

## ОБРАЗОВАНИЕ БАДДЕЛЕИТА ПРИ ДЕСИЛИКАЦИИ ЦИРКОНА В РОДИНГИТИЗИРОВАННЫХ ВЫСОКОБАРИЧЕСКИХ ГРАНАТИТАХ МАССИВА МИНДЯК НА ЮЖНОМ УРАЛЕ

© 2013 г. Д. В. Кузнецов, А. Мукатова

Бадделеит, природный диоксид циркония  $ZrO_2$ , является типичным минералом апатит-форстеритовых пород и магнетитовых руд, карбонатитов и доломит-флогопитовых пород. Бадделеит также обнаружен в кимберлитах, щелочных сиенитах, породах расслоенных мафических интрузивов, диабазовых дайках, габбровых силах, анортозитах и пр. [2, 6, 10, 16, 19, 20, 22, 25, 28 и др.]. Особый интерес представляет в связи с возможностью использования для прецизионного U-Pb датирования основных, ультраосновных и щелочных интрузивных пород, где бадделеит может кристаллизоваться раньше циркона или вместо него [2]. В литературе отмечаются и более редкие случаи, когда бадделеит образуется за счет циркона при его десиликации. Примеры такого генезиса бадделеита описаны в кимберлитах [18] и сиенитах [4]. Перспективность этого минерала как геохронометра определяется также особенностями его кристаллической структуры (моноклинный, очень высокая температура кристаллизации) и химического состава, т.к. он содержит обычно много урана при полном отсутствии нерадиоактивного свинца. Высокие содержания гафния в бадделеите позволяют также использовать его для определения Lu-Hf изотопной систематики изучаемых объектов [13].

На Урале бадделеит был впервые установлен А.Р. Нестеровым и А.И. Белковским в 1989 г. в магнетит-титанклиногумит-клинохлоровых метасоматитах, залегающих среди антигритовых серпентинитов Уфалейского массива [9]. Впоследствии он был найден этими же авторами в виде вростков в перовските из Кусинских копей [9]. Бадделеит также отмечался А.А. Антоновым в родингитах Баженовского месторождения асбеста, в виде вростков в кристаллах везувиана [1]. В.В. Мурзин и Д.А. Варламов обнаружили включения бадделеита в кристаллах циркона из родингитов Карабашского массива [8]. В 2010 г. бадделеит был описан Е.В. Пушкарёвым с соавторами [12] в родингитизированных высокобарических породах Миндякского массива. Авторами было высказано предположение об образовании бадделеита в процессе десиликации циркона, но доказательств этого обнаружено не было. В данной статье содержатся результаты исследований, доказывающих метасоматическое образование бадделеита в результате десили-

кации циркона при родингитизации высокобарических гранатитов массива Миндяк на Южном Урале. Это позволяет использовать данный бадделеит для определения возраста выведения высокобарических пород на верхние горизонты земной коры, на уровень, где возможны проявления процессов родингитизации.

Ультрамафитовый массив Миндяк относится к лерцолитовому типу и расположен в меланжевой зоне Главного уральского разлома (ГУР), в 40 км к северо-востоку от Белорецка. Ультраосновные породы представлены в основном шпинелевыми и плагиоклазовыми лерцолитами с небольшим количеством гарцбургитов и дунитов, а также полосчатым верлит-клинопироксенит-габбровым краевым комплексом [14]. Разнообразные по составу высокобарические ультрамафиты и базиты залегают в виде блоков разного размера в родингитизированных брекчиях на границе между лерцолитами и краевым клинопироксенит-габбровым комплексом в районе горы Атутэ на северо-востоке массива. Геологическое положение и состав этих пород подробно описаны ранее [11, 12, 14, 26, 27] и здесь не рассматриваются.

Гранатиты, тесно связанные с гранатовыми пироксенитами, также как и остальные типы высокобарических пород, образуют блоки, размером до 1 м в родингитовых брекчиях. Породы имеют буровато-красный цвет из-за обилия граната, содержание которого составляет 75–80%. Структура пород средне-, крупнозернистая. Размер зерен граната варьирует от 3–4 мм до 10 мм. Помимо граната в породах постоянно присутствуют амфибол, клинопироксен, рутил, апатит. Характерной особенностью гранатитов является высокое содержание циркона, который образует короткопризматические, округлые зерна светло-коричневого цвета средней крупностью 200–500 мкм. Циркон отмечается как в межзерновом пространстве, так и в виде включений в гранате, что может свидетельствовать о его высокобарическом происхождении. Амфибол вместе с рутилом и апатитом иногда образует в гранатитах и гранатовых пироксенитах участки и гнезда пегматоидного облика, в которых размеры индивидов амфибола и рутила достигают 10 см. Цвет граната варьирует от красноватобурого до светло-сиреневого. По составу он соответствует кальциевому альмандин-пиропу, анало-

гичному гранату из гранатовых пироксенитов, с долей пиропового компонента 37–45 мол. %, а Са-компонента – 31–36 мол. %.

По периферии блоки гранатитов замещаются родингитами светлого зеленовато-серого цвета. Мощность родингитовых оторочек 3–4 см, иногда более (рис. 1). При этом создается впечатление, что сохраняется даже первичная крупнозернистая структура породы, хотя структура минерального агрегата родингитов тонко- и мелкозернистая. Первичные минералы гранатитов замещаются клиноцоизитом, хлоритом, серпентином, везувианом, гранатами гроссуляр-андрадит-шорломитового состава и другими минералами, что хорошо подтверждается рентгенофазовым и термическим анализами [12]. Бадделеит встречается исключительно в родингитовых зонах, в неизмененных породах обнаружить его не удалось.

Исследования, проведенные нами, показали, что бадделеит образует пластинчатые кристаллы, достигающие размера по длинной оси 100–300 мкм, но по толщине не превышающие 10–15 мкм. Чаще всего толщина пластинок составляет всего 3–5 мкм. Макроскопически пластинки бадделеита имеют светло-серый цвет, а в агрегатах становятся стально-серыми или желтовато-серыми. Пластинки бадделеита часто собраны в пучки, шестоватые или радиально-лучистые агрегаты с общим центром роста (рис. 2а, б). Иногда бадделеит образует сложные пакеты пластинчатых кристаллов, причудливым образом изогнутые и напоминающие по структуре качан капусты (рис. 2в), либо формирующие довольно хаотичные срастания (рис. 2г). Промежутки между пластинчатыми кристаллами бадделеита заполнены криптокристаллическим агрегатом хлорита и серпентина. Размеры и морфология зерен, сложенных такими агрегатами бадделеита (рис. 2д), соответствуют округлым или короткопризматическим кристаллам циркона из гранатитов. Можно с уверенностью утверждать, что это полные бадделеит-силикатные псевдоморфозы по циркону.

Детальное изучение позволило установить редкие зерна циркона, в которых реакция замещения бадделеитом и силикатами не прошла до конца. В таких случаях наглядно видно как пластинки бадделеита врастают с края в кристалл циркона, постепенно замещая его полностью (рис. 2е). Вокруг таких пластинок бадделеита в цирконе формируются тонкие вроски силикатных минералов. Эти данные надежно подтверждает позднее метасоматическое образование бадделеита по циркону.

Исследованный бадделеит и циркон, по которому он образуется, характеризуются относительным постоянством составов и низким уровнем элементов-примесей (табл. 1). Так, содержание гафния в цирконе несколько ниже, чем в бадделеите составляет,  $\text{HfO}_2 = 1.09\text{--}1.34$  и  $1.63\text{--}2.45$  мас. % со-



Рис. 1. Образец Мк-214 гранатита Миндякского массива с родингитовой каймой, содержащей бадделеит.

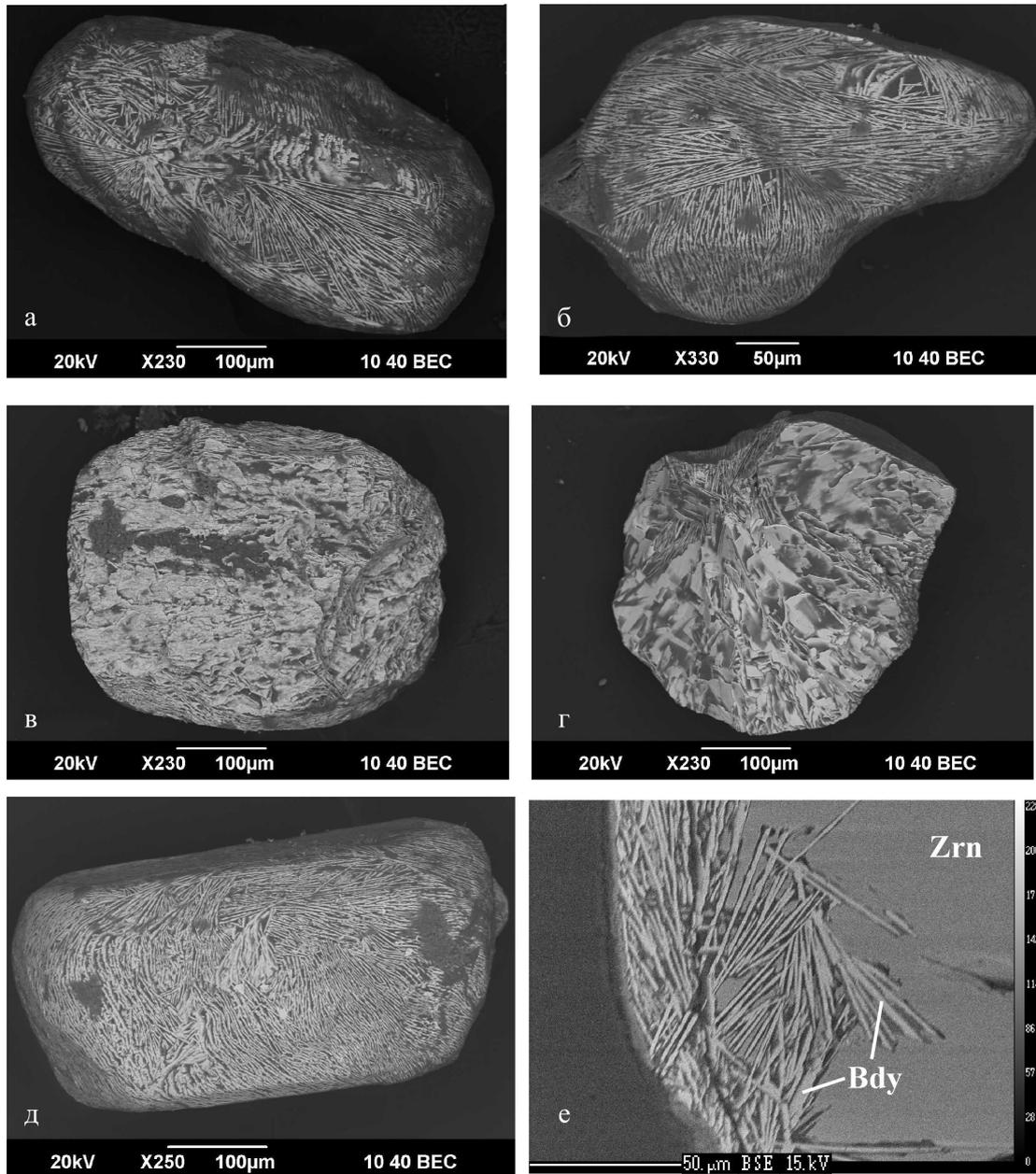
ответственно. Примесь железа (в виде  $\text{FeO}$ ) в цирконе низкая и не превышает 0.1%, а в бадделеите иногда достигает 1%. В бадделеите дополнительно отмечаются примеси Si ( $\text{SiO}_2$  до 1.1%), Ca ( $\text{CaO}$  до 0.27%), Ti ( $\text{TiO}_2$  до 0.25%) и Al ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 0.44%). Отношение Zr/Hf в цирконе 44–46, а в бадделеите варьирует от 34 до 54. Состав силикатных минералов, заполняющих пространство между пластинками бадделеита, представленными хлоритом и серпентином, отражен в табл. 2. Там же приведены два анализа гидрограната, обрастающего реликтовое зерно циркона из родингитовой зоны.

Отличительной особенностью бадделеита из родингитов Миндякского массива являются низкие содержания  $\text{TiO}_2$ , в большинстве анализов только его следы, и повышенные содержания  $\text{FeO}$ . Этим он существенно отличается от бадделеита из анортозитов Phalaborwa (Южная Африка) [20] и Laouni (Алжир) [21], трахитов Среднего Тимана [7], перидотитовых включений в кимберлитах Boshof Road [16] и бадделеита из кимберлитов Mothae, Monastery [23], содержания  $\text{TiO}_2$  в которых 1–6%.

Таблица 1. Представительные анализы (мас. %) бадделеита и циркона из кайм родингитизации вокруг фрагментов гранатовых пироксенитов

	1	2	3	4	5	6	7	8
ZrO <sub>2</sub>	97.52	96.35	95.9	96.2	96.37	66.28	66.02	65.79
HfO <sub>2</sub>	2.03	1.75	1.9	1.78	1.82	1.34	1.3	1.3
FeO*	0.54	1.14	0.56	0.82	1.15	0.08	0.01	0.02
SiO <sub>2</sub>	0.19	0.36	1.08	1.05	0.52	32.71	32.79	32.87
CaO	0.12	0.23	0.11	0.12	0.27	0.01	0	0.01
TiO <sub>2</sub>	0.01	0.21	0	0.03	0.13	0.01	0	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0.02	0.44	0.05	0	0.02	0.01	0.01
Сумма	100.4	100.1	100	100.1	100.3	100.5	100.1	100
Zr/Hf**	41.97	48.10	44.09	47.21	46.26	43.21	44.37	44.21

Примечание. 1–5 – бадделеит; 6–8 – циркон. FeO\* – все железо в виде FeO. Zr/Hf\*\* – отношение мас. % элементов. Анализы выполнены на рентгеновском микроанализаторе Cameca SX-100 в ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН (Екатеринбург), аналитик Д.А.Замятин, руководитель С.Л. Вотяков.



**Рис. 2.** Морфология и детали строения агрегатов бадделеита из апогранитовых родингитов Миндякского массива.

а, б, д – шестоватые, радиально-лучистые агрегаты бадделеита; в – агрегат пластинчатых кристаллов бадделеита “капустовидной” формы; г – агрегат хаотично ориентированных кристаллов бадделеита. Изображения а–д выполнены в обратно рассеянных электронах (сканирующий микроскоп JSM- 6390LV фирмы Jeol, оператор С.П. Главатских); е – вроски бадделеита в цирконе, изображение в обратно рассеянных электронах (микроанализатор Cameca SX-100, оператор Д.А. Замятин). Bdy – бадделеит, Zrn – циркон.

Наиболее близкими по составу являются бадделеиты из перидотитов массива Луккулайсваара, северная Карелия [15], габброноритов Еланьского массива [10] и из графит-шпинелевых глиммеритов южной Индии [24], отношение  $Zr/Hf$  в которых также варьирует от 35 до 53.

В результате проведенных исследований получены убедительные доказательства метасоматического образования бадделеита по циркону в ре-

зультате его десиликации в процессе родингитизации высокобарических гранатовых пироксенитов и гранатитов Миндякского массива на Южном Урале. Родингитовый бадделеит характеризуется низким уровнем элементов примесей, в сравнении с бадделеитами магматического происхождения из основных, щелочных пород и кимберлитов.

Планируемое нами **U-Pb датирование бадделеита** позволит установить возраст выведения высоко-

**Таблица 2.** Представительные анализы (мас. %) включений в агрегатах бадделеита и сростаний с цирконом

	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	42.3	42.71	41.68	31.23	27.79	35	33.5	35.2
TiO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0.04	0	0.21	1.04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.97	2.06	2.73	16.73	23.51	14.63	18.93	10.38
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0.03	0.02	0.01	0.02	0.03
FeO*	1.27	2.08	2.08	12.43	7.35	7.87	4.04	12.25
MnO	0.08	0	0.1	0.12	0.06	0.04	0.3	0.17
MgO	41.41	38.97	38.87	24.34	26.62	28.16	0.21	5.04
CaO	0.01	0.02	0.01	0.21	0.02	0.13	36.7	30.21
Na <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0.03	0.01	0.01	0.01
K <sub>2</sub> O	0.01	0.01	0	0.01	0	0.01	0	0
ZrO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
Сумма	86.04	85.86	85.46	85.1	85.43	85.87	93.94	94.34
Fe/(Fe+Mg)**	0.02	0.03	0.03	0.22	0.13	0.13	0.91	0.57

Примечание. 1–3 – серпентин; 4–6 – хлорит; 7–8 – гидрогранат из сростка с цирконом, по которому развивается бадделеит. FeO\* – все железо в виде FeO. Fe/(Fe + Mg) – отношение мас. % элементов. Анализы выполнены на рентгеновском микроанализаторе Cameca SX-100 в ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН (Екатеринбург), аналитик Д.А. Замятин, руководитель С.Л. Вотяков.

барических пород в верхние горизонты земной коры, на уровень, когда стало возможно проявление метасоматических реакций родингитизации.

Авторы признательны научному руководителю работы Е.В. Пушкареву, предоставившему материал для исследований и сотрудникам ЦКП “Геоаналитик” лаборатории ФХМИ ИГГ УрО РАН Д.А. Замятину и С.П. Главатских за профессионально выполненные аналитические исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 13-05-00597, 13-05-96031, 12-05-00112-а, программ УрО РАН № 12-С-5-1004, Президиума РАН № 12-П-5-1020 и 12-П-5-1024.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антонов А.А. Минералогия родингитов Баженовского гипербазитового массива. СПб.: Наука, 2003. 128 с.
2. Баянова Т.Б. Бадделеит-перспективный геохронометр щелочного и базитового агматизма // Петрология. 2006. Т. 14. № 2. С. 203–216.
3. Блюменталь У. Б. Химия циркония. Под редакцией Комиссаровой Л. Н. и Спицына В.И. М.: Изд-во ИЛ, 1963. 345 с.
4. Возняк Д.К., Черныш Д.С., Мельников В.С., Остапенко С.С. Бадделеит Азовского Zr-REE месторождения (Украинский щит) // XXIX Междунар. конф. “Рудный потенциал щелочного, кимберлитового и карбонатитового магматизма”. Школа “Щелочной магматизм Земли”. Судак-Москва, 14–22 сентября 2012. С. 32–34.
5. Денисова Е.А. Внутренняя структура Миндякского ультраосновного массива (Южный Урал) // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274, № 2. С. 382–387.
6. Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н. Минералы Ковдора. Апатиты: Кольский НЦ РАН, 1997. 116 с.
7. Мальков Б. А., Филлипов В. Н., Швецова И. В. Тиманит – уникальная высокотитанистая ультракалевая разновидность трахита: Средний Тиман, поздний палеозой // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. 2006. № 2. С. 13–21.
8. Мурзин В.В., Варламов Д.А. Минеральный состав и стадийность формирования золотоносных родингитов Карабашского массива на Ю.Урале // Ежегодник-2009. Тр. Ин-та геол. им. акад. А.Н. Заварицкого. Вып. 157. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2010. С. 229–233.
9. Нестеров А.Р., Белковский А.И. Минералогия уральского бадделеита // Мат-лы Уральской летней минералогической школы-96. Екатеринбург: УГГА, 1996. С. 186.
10. Плаксенко Н.А. Акцессорные минералы дифференцированных никеленосных интрузий Воронежского кристаллического массива. Воронеж: ВГУ, 1981. 228 с.
11. Пушкарев Е.В., Гуляева Т.Я. Высокобарические гранатовые гипербазиты Миндякского массива на Южном Урале // Ежегодник-1994. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 1995. С. 82–86.
12. Пушкарев Е.В., Рязанцев А.В., Третьяков А.А. и др. Гранатовые ультрамафиты и мафиты в зоне Главного уральского разлома на Южном Урале: петрология, возраст и проблема образования // Литосфера. 2010. № 5. С. 102–133.
13. Родионов Н.В., Беляцкий Б.В., Капитонов И.Н. и др. Геохимические особенности и возраст бадделеита из карбонатитов протерозойского щелочно-ультраосновного массива Тикшеозеро (Северная Карелия, Россия) // XXIX Международная конференция “Рудный потенциал щелочного, кимберлитового и карбонатитового магматизма”. Школа “Щелочной магматизм Земли”. Судак-Москва, 14–22 сентября 2012. С. 82–84.
14. Савельев А.А., Бибикина Е.В., Савельева Г.Н. и др. Гранатовые пироксениты массива Миндяк на Южном Урале: обстановка и возраст формирования // Бюлл. МОИП. Отд. геол. 2001. Т. 76. Вып. 1. С. 22–29.
15. Barkov A.Yu., Pakhomovskii Ya.A., Men'shikov Yu.P. Baddeleyite; new occurrences from two mafic-ultramafic layered intrusions, Russia // Mineralogical Magazine. 1995. V. 59. P. 349–355.
16. Davidson A., van Breemen O. Baddeleyite-zircon relationships in coronitic metagabbro, Grenville Province,

- Ontario: implication for geochronology // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1988. V. 100. P. 291–299.
17. Dawson J.B., Hill P.G., Kinny P.D. Mineral chemistry of a zircon-bearing, composite, veined and metasomatised upper-mantle peridotite xenolith from imberlite // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2001. V. 140. P. 720–733.
  18. Corfu F., Hanchar J.M., Hoskin P.W.O., Kinny P.D. Atlas of Zircon textures // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry.* 2003. V. 53. P. 469–500.
  19. Heaman L.M., LeCheminant A.N. Paragenesis and U-Pb systematics of baddeleyite (ZrO) // *Chemical Geology.* 1993. V. 110. P. 95–126.
  20. Hiemstra S.A. Baddeleyite from Phalaborwa, Eastern Transvaal // *Amer. Mineral.* 1955. V. 40. P. 275–282.
  21. Lorand J.P., Cottin J.Y. A new natural occurrence of zirconolite (CaZrTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) and baddeleyite (ZrO<sub>2</sub>) in basic cumulates: the Laouni layered intrusion (Southern Hoggar, Algeria) // *Mineral. Mag.* 1987. V. 51. P. 671–677.
  22. Page Z.F., Bin Fu, Noriko T. Kita et al. Zircons from kimberlite: New insights from oxygen isotopes, trace elements, and Ti in zircon thermometry // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 2007. V. 71. P. 3887–3903.
  23. Raber E., Haggerty S.E. In *Kimberlites, Diatremes, and Diamonds: Their Geology, Petrology, and Geochemistry* (Boyd, F. R., and Meyer, H. O. A., eds.) // *Proceedings of the 2rid International Kimberlite Conference*, 1. American Geophysical Union, Washington, D.C. 1979. P. 229–40.
  24. Rajesh V.J., Yokoyama K., Santosh M. et al. Zirconolite and Baddeleyite in an Ultramafic Suite from Southern India: Early Ordovician Carbonatite-Type Melts Associated with Extensional Collapse of the Gondwana Crust // *Journal of Geology.* 2006. V. 114, no. 2, P. 171–188.
  25. Scoates J., Chamberlain K. Baddeleyite (ZrO<sub>2</sub>) and zircon (ZrSiO<sub>4</sub>) from anorthositic rocks of the Laramie anorthosite complex, Wyoming: petrologic consequences and U-Pb ages // *Amer. Mineral.* 1995. V. 80. P. 1317–1327.
  26. Scarrow J.H., Savelieva G.N., Glodny J. et al. The Mindyak Paleozoic lherzolite ophiolite, Southern Urals: geochemistry and geochronology // *Ophioliti.* 1999. V. 24, № 2. P. 241–248.
  27. Scarrow J.H., Spadea P., Cortesogno L. et al. Geochemistry of garnet metagabbros from the Mindyak ophiolite massif, Southern Urals // *Ophioliti.* 2000. V 25, № 2. P. 103–115.
  28. Widenfalk L., Gorbatshev R. A note on a new occurrence of baddeleyite in larvikite from Larvik, Norway // *Contrib. Mineral. Norway.* 1971. V. 51, № 43. P. 193–194.