

МАНГАНОИЛЬМЕНИТ КАК МИНЕРАЛ-СПУТНИК АЛМАЗА В КИМБЕРЛИТАХ**Ф.В. Каминский, Е.А. Белоусова****KM Diamond Exploration Ltd., 2446 Shadbolt Lane, West Vancouver, BC, V7S 3J1, Canada*** GEMOC Key Centre, Dept. of Earth and Planetary Sciences, Macquarie University, Sydney, NSW, 2109, Australia*

Манганоильменит был обнаружен в кимберлитовых породах района Джуина (Бразилия) в качестве одного из мегакристов. Он образует удлиненно-овальные зерна, составляющие 8—30 мас.% тяжелой фракции пород. Химический состав манганоильменита близок к стехиометрическому составу ильменита, за исключением необычно высокого содержания марганца ($MnO = 0.63—2.49$ до 11 мас.% во включениях в алмазе) и повышенной примеси ванадия ($V_2O_3 = 0.21—0.43$ мас.%). По составу мегакристы манганоильменита и включения этого минерала в алмазе почти идентичны. По сравнению с пикроильменитом содержания микроэлементов в манганоильмените значительно выше, а вариации содержаний весьма широки. Нормализованное по хондриту распределение микроэлементов в мегакристах манганоильменита аналогично распределению во включениях в алмазе, что подтверждает их генетическую связь. Известные ранее находки манганоильменита в кимберлитовых и родственных им породах являются поздне- или постмагматическими фазами. Они образуют либо реакционные каймы на зернах пикроильменита, либо микрокристаллы в основной массе. В отличие от этих находок, манганоильменитовые мегакристы в кимберлитах района Джуина являются первично-магматической фазой с гомогенным внутренним строением, кристаллизовавшиеся в условиях стабильного роста в условиях нижней мантии или/и переходной зоны. Манганоильменит, в дополнение к гранат-пиропу, хромшпинели, пикроильмениту, хромдиопсиду и магнезиальному оливину, может рассматриваться в качестве еще одного спутника алмаза в кимберлитах.

Манганоильменит, кимберлит, алмаз, Джуина, Бразилия.

MANGANOAN ILMENITE AS KIMBERLITE DIAMOND INDICATOR MINERAL**F.V. Kaminsky and E.A. Belousova**

Manganoan ilmenite was identified in Juina, Brazil kimberlitic rocks among other megacrysts. It forms oval, elongated, rimless grains comprising 8—30 wt.% of the heavy fraction. Internally the grains are homogeneous. The chemical composition of Mn-ilmenite is almost stoichiometric for ilmenite, except for an unusually high manganese content, with $MnO = 0.63—2.49$ wt.% (up to 11 wt.% in inclusions in diamond) and an elevated vanadium admixture ($V_2O_3 = 0.21—0.43$ wt.%). By the composition, Mn-ilmenite megacrysts and inclusions in diamond are almost identical. The concentrations of trace elements in Mn-ilmenite, compared to picroilmenite, are much higher, and their variations are very wide. Chondrite-normalized distribution of trace elements in Mn-ilmenite megacrysts is similar to the distribution in Mn-ilmenites included in diamond. This confirms that Mn-ilmenite in kimberlites is genetically related to diamond. The finds of Mn-ilmenite known before in kimberlitic and related rocks are late- or postmagmatic metasomatic phases. They either form reaction rims on grains of picroilmenite or other ore minerals or compose laths in groundmass. In contrast to those finds, Mn-ilmenite megacrysts in Juina kimberlites are a primary mineral phase with a homogeneous internal structure obtained under stable conditions of growth within lower mantle and/or transition zone. In addition to pyrope garnet, chromian spinel, picroilmenite, chrome-diopside, and magnesian olivine, manganoan ilmenite may be considered another kimberlite diamond indicator mineral.

Manganoan ilmenite, kimberlite, diamond, Juina, Brazil

ВВЕДЕНИЕ

Минералы-спутники алмаза в кимберлитах включают гранат-пироп, хромшпинель, магнезиальный ильменит (пикроильменит) и магнезиальный оливин [Соболев, 1974; Харьков, 1978; Zhou et al., 1994]. Иногда к ним добавляется циркон [Илупин, Козлов, 1970; Firke, 1994]. Эти минералы, наряду с другими, присутствуют в качестве включений в алмазе и потому рассматриваются как парагенетические минералы-спутники алмаза.

Низкомагнезиальный ильменит, содержащий всего 0.11—0.14 мас.% MgO, был впервые обнаружен в качестве включений в трех бразильских алмазах [Meyer, Svisero, 1975]. Авторы статьи отметили, что его состав близок к стехиометрическому, имеющему только одну существенную примесь MnO (0.64—0.75 мас.%) и «значительно отличающемуся» от кимберлитового пикроильменита. Для этих алмазов не было указано их точное географическое происхождение. Мы полагаем, что это мог быть район

Джуина, где именно в начале—середине 70-х годов прошлого столетия началась интенсивная добыча алмазов из россыпей.

Эта находка была подтверждена в 1990-х годах, когда авторы выявили серию низкомагнезиальных марганцевистых ильменитов, включенных в алмазы из россыпей района Джуина [Kaminsky et al., 2001]. Некоторые из этих манганоильменитов ассоциировали в алмазах с ферропериклазом, мэйджоритовым гранатом и СаТi-«перовскитом», поэтому они были причислены к сверхглубокой минеральной ассоциации, относящейся к нижней мантии и переходной зоне. Большинство этих зерен содержали MnO от 0.42 до 2.12 мас.%; два зерна — 6.01 и даже 11.46 мас.%. Содержание MgO варьировало от менее 0.4 (порог чувствительности анализа) до 0.81 мас.%. Примерно в это же время включения низкомагнезиального манганоильменита были найдены в россыпных алмазах района Гуаниамо в Венесуэле [Kaminsky et al., 1997, 2000; Sobolev et al., 1998]. Недавно манганоильменит был выявлен в качестве включения в алмазе из коренного источника кимберлитовой тр. Пандреа-7 в районе Джуина [Kaminsky et al., 2009].

Минералогический анализ кимберлитовых пород из тр. Пандреа-7, а также из других, недавно открытых трубок куста Чапада в районе Джуина, выявил присутствие только двух минералов-спутников алмаза в этих породах: хромшпинели и пикроильменита. В то же время обратило на себя внимание присутствие в породах большого количества ильменита. Анализ показал, что этот минерал является низкомагнезиальным манганоильменитом, аналогичным по составу зернам, включенным в алмазы.

В данной работе приводятся результаты изучения этой разновидности ильменита, которая может рассматриваться в качестве нового минерала-спутника алмаза в кимберлитах.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Состав ильменита был изучен в Геохимической аналитической лаборатории центра GEMOC, Отделение наук о Земле и планетах, Университет Маккуари (Сидней, Австралия). Содержания главных элементов были определены на микрозонде Cameca SX-100 с 50-keV GUN, разрешением пучка диаметром 1—2 мкм, при усилительном напряжении 15 кВ и силе тока в пучке 20 нА.

Концентрации микроэлементов в выбранных зернах были измерены с помощью лазерно-абляционного микрозонда (LAM-ICPMS) Agilent серии 750cs. Образцы были подвергнуты абляции с помощью лазера Merchantek 266 nm, имеющего частоту 5 Гц и размер пучка от 40 до 60 мкм. В качестве внешнего стандарта для ильменита использовался стандарт Nist610; внутренним — являлся Mg. Для нормализации данных по хондриту и построения диаграмм использовалась оригинальная программа GLITTER, созданная в центре GEMOC (www.glitter-gemoc.com).

ЗЕРНА МАНГАНОИЛЬМЕНИТА И ИХ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Манганоильменит присутствует в шлифах кимберлитовых пород Джуины в качестве удлиненно-овальных мегакристов, которые, в отличие от пикроильменита, не имеют вторичных каемок. В концентрате он составляет 8—30 % тяжелой фракции, образуя черные, непрозрачные, неправильной формы зерна размером 0.2—2 мм (рис. 1). В отличие от пикроильменита, у манганоильменита нет раковистого излома, он непрозрачен даже в тонких сколах.

Химические составы ильменитов представлены в табл. 1. Манганоильменит имеет почти стехиометрический состав ильменита, за исключением необычно высокого содержания марганца ($MnO = 0.63—2.49$ мас.%) и повышенного содержания ванадия ($V_2O_5 = 0.21—0.43$ мас.%). Примесь ZnO не превышает 0.5 мас.%. Невысокие суммы во всех анализах (93—97 %) дают основание предполагать наличие в минерале других элементов. Эти составы аналогичны составу манганоильменита из включений в ранее изученных россыпных алмазах [Kaminsky et al., 2001], а также в алмазах из кимберлитовых трубок куста Чапада [Kaminsky et al., 2009]. При этом, несмотря на трещиноватость зерен манганоильменита, их внутреннее строение и состав совершенно однородны (рис. 2).

Выделяются две разновидности ильменита: манганоильменит и пикроильменит. Низкомагнезиальная популяция представляет манганоильменит с пиррофанитовым миналом ~1.6—6.2 %, тогда

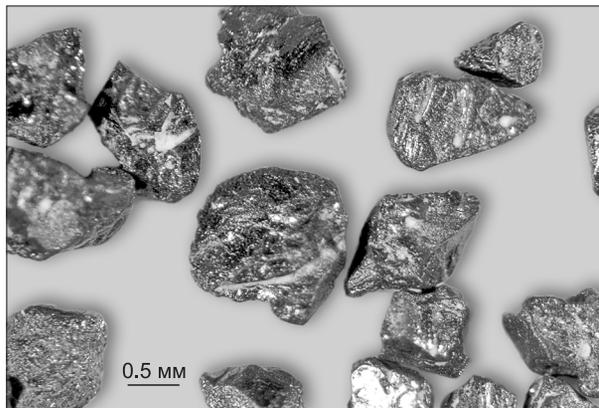


Рис. 1. Зерна манганоильменита из кимберлитовой тр. Пандреа-3, район Джуина, Бразилия (пр. Ju-09b, эпикластический кимберлитовый туф).

Таблица 1. Химический состав зерен ильменита из кимберлитовой гр. Пандреа-3, район Джунга, Бразилия (мас.%)

Компонент	Пикроильменит						Манганонильменит													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
SiO ₂	0.03	0.04	0.03	0.02	0.02	0.02	0.04	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.08	0.07	0.06	0.02
TiO ₂	51.58	50.42	49.68	51.71	51.88	50.36	55.68	55.49	56.19	55.60	55.84	56.42	56.55	55.86	56.21	56.37	56.84	57.08	57.79	56.44
Al ₂ O ₃	0.82	0.57	0.41	0.60	0.63	0.57	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0.04	Не опр.	0.01	Не опр.	0.01	Не опр.	Не опр.	0.04	0.02	Не опр.
Cr ₂ O ₃	0.18	0.14	0.43	0.24	0.33	0.22	0.02	0.12	»	0.07	0.04	0.02	0.01	0.01	0.02	0.04	0.02	0.00	0.01	0.01
V ₂ O ₅	0.39	0.44	0.43	0.41	0.40	0.41	0.28	0.24	0.27	0.43	0.21	0.39	0.22	0.32	0.31	0.36	0.26	0.25	0.32	0.34
FeO*	33.51	37.38	37.05	34.88	34.31	36.25	34.64	38.69	37.23	38.46	34.74	38.94	35.64	38.99	38.89	37.37	35.52	35.83	36.02	36.65
NiO	0.06	0.03	0.04	0.08	0.10	0.04	0.02	Не опр.	Не опр.	0.02	Не опр.	Не опр.	0.01	Не опр.	Не опр.	0.01	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0.01
MnO	0.22	0.25	0.26	0.25	0.22	0.24	2.29	2.07	1.13	1.05	2.49	0.96	2.17	1.05	0.63	1.60	1.87	2.12	1.78	1.25
MgO	12.03	9.80	10.72	11.15	11.60	10.60	0.16	0.08	0.07	0.24	Не опр.	0.05	0.10	0.08	0.09	0.15	0.07	0.06	0.06	0.15
CaO	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	Не опр.	0.03	0.01	0.01	Не опр.	0.02	0.02	Не опр.	0.01	0.01	0.03	0.01	0.02
Na ₂ O	Не опр.	0.01	Не опр.	0.01	Не опр.	0.01	0.01	»	0.04	Не опр.	0.01	»	Не опр.	Не опр.	»	Не опр.	Не опр.	0.01	0.01	Не опр.
K ₂ O	»	Не опр	»	Не опр	»	Не опр.	Не опр.	»	Не опр.	0.01	Не опр.	0.01	»	»	»	0.01	»	Не опр.	Не опр	»
ZnO	0.01	»	0.02	0.04	0.02	0.01	»	»	»	Не опр.	»	Не опр.	»	0.02	0.03	Не опр.	0.01	0.05	0.03	»
Сумма	98.85	99.11	99.10	99.42	99.54	98.74	93.17	96.72	94.99	95.93	93.42	96.82	94.76	96.37	96.21	95.95	94.70	95.54	96.11	94.89
MnTiO ₃	0.4	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	4.6	4.2	2.3	2.1	5.0	1.8	4.3	2.1	1.3	3.2	3.7	4.2	3.5	2.5
MgTiO ₃	42.2	34.8	37.8	39.2	40.6	37.6	0.6	0.3	0.2	0.8	0.0	0.2	0.4	0.3	0.3	0.5	0.3	0.2	0.2	0.5
FeTiO ₃	48.8	55.0	50.1	51.9	50.6	51.9	94.8	95.5	97.5	97.1	95.0	98.0	95.3	97.6	98.4	96.3	96.0	95.6	96.3	97.0
Fe ₂ O ₃	8.6	9.7	11.6	8.4	8.4	10.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

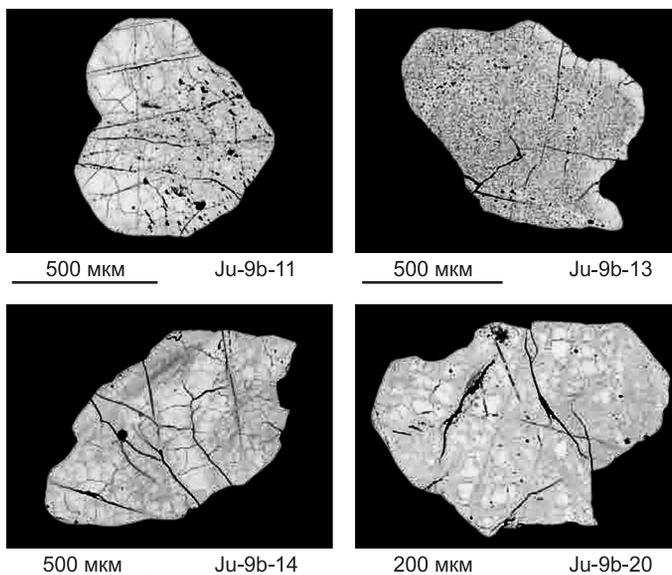
Примечание. Не опр. — не определен. Здесь и далее 1—20 — номер зерна.

* Общее железо в форме FeO.

Рис. 2. Внутреннее строение представительных зерен манганоильменита, вид под микроскопом Cameca SX-100.

как пикроильменит имеет в среднем ~10 мас.% MgO и пирофанитовый минал 0.4—0.5%. Обе популяции присутствуют как кимберлитовые мегакристы и как включения в алмазах; мегакристы имеют довольно широкие вариации TiO₂ (49.7—57.8 мас.%).

Рисунки 3, 4 представляют двойные диаграммы MgO—MnO, MnO—V₂O₃ и TiO₂—Fe_{общ} для ильменитов из кимберлитов района Джуина. На всех диаграммах зерна манганоильменита и пикроильменита образуют изолированные поля, которые наглядно показывают значительные химические различия между этими минералами. В большинстве случаев эти различия несистематичны, однако диаграмма MnO—V₂O₃ (см. рис. 4) указывает на возможность гетеровалентного замещения этих элементов, образующих единый Mn—V тренд.



ГЕОХИМИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Содержания микроэлементов в ильменитовых мегакристах из кимберлитов района Джуина представлены в табл. 2. Распределение микроэлементов в манганоильмените и пикроильмените, нормализованное по хондриту [Taylor, McLennan, 1985], показано на спайдер-диаграммах (рис. 5). Микроэлементы в пикроильменитовых мегакристах характеризуются небольшими вариациями содержаний, и в целом характер распределения схож с распределением в пикроильмените из включений в алмазах [Kaminsky et al., 2001], за исключением свинца, который в мегакристах имеет содержания на два порядка ниже. По сравнению с пикроильменитом содержания микроэлементов в манганоильмените значительно выше, а их вариации в различных образцах намного шире, достигая одного порядка и даже превышая его. При этом нормализованное по хондриту распределение микроэлементов в манганоильмените, как и в пикроильмените, аналогично распределению микроэлементов в одноименных включениях в алмазе [Kaminsky et al., 2001]. Это подтверждает генетическую ассоциацию с алмазом как пикроильменита, так и манганоильменита, встреченного в кимберлитах района Джуина.

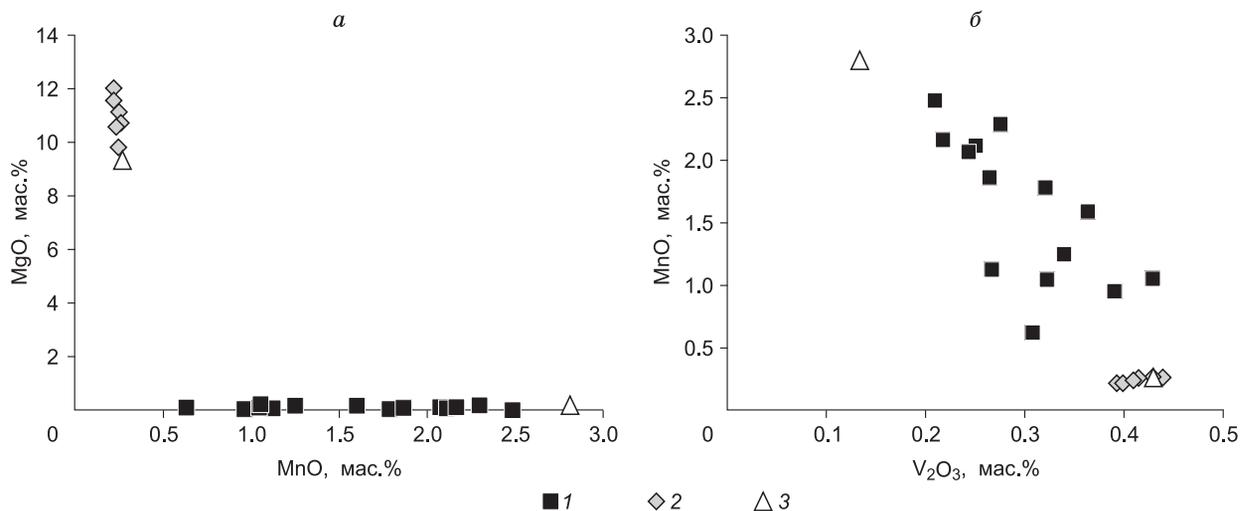


Рис. 3. Диаграмма MgO—MnO (а), MnO—V₂O₃ (б) для манганоильменита и пикроильменита из кимберлитов района Джуина.

1 — манганоильменит, 2 — пикроильменит, 3 — включения в алмазе.

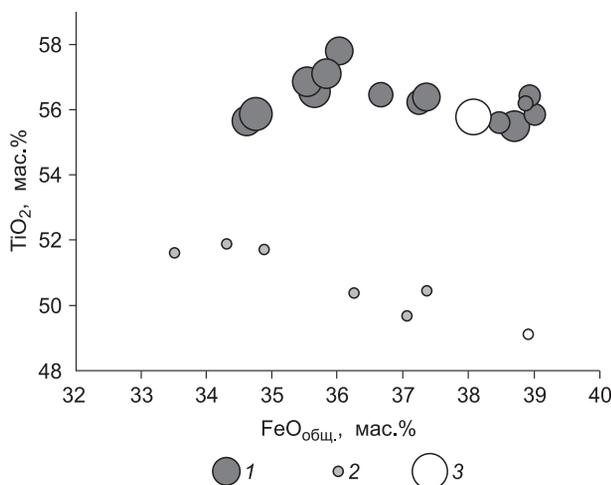


Рис. 4. Диаграмма $TiO_2-FeO_{общ}$ для манганоильменита (1) и пикроильменита (2) из кимберлитов района Джуина.

Диаметр кругов пропорционален содержаниям MnO. 1 — манганоильменит, 2 — пикроильменит, 3 — включения в алмазе.

Различия в содержаниях микроэлементов в манганоильмените и пикроильмените хорошо видны на парных диаграммах (рис. 6). Содержания Ni, Cr и Co в манганоильмените на порядок (иногда даже больше) меньше, чем в пикроильмените (см. рис. 6, а, б); это же может быть сказано о Ta и Nb (см. рис. 6, в).

Особый интерес представляет распределение редкоземельных элементов (РЗЭ) в ильменитах (рис. 7). Различия в содержаниях РЗЭ в разных ме-

гакритах манганоильменита достигают двух порядков. Хотя большинство анализированных мегакристов манганоильменита и включения в алмазе имеют схожее распределение РЗЭ [Kaminsky et al., 2001],

Таблица 2. Состав микроэлементов в ильменитах из кимберлитовой тр. Пандреа-3, район Джуина, Бразилия (г/г)

Компонент	Пикроильменит						Манганоильменит						
	1	2	3	4	5	6	7	9	11	13	15	17	19
Li	1.07	0.85	0.78	0.92	0.78	0.64	1.96	0.72	11.01	93.55	1.81	1.94	126.55
Ca	154.57	171.30	201.21	156.36	163.73	173.25	<29.5	311.51	83.62	31.98	<33.3	<27.1	<37.3
Sc	28.4	28.2	35.9	27.9	27.1	28.7	14.1	8.1	8.6	10.1	32.6	16.2	19.5
V	2393.5	2255.6	2619.7	2153.0	2133.4	2369.9	554.0	325.4	67.8	217.8	1238.1	688.6	756.4
Cr	1086	1083	2626	1608	1787	1216	98	55	54	54	58	154	50
Mn	1636	1766	2050	1764	1820	1717	17 300	8719	23 258	16 411	5450	15 546	14 180
Co	189	173	169	178	182	177	47	12	8	42	90	39	52
Ni 60	631	391	462	572	668	391	7	6	1	7	11	3	14
Ni 62	712	461	532	642	762	478	111	108	101	110	111	119	113
Cu	53.1	40.6	45.4	48.0	50.6	42.6	206.3	22.7	256.4	37.2	112.9	32.1	176.1
Zn	148.6	174.8	156.6	147.0	155.4	163.7	228.1	83.0	510.6	276.0	252.1	130.5	313.7
Ga	25.6	18.3	17.9	16.0	16.7	20.4	0.7	7.3	2.8	0.9	1.4	1.5	3.1
Ge	13.3	13.1	14.7	12.9	12.6	13.6	12.4	14.3	14.1	12.6	15.1	14.2	12.8
Sr	0.5	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4	0.6	11.4	1.8	0.5	0.6	0.5	3.6
Y	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	8.5	33.9	0.4	0.9	0.1	0.6	1.0
Zr	704.5	673.0	916.9	542.5	491.8	669.2	1556.1	4.9	53.6	1537.1	8.1	1256.7	26.3
Nb	1761.7	1711.4	2327.3	1313.5	1228.1	1818.1	60.6	51.8	6491.8	37.3	184.2	41.2	54.1
Sn	17.4	16.1	20.9	14.5	14.9	18.9	8.0	5.8	286.0	8.6	9.2	7.5	7.9
Ba	<0.07	0.094	<0.08	<0.08	0.101	<0.07	3.98	32.94	8.85	1.67	2.27	2.59	33.66
La	0.02	0.0123	<0.01	0.0202	<0.01	<0.01	1.469	42.88	1.77	1.908	0.576	1.93	8.14
Ce	0.150	0.114	0.064	0.527	0.176	0.012	6.3	68.36	3.78	4.2	1.206	3.67	10.96
Pr	0.837	<0.01	0.030	0.357	0.013	<0.01	0.58	9.88	0.606	0.82	0.213	0.726	2.115
Nd	0.05	<0.04	<0.06	0.085	<0.04	<0.04	2.16	43.63	2.04	2.9	0.691	2.31	7.58
Sm	0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.05	<0.06	0.413	10.9	0.292	0.471	0.125	0.571	1.74
Eu	0.084	0.075	<0.02	0.083	<0.02	<0.01	0.084	3.03	0.44	0.236	0.045	0.079	0.295
Gd	0.07	0.066	<0.07	0.065	<0.05	<0.05	0.43	9.9	0.192	0.197	0.099	0.188	0.549
Dy	0.03	0.059	0.12	0.094	0.034	<0.04	0.886	10.72	0.101	0.144	0.103	0.125	0.539
Ho	0.018	<0.01	<0.01	<0.01	0.011	<0.01	0.287	1.99	0.031	0.067	<0.01	0.035	0.102
Er	<0.03	<0.03	<0.03	0.024	<0.03	<0.03	1.525	4.57	0.098	0.316	0.054	0.155	0.218
Tm	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.023	<0.01	0.345	0.493	0.023	0.063	<0.01	0.034	0.030
Yb	0.03	<0.06	<0.04	0.049	<0.04	0.034	3.67	2.88	0.11	0.54	0.086	0.429	0.23
Lu	0.01	0.02	<0.01	0.01	<0.01	0.03	0.87	0.37	0.02	0.09	0.03	0.05	0.04
Hf	25.6	25.0	33.4	20.0	18.1	24.6	49.6	0.2	3.5	39.7	0.7	39.4	0.6
Ta	228.5	219.5	298.9	170.5	159.0	228.3	3.1	3.9	303.5	2.2	11.4	2.7	2.8
W	0.75	0.23	0.23	0.18	2.93	0.23	3.99	3.18	47.91	3.08	3.55	3.09	10.88
Pb	0.49	<0.03	1.03	0.04	0.08	0.85	98.65	205.52	98.72	119.09	39.31	181.74	273.64
Th	0.02	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	32.91	0.51	42.52	14.91	8.29	22.86	13.61
U	1.26	0.06	0.90	0.05	0.06	0.08	0.51	4.83	0.46	0.99	0.41	0.76	1.48

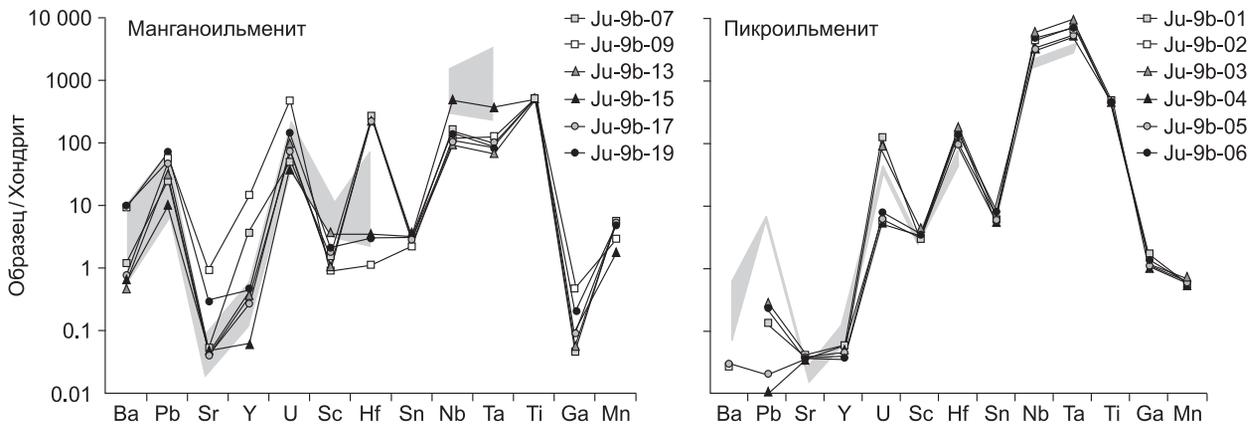


Рис. 5. Нормализованное по хондриту распределение микроэлементов в ильменитах из кимберлитов района Джуина на фоне распределения микроэлементов из включений в алмазе, по [Kaminsky et al., 2001].

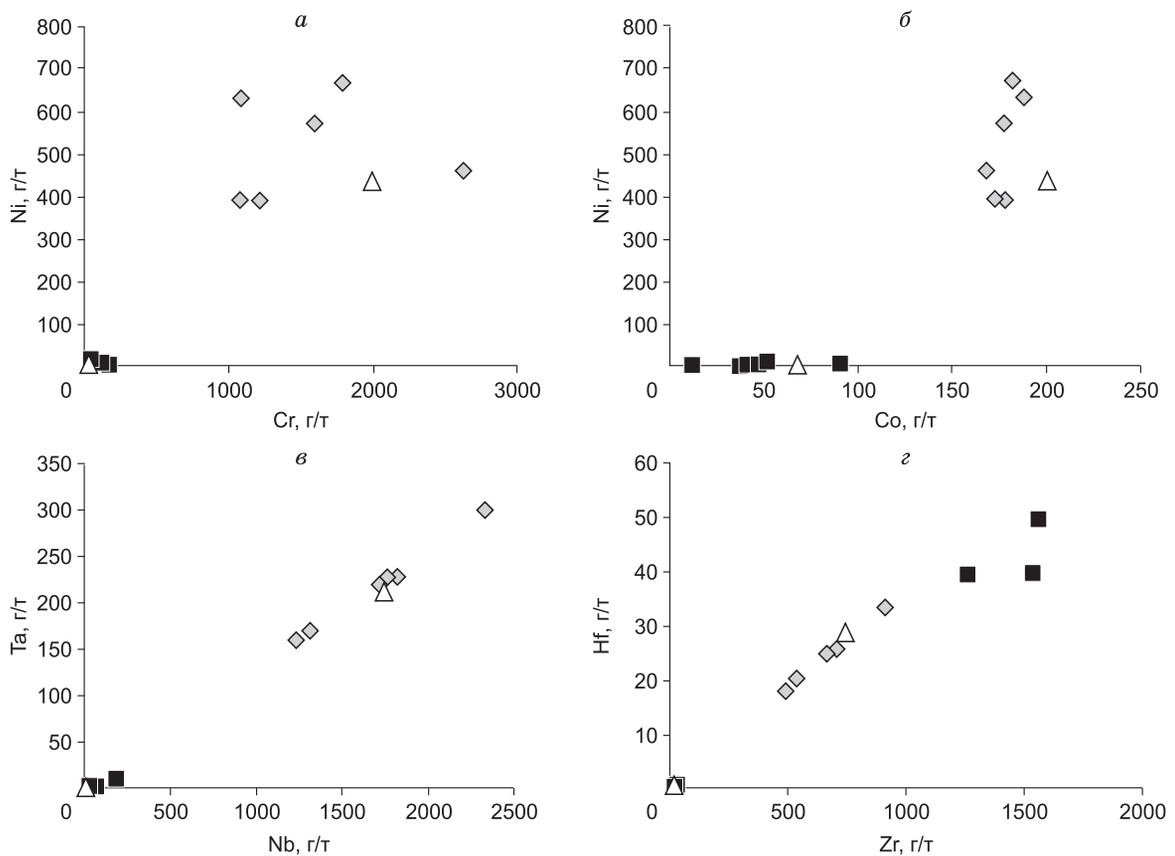


Рис. 6. Двойные диаграммы для микроэлементов в ильменитах из кимберлитов района Джуина.

a — Ni—Cr, *б* — Ni—Co, *в* — Ta—Nb, *г* — Hf—Zr. Усл. обозн. см. на рис. 3.

некоторые из мегакристов (например, Ju-9b-09, Ju-09b-19) характеризуются очень высокими концентрациями РЗЭ, превышающими их содержания в хондрите в десятки раз. Весьма специфическую картину распределения имеет Ju-9b-07 — заметную отрицательную аномалию европия и обогащение тяжелыми РЗЭ.

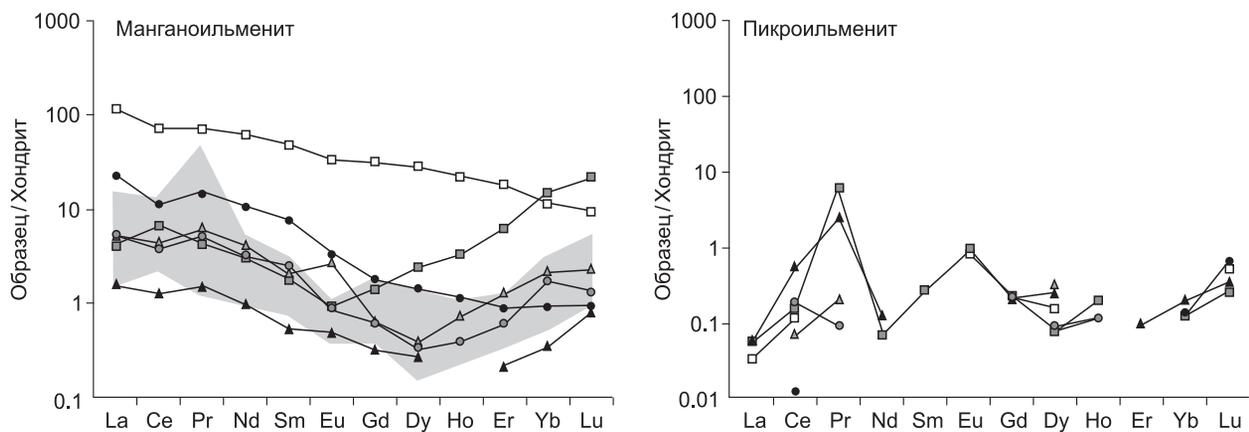


Рис. 7. Нормализованное по хондриту распределение редкоземельных элементов в ильменитах из кимберлитов района Джуина на фоне распределения РЗЭ во включениях в алмазе, по [Kaminsky et al., 2001].

Усл. обозн. см. на рис. 5.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Манганоильменит является характерным минералом для карбонатитов [Mitchell, 1978, 1986], агпитовых и ультраагпитовых пегматитов в Ловозерском и Хибинском массивах Кольского полуострова [Хомяков, 1990]. Он был также найден в феррогаббро Скаергаардской интрузии в Гренландии [Vincent, Phillips, 1954], в адамеллитах Калифорнии [Snetsinger, 1969], в гранитах Лайнстера (Ирландия) [Eldson, 1975], в регионально-метаморфизованных мафических и ультрамафических породах из архейских зеленокаменных поясов Западной Австралии [Cassidy et al., 1988], в пералкалиновых сиенитах Пилансберга (Южная Африка) и Покос-де-Калдаса (Бразилия) [Mitchell, Liferovich, 2004a,b], а также в других районах. Во всех породах манганоильменит является поздне- или постмагматической, метасоматической фазой, образовавшейся на заключительной стадии формирования пород.

Наблюдаются определенные различия между составами манганоильменитов в вышеперечисленных породах и в кимберлитах и алмазах из района Джуина (табл. 3). Так, манганоильмениты из карбонатитов Джакупиранги (Бразилия), наряду с высокими содержаниями MnO (2.29—7.87 мас.%), характеризуются также высокой магниальностью (MgO = 15.69—23.46 мас.%) [Mitchell, 1978]. Манганоильмениты из кимберлитов и алмазов Джуины относительно манганоильменитов из других изверженных и метаморфизованных пород обладают повышенными содержаниями ванадия ($V_2O_3 = 0.21—0.39$ мас.%) и весьма невысокой примесью никеля ($NiO = 0—0.12$ мас.% по сравнению с 4.56—6.80 мас.% в карбонатитах Джакупиранги). Как указывалось выше, невысокие суммы анализов (см. табл. 1) дают основание полагать присутствие иных, существенных примесей в манганоильменитах Джуины, в первую очередь Zr и РЗЭ (см. табл. 2). К настоящему времени изучение микроэлементов выполнено только для манганоильменитов Джуины. Можно полагать, что исследование микропримесей в манганоильменитах из других пород позволит установить дополнительные различия.

Таблица 3. Химическая характеристика манганоильменита из различных пород

Компонент	Кимберлиты, Джуины [Настоящая работа]	Включения в алмазе [Kaminsky et al., 2001, 2009]	Карбонатиты Джакупиранги [Mitchell, 1978]	Другие изверженные породы [Simpson, 1929; Vincent, Phillips, 1954; Omori, Hasegawa, 1955; Snetsinger, 1969; Eldson, 1975]	Метаморфизованные основные и ультраосновные породы, Зап. Австралия [Cassidy et al., 1988]
MnO, мас. %	0.63—2.49	0.42—11.46	2.29—7.87	1.44—15.15	1.15—7.38
MgO	0—0.24	0—0.81	15.69—23.46	0—0.46	0.01—0.49
TiO ₂	55.49—57.79	50.13—56.15	55.83—59.24	46.23—52.02	42.80—52.66
V ₂ O ₃	0.21—0.39	0.13	—	0.06	0.01—0.43
NiO	0—0.02	0—0.12	4.56—6.80	—	—
MnTiO ₃ , мол. %	1.3—5.0	0.9—23.5	4.2—14.6	3.2—40.4	3.0—16.4
MgTiO ₃	0—0.6	0—2.0	52.6—75.6	0—6.0	0.1—2.3

В кимберлитовых породах до последнего времени только магнезиальный ильменит (пикроильменит) был известен как первичный титанат. Содержание MnO в кимберлитовом пикроильмените не превышает 0.5 мас.% при MgO, не опускающемся ниже 3.9 мас.%. Нам известны только две находки низкомагнезиального ильменита в кимберлитах и лампроитах: одна — из включения в алмазе из тр. Аргайл (Западная Австралия) с MgO = 0.47 мас.% [Jaques et al., 1989]; другая — из включения в алмазе из россыпи в Северной Якутии с MgO = 1.36 мас.% [Sobolev et al., 1999]. Однако в обоих случаях содержания Mn в ильмените невысоки (0.68 и 0.43 мас.% MnO соответственно).

Только во внешних каймах некоторых мегакристов пикроильменита Р.Х. Митчелл [Mitchell, 1986] установил тренд обогащенности марганцем. Он характеризуется возрастанием содержания MnO в каймах до 1—5 мас.%. Этот тренд отличается от первичного состава ильменита в кимберлитах и является результатом реакционного взаимодействия мегакристов с обогащенной карбонатом основной массой на поздней стадии эволюции кимберлитов [Voctor, Meyer, 1979; Haggerty et al., 1979]. Крайние примеры этого тренда известны в тр. Премьер (ЮАР), где ильменитовые мегакристы имеют четкую, непрерывную зональность от богатых MgO ядер до обогащенных марганцем (до 9 мас.% MnO) оболочек [Wyatt, 1979; Gaspar, Wyllie, 1984], а также в кимберлитах Теннесси (США), где MnO достигает 30 мас.% [Hsu, Taylor, 1978].

Такой же тренд обогащения марганцем наблюдается в некоторых зернах ильменита из основной массы кимберлитов, например в тр. Кросс (MnO от 2.1 до 10.4 мас.%) из мезозойского складчатого пояса в Британской Колумбии (Канада) [Hall et al., 1989]. Другой пример обогащения марганцем был выявлен недавно в ильменитах из основной массы «метакимберлитов» (карбонатитовых кимберлитов) тр. Ефимовская-7 на Кольском полуострове [Мальков, Филиппов, 2005]. В этих породах, возможно, имеющих генетическую связь с щелочно-ультраосновной формацией Кольской провинции, минеральная ассоциация основной массы включает редкоземельный ильменит (с 12—14 мас.% РЗЭ, 0.9—1.2 мас.% MgO и 2.5—4.7 мас.% MnO), манганоильменит (с MnO до 23 мас.% и 0.6 мас.% MgO) и пирофанит (с 36—41 мас.% MnO, 0.14 мас.% MgO и повышенными содержаниями Nb₂O₃ и ZrO₂, 0.3—0.9 мас.% каждый). Повышенные концентрации ниобия и циркона в пирофаните рассматриваются в качестве свидетельства того, что этот минерал был развит по перовскиту, и что вся минеральная ассоциация основной массы (включая также бариофлогопит и другие минералы) является результатом поздней карбонатизации пород [Мальков, Филиппов, 2005]. Подтверждением такого вывода может являться аналогичный состав манганоильменита (MnO = 9—14 мас.% и Nb₂O₅ = 0.96—0.97 мас.%), найденного в псевдоморфозах по перовскиту в кимберлитах Айрон Маунтэн на границе штатов Колорадо и Вайоминг (США) [Mitchell, Chakhmouradian, 1998]. Аналогичные вариации в составе ильменита из основной массы ранее обнаружили Л. Томпкинс и С. Хаггерти [Tompkins, Haggerty, 1985] в кимберлитовых дайках Койду, Сьерра-Леоне. В этих дайках, наряду с обычными мегакристами и ксенокристами пикроильменита, многочисленные зерна ильменита в основной массе имеют высокие варьирующие содержания MnO (1—17 мас.%), Nb₂O₃ (0.3—3 мас.%) и ZrO₂ (0.1—1 мас.%). Этот манганоильменит образует не только зерна в основной массе, но также окаймляет зерна всех рудных минералов в породе. В работе [Tompkins, Haggerty, 1985] авторы пришли к выводу, что этот манганоильменит является позднемагматической фазой, образовавшейся в повышенно-окислительных условиях.

Манганоильменит с высоким содержанием MnO (12—18 мас.%) был встречен также в позднемагматических дериватах кимберлитовой магмы («карбонатитовых дайках») тр. Премьер (ЮАР) [Gaspar, Wyllie, 1984]. Он аналогичен манганоильмениту основной массы из вышеперечисленных находок, однако легко отличается от них высоким содержанием магния (MgO = 1—5 мас.%) [Mitchell, 1995]. В тр. Де-Бирс (ЮАР) ранний ильменит в основной массе обогащен магнием и беден марганцем, но более поздний ильменит, образующий оболочки на зернах перовскита и шпинели, наоборот, беден магнием и обогащен марганцем [Pasteris, 1980]. Аналогичные каемки манганоильменита (с MnO = 4.13 мас.%) на зернах титанистой шпинели и зерна Mn-Nb-ильменита были обнаружены в тр. Интернациональная [Chakhmouradian, Mitchell, 1999]. Как и в других случаях, образование этого манганоильменита относится к постмагматической, метасоматической стадии.

Таким образом, все известные ранее находки манганоильменита в кимберлитовых и родственных им породах являются поздне- или постмагматическими, связанными с процессами позднего метасоматоза. Они либо образуют реакционные каймы на зернах пикроильменита или/и других рудных минералов, либо формируют поздние зерна в основной массе. Наиболее существенными химическими примесями в этих манганоильменитах являются Nb, Zr и РЗЭ.

В отличие от находок вторичного манганоильменита, мегакристы манганоильменита в кимберлитах района Джуина являются первичной минеральной фазой, приобретшей гомогенное внутреннее строение в стабильных условиях кристаллизации. Распределение микроэлементов в мегакристах манганоильменита не только демонстрирует их существенное отличие от вторичного манганоильменита, но

также свидетельствует об их парагенетической связи с алмазами, образовавшимися в сверхглубинных условиях нижней мантии и переходной зоны.

Устойчивость ильменита в системе $MgSiO_3-FeSiO_3$ доказана при давлениях 22—24 ГПа в ассоциации с мэйджоритовым гранатом [Fei, Bertka, 1999], что можно рассматривать в качестве экспериментального подтверждения наших выводов. Состав ильменита в условиях высоких давлений экспериментально не изучен, однако наши данные показывают, что манганоильменит и пикроильменит могут сосуществовать в одном кристалле алмаза [Kaminsky et al., 2009].

В настоящее время первичный манганоильменит в ассоциации с алмазом известен только в двух районах — Джуина (Бразилия) и Гуаниамо (Венесуэла). Ранее были известны случаи, когда манганоильменит формировал ореолы рассеяния в алмазоносных россыпях Урала (Н.Н. Сарсадских, устное сообщение). Одной из причин этого может являться внешнее сходство манганоильменита с обычным, полигенным ильменитом. Однако манганоильменит имеет специфический блеск, и при внимательном изучении он может предварительно диагностироваться визуально.

Ценность манганоильменита как минерала-спутника алмаза в кимберлитах может иметь особую практическую значимость в районах, где обычные минералы-спутники (такие как пироповый гранат и хромдиопсид) отсутствуют, либо в силу их изначально низких концентраций в исходных кимберлитах, либо в результате интенсивного тропического выветривания (в Южной Америке, Индии и Австралии). Возможно, дальнейшие детальные исследования манганоильменита из различных районов позволят установить корреляцию особенностей его состава с алмазоносностью исходных кимберлитов.

Авторы благодарны С.М. Саблукову и Л.И. Саблуковой за их первичный минералогический анализ кимберлитов района Джуина, который привел к идентификации манганоильменита, профессору С. О'Рейлли за помощь в организации аналитических работ, профессору Л. Тейлору и академику Н.В. Соболеву за их советы.

Работа является публикацией № 563 для GEMOC Key Centre Отделения наук о Земле и планетах, Университет Маккуари (Сидней, Австралия).

ЛИТЕРАТУРА

Илупин И.П., Козлов И.Т. Циркон в кимберлитах // Геология, петрография и минералогия магматических формаций северо-восточной части Сибирской платформы / Под ред. В.В. Ковальского, Р.К. Юркевича. М., АН СССР, 1970, с. 254—256.

Мальков Б.А., Филиппов В.Н. Бариофлогопит и акцессорный пиропанит в алмазоносном кимберлите из трубки Ермаковской-7 на Кольском полуострове // Вестн. ИГ КНЦ УрО РАН, 2005, т. 128, № 6, с. 5—10.

Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск, Наука, 1974, 264 с.

Харькив А.Д. Минералогические основы поисков алмазных месторождений. М., Недра, 1978, 135 с.

Хомяков А.П. Минералогия ультраагпаитовых щелочных пород. М., Наука, 1990, 196 с.

Voctor N.Z., Meyer H.O.A. Oxide and sulphide minerals in kimberlites from Green Mountain, Colorado // Kimberlites, diatremes and diamonds: their geology, petrology and geochemistry. Proc. Second Inter. kimb. conf., v. 1 / Eds. F.R. Boyd, H.O.A. Meyer. 1979, p. 217—228.

Cassidy K.F., Groves D.I., Binns R.A. Manganoan ilmenite formed during regional metamorphism of Archean mafic and ultramafic rocks from Western Australia // Canad. Miner., 1988, v. 26, № 4, p. 999—1012.

Chakhmouradian A.R., Mitchell R.H. Niobian ilmenite, hydroxylapatite and sulfatian monazite: alternative hosts for incompatible elements in calcitic kimberlite from International'naya, Yakutia // Canad. Miner., 1999, v. 37, № 5, p. 1177—1189.

Elsdon R. Manganoan ilmenite from the Leinster granite, Ireland // Miner. Mag., 1975, v. 40, , № 312, p. 419—421.

Fei Y., Bertka C.M. Phase transitions in the Earth's mantle and mantle mineralogy // Mantle petrology: field observations and high pressure experimentation, a tribute to Francis R. (Joe) Boyd, The Geochemical Society Special Publication, 1999, № 6, p. 189—208.

Fipke C.E. Significance of chromite, ilmenite, Mg-almandine garnet, zircon and tourmaline in heavy mineral detection of diamond bearing lamproite / Eds. H.O.A. Meyer, O.H. Leonardos // Diamonds: characterization, genesis, exploration. Proc. Fifth Inter. kimb. conf., CPRM Special Publication 1B/94, Brasilia, 1994, p. 366—381.

Gaspar J.C., Wyllie P.J. The alleged kimberlite-carbonatite relationship: evidence from ilmenite and spinel from Premier and Wesselton mines and the Bentfontein sill, South Africa // Contr. Miner. Petrol., 1984, v. 85, № 2, p. 133—140.

Hall D.C., Helmstaedt H., Schulze D.J. The Cross diatreme, British Columbia, Canada: a kimberlite in a young orogenic belt / Eds. J. Ross, A.L. Jaques, J. Ferguson, D.H. Green, S.Y. O'Reilly, R.V. Danchin, A.J.A. Janse // Kimberlites and related rocks, v. 1. Proc. Fourth Inter. kimb. conf., Geological Society of Australia Special Publication, 1989, № 14, p. 97—108.

Haggerty S.E., Hardie R.B., McMahon R.M. The mineral chemistry of ilmenite nodule associations from the Monastery diatreme / Eds. F.R. Boyd, H.O.A. Meyer // The mantle sample: inclusions in kimberlites and other volcanics, v. 2. Proc. Second Inter. kimb. conf., 1979, p. 249—256.

Hsu J.-A., Taylor L.A. An unusual mineralogy in the Norris kimberlite of Tennessee // Geol. Soc. Amer. SE Section Annual Meeting Abstracts, 1978, p. 172.

Jaques A.L., Hall A.E., Sheraton J.W., Smith C.B., Sun S.S., Drew R.M., Foudoulis C., Ellingsen K. Composition of crystalline inclusions and C isotopic composition of Argyle and Ellendale diamonds / Eds. J. Ross, A.L. Jaques, J. Ferguson, D.H. Green, S.Y. O'Reilly, R.V. Danchin, A.J.A. Janse // Kimberlites and related rocks. Proc. Fourth Inter. kimb. conf. V. 2. Geological Society of Australia Special Publication, 1989, № 14, p. 966—989.

Kaminsky F.V., Zakharchenko O.D., Channer D.M.D., Blinova G.K., Bulanova G.P. Diamonds from the Guaniamo area, Bolivar state, Venezuela // Memorias del VIII Congreso Geologico Venezolana, Soc. Venezolana de Geologia, 1997, p. 427—430.

Kaminsky F.V., Zakharchenko O.D., Griffin W.L., Channer D.M.DeR., Khachatryan-Blinova G.K. Diamond from the Guaniamo area, Venezuela // Canad. Miner., 2000, v. 38, № 6, p. 1347—1370.

Kaminsky F.V., Zakharchenko O.D., Davies R., Griffin W.L., Khachatryan-Blinova G.K., Shiryayev A.A. Superdeep diamonds from the Juina area, Mato Grosso State, Brazil // Contr. Miner. Petrol., 2001, v. 140, № 6, p. 734—753.

Kaminsky F.V., Khachatryan G.K., Andrezza P., Araujo D., Griffin W.L. Super-deep diamonds from kimberlites in the Juina area, Mato Grosso State, Brazil // Lithos, 2009.

Meyer H.O.A., Svisero D.P. Mineral inclusions in Brazilian diamonds // Phys. Chem. Earth, 1975, v. 9, p. 785—795.

Mitchell R.H. Manganoan magnesian ilmenite and titanian clinohumite from the Jacupiranga carbonatite, Sao Paulo, Brazil // Amer. Miner., 1978, v. 63, № 5—6, p. 544—547.

Mitchell R.H. Kimberlites: mineralogy, geochemistry, and petrology. New York, London, Plenum Press, 1986, 442 p.

Mitchell R.H. Kimberlites, orangeites, and related rocks. New York, London, Plenum Press, 1995, 410 p.

Mitchell R.H., Chakhmouradian A.R. Instability in perovskite in CaO₂-rich environment: examples from carbonatite and kimberlite // Can. Miner., 1998, v. 36, № 4, p. 939—952.

Mitchell R.H., Liferovich R.P. Ecandrewsite — zincian pyrophanite from lujavrite, Pilansberg alkaline complex, South Africa // Canad. Miner., 2004a, v. 42, № 4, p. 1169—1178.

Mitchell R.H., Liferovich R.P. The pyrophanite-ecandrewsite solid-solution: crystal structures of the Mn_{1-x}Zn_xTiO₃ series (0.1 ≤ x ≤ 0.8) // Canad. Miner., 2004b, v. 42, № 6, p. 1871—1880.

Omori K., Hasegawa S. Chemical composition of perthite, ilmenite, allanite and pyroxmangite occurred in pegmatites of vicinity of Iwaizami Town, Iwate Prefecture // J. Jap. Ass. Miner., Petrogr. Econ. Geol., 1955, v. 39, p. 89—98.

Pasteris J.D. The significance of groundmass ilmenite and megacryst ilmenite in kimberlites // Contr. Miner. Petrol., 1980, v. 75, № 4, p. 315—325.

Simpson E.S. Ilmenite, Woodstock, N.W. Div., and Wannamal, S.W. Div // Contr. Miner. Western Australia, 1929, v. 4, p. 103—104.

Snetsinger K.G. Manganoan ilmenite from a Sierran adamellite // Amer. Miner., 1969, v. 54, № 4, p. 431—435.

Sobolev N.V., Yefimova E.S., Channer D.M.D., Anderson P.F.N., Barron K.M. Unusual upper mantle beneath Guaniamo, Guyana shield, Venezuela: evidence from diamond inclusions // Geology, 1998, v. 26, № 11, p. 971—974.

Sobolev N.V., Yefimova E.S., Koptil V.I. Mineral inclusions in diamonds in the Northeast of the Yakutian diamondiferous province / Eds. J.J. Gurney, J.L. Gurney, M.D. Pascoe, S.H. Richardson // Proc. VIIth Inter. kimb. conf. V. 2. Red Roof Design, Cape Town, 1999, p. 816—822.

Taylor S.R., McLennan S.M. The continental crust: its composition and evolution. Oxford, Blackwell, 1985, 312 p.

Tompkins L.A., Haggerty S.E. Groundmass oxide minerals in the Koidu kimberlite dikes, Sierra Leone, West Africa // Contr. Miner. Petrol., 1985, v. 91, № 3, p. 245—263.

Vincent E.A., Phillips R. Iron-titanium oxide minerals in layered gabbros of the Skaergaard intrusion, East Greenland // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1954, v. 6, № 1, p. 1—34.

Wyatt B.A. Manganoan ilmenite from the Premier kimberlite // *Kimberlite Symposium II, Extended Abstracts*, Cambridge, 1979, p. 279—284.

Zhou J., Griffin W.L., Jaques A.L., Ryan C.G., Win T.T. Geochemistry of diamond indicator minerals from China / Eds. H.O.A. Meyer, O.H. Leonardos // *Diamonds: characterization, genesis, exploration. Proc. Fifth Inter. kimb. conf., CPRM Special Publication 1B/94*, 1994, p. 285—301.

*Поступила в редакцию
8 августа 2008 г.*