 21, 27, 36, 37]: розміром, особливостями морфології, ізотопним складом C, вмістом домішок N, набором спектральних типів кристалів за фізичною класифікацією, співвідношенням ізотопів Не, мінеральними включеннями й кристалічними фазами флюїдних нановключень.

Таблиця 4

Порівняльна характеристика кокчетавських і самотканських мікродіамантів
(за літературними даними)

Ознака кристалів	Родовище Кумди-Коль, Кокчетавський масив, Казахстан	Неогеновий розсип Самоткань, Український щит
Розмір	10–100 мкм, середній ~ 40 мкм	До 350 мкм, поширені – 125–250 мкм
Форма	Багатогранники, поширені скелетні, сфероїдальні і пластинчасті кристали, а також ксеноморфні кристали	Багатогранники, рідкісні ксеноморфні кристали
Габітус	Кубічний, октаедричний, комбінаційний {111}+{110}+{100}	Кубічний, октаедричний, переходний {111}+{110}, комбінаційний {111}+{110}+{100}
Ізотопний склад вуглецю, $\delta^{13}\text{C}$	Від –10,2 до –26,9 ‰	Від +3,3 до –32,5 ‰
Вміст домішок азоту, ч./млн	Від 150 до 11 150	Від 33 до 2 000
Азотні центри	A, B, C, N3, H3, S1, S2, 575 нм	A, B, C, N3, H3, H4, S2, 409 нм, 575 нм
Спектральні типи	Ib–IaA	IaA, IaAB, Iab, Ib, IIa
Вміст водневих центрів	Високий	Високий
Співвідношення ізотопів гелію $^3\text{He}/^4\text{He}$, 10^{-6}	307	0,04 і 6,89
Мінеральні включення	Фази SiO_2 , TiO_2 , Fe_xO_y , Cr_2O_3 , Th_xO_y , ZrSiO_4 , BaSO_4 , MgCO_3 , CaCO_3 -арagonіт, піроксен	Олівін, енстатит, кліноенстатит, К-рихтерит, оксиди Sn й Fe, магнетит, халькопірит, графіт
Кристалічні фази флюїдних включень	Оксиди, рідкісні карбонати	Ca, Fe -карбонати, слюда, ільменіт, рутил, апатит, сильвін

Водночас для самотканських мікродіамантів ми прогнозуємо приблизно таку ж, як і для метаморфічних мікродіамантів, історію – субдукційне походження їхнього вуглецю та переважно еклогітове середовище їхньої кристалізації в мантії. Однак транспортер самотканських мікродіамантів у земну кору невідомий, він може кардинально відрізнятися від материнських порід метаморфічних діамантів.

Висновки. Так звані метаморфічні діаманти відкрито на декількох континентах у породах земної кори, які зазнали субдукції на мантійні глибини й, відповідно, певних перетворень за високих значень тиску й температури і подальшої ексгумації. Віковий інтервал цих порід широкий – палеозой–мезозой–кайнозой. Загалом розмір найбільших кристалів метаморфічного діаманта, що їх відшукали в кристалічних породах, часто не перевищує 100 мкм, а з алювіальних відкладів поблизу корінних проявів – 500 мкм. Ці діаманти мають набір характерних ознак, які не властиві літосферним діамантам з інших корінних джерел (кімберлітів, лампроїтів, лампрофірів, метакоматітів тощо), а також надглибинним нижньомантійним діамантам. Головне – вони мікрометрові за розміром, численні в певних породах і дуже різноманітні морфологічно, зокрема, залежно від літології первинних порід. Крім того, вони містять специфічні тверді включення і слабко агреговані домішки азоту (діаманти типу Ib–IaA). Ізотопний склад вуглецю метаморфічних діамантів є в межах від –10,0 до –27,0 ‰ $\delta^{13}\text{C}$ з переважанням “легшого” вуглецю. Найдосконаліше вивчено метаморфічні діаманти Кокчетавського масиву в Казахстані. Їхній уміст у деяких породах масиву дуже високий, оскільки вони були захищені від графітизації чи окиснення під час ретроградного метаморфізму порід кристалами гранату й циркону. Є багато гіпотез про утворення кристалів метаморфічного діаманта, зокрема, щодо їхнього метастабільного росту. Найімовірнішою уважають гіпотезу їхнього субдукційного походження в мантії за досить високих *PT*-параметрів.

З результатів порівняльного аналізу випливає, що українські розсыпні мікродіаманти з неогенових пісків УЩ і його схилів, зокрема, самотканські мікродіаманти, і метаморфічні кокчетавські мікродіаманти помітно різняться за розміром і морфологією кристалів, вмістом домішок азоту і ступенем його агрегації, співвідношенням спектральних типів кристалів за фізичною класифікацією, співвідношенням ізотопів гелію $^3\text{He}/^4\text{He}$ та набором мінеральних включень.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Екимова, Т. Е., Лаврова, Л. А., Надеждина, Е. Д., Петрова, М. А. (1992). *Коренная и россыпная алмазоносность Северного Казахстана*. Москва: ЦНИГРИ.
2. Кашкаров, И. Ф., Полканов, Ю. А. (1972). О некоторых особенностях алмазов из титаноносных россыпей Северного Казахстана. *Тр. Минерал. музея им. А. Е. Ферсмана*, 21, 183–185.
3. Лаврова, Л. Д., Печников, В. А., Плешаков, А. М., Надеждина, Е. Д., Шуколюков, Ю. А. (1999). *Новый генетический тип алмазных месторождений*. Москва: Научный мир.
4. Летников, Ф. А. (1983). Образование алмазов в глубинных тектонических зонах. *Докл. АН СССР*, 271 (2), 433–435.
5. Маракушев, А. Л. (1998). Генетические типы алмазной минерализации. В кн. *Золото, платина и алмазы республики Коми и сопредельных регионов*. Сыктывкар: Геопринт, 124–126.

6. Мартовицкий, В. П., Надеждина, Е. Д., Екимова, Т. Е. (1987). Внутреннее строение и морфология мелких некимберлитовых алмазов. *Минерал. журн.*, 9 (2), 26–37.
7. Надеждина, Е. Д., Посухова, Т. В. (1990). Морфология кристаллов алмаза из метаморфических пород. *Минерал. журн.*, 12 (2), 3–15.
8. Перчук, Л. А., Япакурт, В. О., Окай, А. (1995). Сравнительная петрология алмазоносных метаморфических комплексов. *Петрология*, 3, 267–309.
9. Печников, В. А., Бобров, В. А., Подкуйко, Ю. А. (1993). Изотопный состав алмаза и сопутствующего графита из метаморфических пород Северного Казахстана. *Геохимия*, 1, 150–154.
10. Розен, О. М., Зорин, Ю. И., Заячковский, А. Л. (1972). Обнаружение алмаза в связи с эклогитами докембрия Кокчетавского массива. *Докл. АН СССР*, 203 (3), 674–676.
11. Шацкий, В. С., Соболев, Н. В. (1993). Некоторые аспекты генезиса алмазов в метаморфических породах. *Докл. РАН*, 331 (2), 1217–1219.
12. Cartigny, P., de Corte, K., Shatsky, V. S., Ader, M., de Paeppe, P., Sobolev, N. V., & Javoy, M. (2001). The origin and formation of metamorphic microdiamonds from the Kokchetav massif, Kazakhstan: a nitrogen and carbon isotopic study. *Chemical Geology*, 176 (1–4), 265–281. doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00407-1
13. De Corte, K., Cartigny, P., Shatsky, V. S., Sobolev, N. V., & Javoy, M. (1998). Microdiamonds from UHP metamorphic rocks of the Kokchetav massif, Northern Kazakhstan: FTIR spectroscopy, C and N isotopes and morphology. *Extended Abstracts of the VII Intern. Kimberlite Conf., Cape Town*, 7 (1), 184–186. doi.org/10.29173/ikc2676
14. De Corte, K., Taylor, W. R., & de Paeppe, P. (2002). Inclusion contents of microdiamonds from UHP metamorphic rocks of the Kokchetav massif. In C. D. Parkinson, I. Katayama, J. G. Liou, & S. Maryama (Eds.). *The Diamond-Bearing Kokchetav Massif, Kazakhstan*. Tokyo, Japan. Universal Academy Press, Inc., Frontiers Science Series, 38, 115–135.
15. Dobrzhinetskaya, L. F. (2012). Microdiamonds – Frontier of ultrahigh-pressure metamorphism: A review. *Gondwana Research*, 21 (1), 207–223. doi.org/10.1016/j.gr.2011.07.014
16. Dobrzhinetskaya, L. F., Eide, E. A., Larsen, R. B., Sturt, B. A., Tronnes, R. G., Smith, D. C., Taylor, W. R., & Posukhova, T. V. (1995). Microdiamond in high-grade metamorphic rocks of the Western Gneiss Region, Norway. *Geology*, 23 (7), 597–600. doi: 10.1130/0091-7613(1995)023<0597
17. Dobrzhinetskaya, L. F., Green, H. W., Mitchell, T. E., & Dickerson, R. M. (2001). Metamorphic diamonds: Mechanism of growth and inclusion of oxides. *Geology*, 29 (3), 263–266. doi:10.1130/0091-7613(2001)029<0263:MDMOGA>2.0.CO;2
18. Dobrzhinetskaya, L. F., Green, H. W., Takahata, N., Sano, Y., & Shirai, K. (2010). Crystal signature of $\delta^{13}\text{C}$ and nitrogen content in microdiamonds from Erzgebirge, Germany: Ion microprobe studies. *J. Earth Sciences*, 21 (5), 623–634. doi.org/10.1007/s12583-010-0129-6
19. Dobrzhinetskaya, L. F., Liu, Z., Cartigny, P., Zhang, J., Tchkhetia, D., Hemley, R. J., & Green, H. W. (2006). Synchrotron infrared and Raman spectroscopy of microdiamonds from Erzgebirge, Germany. *Earth and Planetary Science Letters*, 248 (1–2), 340–349. doi.org/10.1016/j.epsl.2006.05.037
20. Dobrzhinetskaya, L. F., Wirth, R., & Green, H. W. (2005). Direct observation and analysis of a trapped COH fluid growth medium in metamorphic diamond. *Terra Nova*, 17 (5), 472–477. doi.org/10.1111/j.1365-3121.2005.00635.x

21. Dobrzhinetskaya, L. F., Wirth, R., & Green, H. W. (2006). Nanometric inclusions of carbonates in Kokchetav diamonds from Kazakhstan: a new constraint for the depth of their origin. *Earth and Planetary Science Letters*, 243 (1–2), 85–93. doi.org/10.1016/j.epsl.2005.11.030
22. Dobrzhinetskaya, L. F., Wirth, R., & Green, H. W. (2007). A look inside of diamond-forming media in deep subduction zones. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104 (22), 9128–9132. doi.org/10.1073/pnas.0609161104
23. Dobrzhinetskaya, L. F., Wirth, R., & Green, H. W. (2010). Polycrystalline diamonds from the Erzgebirge ultrahigh-pressure metamorphic terrane, Germany. *American Geophysical Union, Fall Meeting 2010*, abstract id. V24B-04. 2010AGU FM. V24B..04D
24. Frezzotti, M. L., Selverstone, J., Sharp, Z. D., & Compagnoni, R. (2011). Carbonate dissolution during subduction revealed by diamond-bearing rocks from the Alps. *Nature Geoscience*, 4, 703–706. doi.org/10.1038/ngeo1246
25. Janák, M., Froitzheim, N., Yoshida, K., Sasinkova, V., Nosko, M., Kobayashi, T., Hirajima, T., & Vrabec, M. (2015). Diamond in metasedimentary crustal rocks from Pohorje, Eastern Alps: a window to deep continental subduction. *J. Metamorphic Geology*, 33 (5), 495–512. doi.org/10.1111/jmg.12130
26. Korsakov, A. V., Perraki, M., Zedgenizov, D. A., Bindl, L., Vandenabeele, P., Suzuki, A., & Kagi, H. (2010). Diamond-graphite relationships in ultrahigh-pressure metamorphic rocks from the Kokchetav massif, Northern Kazakhstan. *J. Petrology*, 51 (3), 763–783. doi: 10.1093/petrology/eqq001
27. Lavrova, L. D., Karpenko, S. F., Lyalikov, A. V., & Pechnikov, V. A. (1997). Diamond formation in the age succession of geological events in the Kokchetav massif: evidence from isotopic geochronology. *Geochemistry Inter.*, 35, 589–595.
28. Massonne, H.-J., & Tu, W. (2007). $\delta^{13}\text{C}$ -signature of early graphite and subsequently formed microdiamond from the Saxonian Erzgebirge, Germany. *Terra Nova*, 19 (6), 476–480. doi.org/10.1111/j.1365-3121.2007.00774.x
29. Mposkos, E. D., & Kostopoulos, D. K. (2001). Diamond, former coesite and supersilicic garnet in metasedimentary rocks from the Greek Rhodope: a new ultrahigh-pressure metamorphic province established. *Earth and Planetary Science Letters*, 192 (4), 497–506. doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00478-2
30. Naemura, K., Ikuta, D., Kagi, H., Odake, S., Ueda, T., Ohi, S., Kobayashi, T., Svojtka, M., & Hirajima, T. (2011). Diamond and other possible ultradeep evidence discovered in the orogenic spinel-garnet peridotite from the Moldanubian Zone of the Bohemian Massif, Czech Republic. In L. F. Dobrzhinetskaya, S. W. Faryad, S. Wallis, & S. Cuthbert (Eds.). *Ultrahigh-pressure metamorphism: 25 years after the discovery of coesite and diamond*. London: Elsevier, 77–111. doi.org/10.1016/B978-0-12-385144-4.00002-3
31. Nasdala, L., & Massonne, H.-J. (2000). Microdiamonds from the Saxonian Erzgebirge, Germany: in situ micro-Raman characterization. *Eur. J. Mineral.*, 12 (2), 495–498. doi.org/10.1127/0935-1221/2000/0012-0495
32. Ogasawara, Y. (2005). Microdiamonds in ultrahigh-pressure metamorphic rocks. *Elements*, 1 (2), 91–96. doi.org/10.2113/gselements.1.2.91
33. Okay, A. I. (1993). Petrology of a diamond and coesite-bearing metamorphic terrain: Dabie Shan, China. *Eur. J. Mineral.*, 5 (7), 659–676. doi.org/10.1127/ejm/5/4/0659
34. Petrik, I., Janak, M., Froitzheim, N., Georgiev, N., Yoshida, K., Sasinkova, V., Konecny, P., & Milovska, S. (2016) Triassic to Early Jurassic (c. 200 Ma) UHP metamorphism

- in the Central Rhodopes: Evidence from U-Pb-Th dating of monazite in diamond-bearing gneiss from Chepelare (Bulgaria). *J. Metamorphic Geology*, 34 (3), 265–291. doi:10.1111/jmg.12181
35. Shidlowski, M. A. (1988). A 3,800-million-year isotopic record of life from carbon in sedimentary rocks. *Nature*, 333, 313–318. doi:10.1038/333313a0
36. Sobolev, N. V., & Shatsky, V. S. (1990). Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: a new environment of diamond formation. *Nature*, 343, 742–746. doi:10.1038/343742a0
37. Sumino, H., Dobrzhinetskaya, L. F., Burgess, R., & Kagi, H. (2011). Deep-mantle-derived noble gases in metamorphic diamonds from the Kokchetav massif, Kazakhstan. *Earth and Planetary Science Letters*, 307 (3–4), 439–449. doi: 10.1016/j.epsl.2011.05.018
38. Xu, S. T., Wen, S., Liu, Y. C., Jiang, L. L., Ji, S. Y., Okay, A. I., & Sengor, A. M. C. (1992). Diamond from the Dabie-Shan metamorphic rocks and its implication for tectonic setting. *Science*, 256 (5053), 80–82. doi.org/10.1126/science.256.5053.80
39. Yacoot, A., & Moore, M. (1992). An unusual octahedral diamond. *Miner. Mag.*, 56 (382), 111–113. doi:10.1180/minmag.1992.056.382.14

REFERENCES

1. Ekimova, T. E., Lavrova, L. A., Nadezhina, E. D., & Petrova, M. A. (1992). *Primary and alluvial diamond ability of Northern Kazakhstan*. Moscow: TsNIGRI Publishing House. (in russian)
2. Kashkarov, I. F., & Polkanov, Yu. A. (1972). On some peculiarities of diamonds from titanium-bearing placers of Northern Kazakhstan. *Proceedings Mineral. Museum of A. E. Fersman*, 21, 183–185. (in russian)
3. Lavrova, L. D., Pechnikov, V. A., Pleshakov, A. M., Nadezhina, E. D., & Shukolyukov, Yu. A. (1999). *New genetic type of diamond deposits*. Moscow: Nauchny Mir Publishing House. (in russian)
4. Letnikov, F. A. (1983). Formation of diamonds in deep tectonic zones. *Reports of Academy of Sciences of the USSR*, 271 (2), 433–435. (in russian)
5. Marakushev, A. L. (1998). Genetic types of diamond mineralization. In *Gold, platinum and diamonds of the Komi Republic and adjacent regions*. Syktyvkar: Geoprint, 124–126. (in russian)
6. Martovitsky, V. P., Nadezhina, E. D., & Ekimova, T. E. (1987). Internal structure and morphology of small non-kimberlite diamonds. *Mineral. J.*, 9 (2), 26–37. (in russian)
7. Nadezhina, E. D., & Posukhova, T. V. (1990). Morphology of diamond crystals from metamorphic rocks. *Mineral. J.*, 12 (2), 3–15. (in russian)
8. Perchuk, L. A., Yapaskurt, V. O., & Okay, A. (1995). Comparative petrology of diamond-bearing metamorphic complexes. *Petrology*, 3, 267–309. (in russian)
9. Pechnikov, V. A., Bobrov, V. A., & Podkuiko, Yu. A. (1993). Isotopic composition of diamond and accompanying graphite from metamorphic rocks of Northern Kazakhstan. *Geochemistry*, 1, 150–154. (in russian)
10. Rozen, O. M., Zorin, Yu. I., & Zayachkovsky, A. L. (1972). Discovery of diamond in connection with eclogites in the Precambrian of the Kokchetav massif. *Reports of Academy of Sciences of the USSR*, 203 (3), 674–676. (in russian)

11. Shatsky, V. S., & Sobolev, N. V. (1993). Some aspects of the origin of diamonds in metamorphic rocks. *Reports of Russian Academy of Sciences*, 331 (2), 1217–1219. (in russian)
12. Cartigny, P., de Corte, K., Shatsky, V. S., Ader, M., de Paepe, P., Sobolev, N. V., & Javoy, M. (2001). The origin and formation of metamorphic microdiamonds from the Kokchetav massif, Kazakhstan: a nitrogen and carbon isotopic study. *Chemical Geology*, 176 (1–4), 265–281. doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00407-1
13. De Corte, K., Cartigny, P., Shatsky, V. S., Sobolev, N. V., & Javoy, M. (1998). Microdiamonds from UHP metamorphic rocks of the Kokchetav massif, Northern Kazakhstan: FTIR spectroscopy, C and N isotopes and morphology. *Extended Abstracts of the VII Intern. Kimberlite Conf., Cape Town*, 7 (1), 184–186. doi.org/10.29173/ikc2676
14. De Corte, K., Taylor, W. R., & de Paepe, P. (2002). Inclusion contents of microdiamonds from UHP metamorphic rocks of the Kokchetav massif. In C. D. Parkinson, I. Katayama, J. G. Liou, & S. Maryama (Eds.). *The Diamond-Bearing Kokchetav Massif, Kazakhstan*. Tokyo, Japan. Universal Academy Press, Inc., Frontiers Science Series, 38, 115–135.
15. Dobrzhinetskaya, L. F. (2012). Microdiamonds – Frontier of ultrahigh-pressure metamorphism: A review. *Gondwana Research*, 21 (1), 207–223. doi.org/10.1016/j.gr.2011.07.014
16. Dobrzhinetskaya, L. F., Eide, E. A., Larsen, R. B., Sturt, B. A., Tronnes, R. G., Smith, D. C., Taylor, W. R., & Posukhova, T. V. (1995). Microdiamond in high-grade metamorphic rocks of the Western Gneiss Region, Norway. *Geology*, 23 (7), 597–600. doi: 10.1130/0091-7613(1995)023<0597>2.0.CO;2
17. Dobrzhinetskaya, L. F., Green, H. W., Mitchell, T. E., & Dickerson, R. M. (2001). Metamorphic diamonds: Mechanism of growth and inclusion of oxides. *Geology*, 29 (3), 263–266. doi:10.1130/0091-7613(2001)029<0263:MDMOGA>2.0.CO;2
18. Dobrzhinetskaya, L. F., Green, H. W., Takahata, N., Sano, Y., & Shirai, K. (2010). Crystal signature of $\delta^{13}\text{C}$ and nitrogen content in microdiamonds from Erzgebirge, Germany: Ion microprobe studies. *J. Earth Sciences*, 21 (5), 623–634. doi.org/10.1007/s12583-010-0129-6
19. Dobrzhinetskaya, L. F., Liu, Z., Cartigny, P., Zhang, J., Tchkhetia, D., Hemley, R. J., & Green, H. W. (2006). Synchrotron infrared and Raman spectroscopy of microdiamonds from Erzgebirge, Germany. *Earth and Planetary Science Letters*, 248 (1–2), 340–349. doi.org/10.1016/j.epsl.2006.05.037
20. Dobrzhinetskaya, L. F., Wirth, R., & Green, H. W. (2005). Direct observation and analysis of a trapped COH fluid growth medium in metamorphic diamond. *Terra Nova*, 17 (5), 472–477. doi.org/10.1111/j.1365-3121.2005.00635.x
21. Dobrzhinetskaya, L. F., Wirth, R., & Green, H. W. (2006). Nanometric inclusions of carbonates in Kokchetav diamonds from Kazakhstan: a new constraint for the depth of their origin. *Earth and Planetary Science Letters*, 243 (1–2), 85–93. doi.org/10.1016/j.epsl.2005.11.030
22. Dobrzhinetskaya, L. F., Wirth, R., & Green, H. W. (2007). A look inside of diamond-forming media in deep subduction zones. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104 (22), 9128–9132. doi.org/10.1073/pnas.0609161104
23. Dobrzhinetskaya, L. F., Wirth, R., & Green, H. W. (2010). Polycrystalline diamonds from the Erzgebirge ultrahigh-pressure metamorphic terrane, Germany. *American Geophysical Union, Fall Meeting 2010*, abstract id. V24B-04. 2010AGU FM. V24B..04D

24. Frezzotti, M. L., Selverstone, J., Sharp, Z. D., & Compagnoni, R. (2011). Carbonate dissolution during subduction revealed by diamond-bearing rocks from the Alps. *Nature Geoscience*, 4, 703–706. doi.org/10.1038/ngeo1246
25. Janák, M., Froitzheim, N., Yoshida, K., Sasinkova, V., Nosko, M., Kobayashi, T., Hirajima, T., & Vrabec, M. (2015). Diamond in metasedimentary crustal rocks from Pohorje, Eastern Alps: a window to deep continental subduction. *J. Metamorphic Geology*, 33 (5), 495–512. doi.org/10.1111/jmg.12130
26. Korsakov, A. V., Perraki, M., Zedgenizov, D. A., Bindi, L., Vandenabeele, P., Suzuki, A., & Kagi, H. (2010). Diamond-graphite relationships in ultrahigh-pressure metamorphic rocks from the Kokchetav massif, Northern Kazakhstan. *J. Petrology*, 51 (3), 763–783. doi: 10.1093/petrology/egq001
27. Lavrova, L. D., Karpenko, S. F., Lyalikov, A. V., & Pechnikov, V. A. (1997). Diamond formation in the age succession of geological events in the Kokchetav massif: evidence from isotopic geochronology. *Geochemistry Inter.*, 35, 589–595.
28. Massonne, H.-J., & Tu, W. (2007). $\delta^{13}\text{C}$ -signature of early graphite and subsequently formed microdiamond from the Saxonian Erzgebirge, Germany. *Terra Nova*, 19 (6), 476–480. doi.org/10.1111/j.1365-3121.2007.00774.x
29. Mposkos, E. D., & Kostopoulos, D. K. (2001). Diamond, former coesite and supersilicic garnet in metasedimentary rocks from the Greek Rhodope: a new ultrahigh-pressure metamorphic province established. *Earth and Planetary Science Letters*, 192 (4), 497–506. doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00478-2
30. Naemura, K., Ikuta, D., Kagi, H., Odake, S., Ueda, T., Ohi, S., Kobayashi, T., Svojtka, M., & Hirajima, T. (2011). Diamond and other possible ultradeep evidence discovered in the orogenic spinel-garnet peridotite from the Moldanubian Zone of the Bohemian Massif, Czech Republic. In L. F. Dobrzhinetskaya, S. W. Faryad, S. Wallis, & S. Cuthbert (Eds.). *Ultrahigh-pressure metamorphism: 25 years after the discovery of coesite and diamond*. London: Elsevier, 77–111. doi.org/10.1016/B978-0-12-385144-4.00002-3
31. Nasdala, L., & Massonne, H.-J. (2000). Microdiamonds from the Saxonian Erzgebirge, Germany: in situ micro-Raman characterization. *Eur. J. Mineral.*, 12 (2), 495–498. doi.org/10.1127/0935-1221/2000/0012-0495
32. Ogasawara, Y. (2005). Microdiamonds in ultrahigh-pressure metamorphic rocks. *Elements*, 1 (2), 91–96. doi.org/10.2113/gselements.1.2.91
33. Okay, A. I. (1993). Petrology of a diamond and coesite-bearing metamorphic terrain: Dabie Shan, China. *Eur. J. Mineral.*, 5 (7), 659–676. doi.org/10.1127/ejm/5/4/0659
34. Petrik, I., Janak, M., Froitzheim, N., Georgiev, N., Yoshida, K., Sasinkova, V., Konecny, P., & Milovska, S. (2016) Triassic to Early Jurassic (c. 200 Ma) UHP metamorphism in the Central Rhodopes: Evidence from U-Pb-Th dating of monazite in diamond-bearing gneiss from Chepelare (Bulgaria). *J. Metamorphic Geology*, 34 (3), 265–291. doi:10.1111/jmg.12181
35. Shidlowski, M. A. (1988). A 3,800-million-year isotopic record of life from carbon in sedimentary rocks. *Nature*, 333, 313–318. doi:10.1038/333313a0
36. Sobolev, N. V., & Shatsky, V. S. (1990). Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: a new environment of diamond formation. *Nature*, 343, 742–746. doi:10.1038/343742a0
37. Sumino, H., Dobrzhinetskaya, L. F., Burgess, R., & Kagi, H. (2011). Deep-mantle-derived noble gases in metamorphic diamonds from the Kokchetav massif, Kazakhstan. *Earth and Planetary Science Letters*, 307 (3–4), 439–449. doi: 10.1016/j.epsl.2011.05.018

38. Xu, S. T., Wen, S., Liu, Y. C., Jiang, L. L., Ji, S. Y., Okay, A. I., & Sengor, A. M. C. (1992). Diamond from the Dabie-Shan metamorphic rocks and its implication for tectonic setting. *Science*, 256 (5053), 80–82. doi.org/10.1126/science.256.5053.80
39. Yacoot, A., & Moore, M. (1992). An unusual octahedral diamond. *Miner. Mag.*, 56 (382), 111–113. doi:10.1180/minmag.1992.056.382.14

Стаття: надійшла до редакції 30.05.2022
прийнята до друку 29.08.2022

Victor Kvasnytsya

*M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NASU,
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142,
kvasnytsya@ukr.net*

PECULIARITIES OF METAMORPHIC DIAMONDS

For the first time a new type of diamond-bearing non-kimberlite rocks with microdiamonds was discovered in the Kokchetav massif of Kazakhstan – diamond microcrystals were found in rocks of ancient metamorphic complex and placers of different ages. Subsequently, similar microcrystals were found in the metamorphic rocks of the Dabie Shan massif (Central China), the Fjortoft Islands (Northern Norway), the Erzgebirge Massif (Germany) and the Bohemian Massif (Czech Republic), in metamorphic massifs of the Rhodopes (Greece and Bulgaria), the Western Alps (Italy) and the Eastern Alps (Slovenia), and in many other localities. The mineralogy of diamonds of the Kokchetav and the Erzgebirge massifs is studied in the most detail.

We summarized original and literature data on the mineralogy of metamorphic diamonds. Information on the geology of their diamond-bearing rocks and their indicator minerals is briefly covered – distribution, age, geological position of ultrametamorphic rocks, indicators of their diamond-bearing capacity and minerals of diamond parageneses. Peculiarities of metamorphic diamonds are characterized by often big content in rocks, their micron size and diversity of crystal shape, structural imperfection and normal growth mechanism of many crystals, dominant light isotopic composition of their carbon, high content of nitrogen impurities and their low type of aggregation, spectral types Ib–IaA, enrichment of impurities, the content of specific solid inclusions and the unusualness of mineral associations.

There are many hypotheses about the formation of metamorphic diamond crystals, including their metastable growth. The hypothesis of their subduction origin in the mantle at rather high *PT*-parameters is considered to be the most probable.

Kokchetav microdiamonds from metamorphic rocks of Kazakhstan and Samotkan microdiamonds from Neogene sands of the Middle-Dnipro area (Ukrainian Shield) are compared. According to the comparison indicators, Samotkan microdiamonds and Kokchetav microdiamonds differ markedly in crystal size and morphology, content of nitrogen impurities and degree of its aggregation, the ratio of spectral types, the ratio of helium isotopes ^3He / ^4He and a set of mineral inclusions. Samotkan diamonds are larger, no skeletal forms have been identified among them, the range of their carbon isotope composition is wider, among them, there is quite a lot of non-nitrogen and low-nitrogen crystals, different spectral types of crystals represent them, and some of them contain mineral inclusions of peridotite association.

Key words: diamond, morphology, carbon isotopic composition, nitrogen impurities, solid inclusions, ultrametamorphic rocks.