

Zr-Th-U MINERALS IN HIGH-MG DIORITE OF THE CHELYABINSK MASSIF (SOUTH URALS) – EVIDENCE FOR CRUST–MANTLE INTERACTION**T.A. Osipova**✉, **G.A. Kallistov**®, **D.A. Zamyatin**, **V.A. Bulatov**

Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 15 Academician Vonsovsky St, Ekaterinburg 620016, Russia

ABSTRACT. Zr-Th-U minerals, namely baddeleyite, zircon and U-Th-oxide, were found in high-Mg diorite from the Late Devonian – Early Carboniferous synplutonic dyke in granodiorites of the Chelyabinsk massif, South Urals. Micron-sized minerals were investigated by electron microscopy and cathodoluminescence spectroscopy. Their chemical compositions were determined by electron probe microanalysis that was optimized to ensure more precise measurements of the composition of minerals. Baddeleyite grains are found as inclusions in amphibole crystals and reside in intergranular areas. The former retain their composition and show no traces of corrosion or substitution. In the intergranular areas, baddeleyite grains were replaced by polycrystalline zircon due to the reaction with an acid melt, and the U-Th-oxide precipitated inside baddeleyite simultaneously, which suggests the restite origin of baddeleyite. The main features of the baddeleyite composition are extremely high concentrations of ThO₂ and UO₂ (to 0.03 wt. % and 1.0 wt. %, respectively), which may be due to the metasomatic interaction between the mantle peridotite and the crustal or carbonatite fluid or melt.

KEYWORDS: high-Mg diorite; baddeleyite; uranotorianite; zircon; petrogenesis; crust–mantle interaction; South Urals; cathodoluminescence; electron probe microanalysis

FUNDING: The study was carried out under the state assignment of the Institute of Geology and Geochemistry UB RAS (project AAAA-A18-118052590029-6 and AAAA-A19-119071090011-6).

RESEARCH ARTICLE

Correspondence: Tatiana A. Osipova, osipova@igg.uran.ru

Received: July 6, 2020

Revised: August 10, 2020

Accepted: August 12, 2020

FOR CITATION: Osipova T.A., Kallistov G.A., Zamyatin D.A., Bulatov V.A., 2021. Zr-Th-U minerals in high-Mg diorite of the Chelyabinsk massif (South Urals) – evidence for crust–mantle interaction. *Geodynamics & Tectonophysics* 12 (2), 350–364. doi:10.5800/GT-2021-12-2-0528

Zr-Th-U МИНЕРАЛЫ В ВЫСОКОМАГНЕЗИАЛЬНОМ ДИОРИТЕ ЧЕЛЯБИНСКОГО МАССИВА (ЮЖНЫЙ УРАЛ) – ИНДИКАТОРЫ МАНТИЙНО-КОРОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Т.А. Осипова, Г.А. Каллистов, Д.А. Замятин, В.А. Булатов

Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620016 Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, 15, Россия

АННОТАЦИЯ. В высокомагнезиальном диорите, слагающем синплутоническую дайку позднедевонско-раннекаменноугольного возраста в гранодиоритах Челябинского гранитоидного массива на Южном Урале, выявлена ассоциация Zr-Th-U минералов, представленная бадделейтом, ураноторианитом и цирконом. Минералы микронного размера исследовались методом электронной микроскопии и катодолюминесценции, а химический состав определялся методом электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА), который был оптимизирован для измерения состава минералов с высокой локальностью. Бадделейт присутствует в виде включений субидiomорфных кристаллов в амфиболе и в межзерновом пространстве. Заключенный в амфиболе бадделейт сохраняет свой состав и не подвергается коррозии или замещению. В межзерновом пространстве в результате реакции с кремнекислым расплавом бадделейт замещается полизернистым цирконом с одновременным образованием ураноторианита, что позволяет предположить реститовую природу бадделейта. Главная особенность его состава – экстремально высокие концентрации ThO_2 (до 0.3 мас. %) и UO_2 (до 1 мас. %) – может быть связана с метасоматозом мантийного перидотита с участием корового или карбонатитового расплава/флюида.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: высокомагнезиальный диорит; бадделейт; ураноторианит; циркон; петрогенезис; мантийно-коровое взаимодействие; Южный Урал; катодолюминесценция; электронно-зондовый микроанализ

ФИНАНСИРОВАНИЕ: Работа выполнена в рамках государственного задания ИГГ УрО РАН (№ гос. рег. тем АААА-А18-118052590029-6 и АААА-А19-119071090011-6).

1. ВВЕДЕНИЕ

Акцессорный бадделейт (ZrO_2) широко распространен в различных по составу магматических породах, недонасыщенных кремнеземом: базитах и ультрабазитах земного происхождения, лунных образцах, метеоритах, кимберлитах, карбонатитах, щелочных сиенитах, лампрофирах, в которых является преобладающим циркониевым минералом [Heaman, LeCheminant, 1993, и ссылки в данной работе; Mackie et al., 2009; Meng, Zhang, 2009; Jiang, Hsu, 2012; Rajesh et al., 2006; Wall et al., 2018; Bao et al., 2020; и др.]. В породах основного состава кристаллы бадделейта обычно формируются на последних стадиях кристаллизации магмы из обогащенных несовместимыми элементами наиболее фракционированных порций расплава. В ультрабазитах бадделейт также ассоциирует с поздними минералами, а его образование, как и циркона, связывают либо с проявлениями мантийного метасоматоза, либо с процессами выплавления базальтового расплава из вещества верхней мантии [Heaman, LeCheminant, 1993; Lumpkin, 1999; Klemme, Meyer, 2003; Zaccarini et al., 2004; Rajesh, Arai, 2006; Anfilogov et al., 2018; и др.]. В кимберлитах и карбонатитах бадделейт может кристаллизоваться как раннемагматическая фаза в мантийных условиях [Scharer et al., 2011]. Несмотря на очень широкое в настоящее время использование бадделейта как минерала-геохронометра, сведения о его геохимическом составе в разных типах пород значительно беднее, чем таковые о цирконе, что связано большей частью с малыми

размерами его зерен (первые микроны) и, соответственно, трудностями его обнаружения и аналитических исследований [Heaman, LeCheminant, 1993; Drogo-buzhskaya et al., 2019]. Тем не менее даже только наиболее широко представленные в литературе данные о концентрации U, Th и Th/U-отношении показывают вариации их величин в бадделейте из различных по составу и генезису пород. Торианит – ураноторианит ($(\text{Th,U})\text{O}_2$) – более редкий минерал интрузивных пород, присутствующий в гранитных пегматитах, щелочных гранитах, карбонатитах, щелочно-ультраосновных массивах, ультрамафит-мафитовых интрузивах [Robinson, Sabina, 1955; Ivanyuk et al., 2002; Zaccarini et al., 2004; Kogarko et al., 2013; Popova et al., 2013; Yurichev et al., 2016; Bhushan, Somani, 2019; и др.].

В настоящем сообщении приводятся сведения о Zr-Th-U минералах в высокомагнезиальном диорите из Челябинского гранитоидного массива – породе среднего основного состава с очень высокой магнезиальностью ($\text{Mg\#}$ более 0.7), определяющей наличие оливина в нормативном составе, но содержащей модальный кварц. По своему химическому и минеральному составу порода близка санукитам и их интрузивным аналогам, образование которых связывают с различными механизмами мантийно-корового взаимодействия [Martin et al., 2005; и др.].

Ассоциация Zr-Th-U минералов представлена цирконом, бадделейтом и ураноторианитом. Циркон образован в субсолидусных условиях на позднемагматическом

этапе [Osipova et al., 2019]. Бадделейт, экстремально обогащенный ураном и торием, присутствует в виде включений в амфиболе и в межзерновом пространстве на границе амфибола и плагиоклаза. В последнем случае бадделейт по периферии замещается цирконом и содержит включения ураноторианита. Установлено [Heaman, LeCheminant, 1993; Amelin et al., 1999], что формирование «вторичного» циркона по бадделейту в результате реакции последнего с кремнекислым расплавом или флюидом происходит в ходе более позднего термального события, а поведение U и Th в таком «реакционном» цирконе является его «диагностической характеристикой».

Установление различных Zr-Th-U минералов, последовательности и условий их образования и преобразования в высокомагнезиальном диорите дает дополнительную информацию о природе источника и процессе формирования этой необычной по составу породы.

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Все аналитические исследования выполнены в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» (г. Екатеринбург).

Изображения в обратнорассеянных электронах (BSE), катодолюминесцентные (CL) спектры, изображения и гиперкарты в диапазоне 200–800 нм получены на сканирующем электронном микроскопе (SEM) Jeol JSM6390LV. Регистрация сигнала CL осуществлялась с использованием детектора Horiba H-CLUE iHR500 при ускоряющем напряжении 10 кВ с использованием дифракционной решетки 150 шт/мм.

Анализ состава минералов выполнен на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX100, оснащенном пятью волновыми спектрометрами с использованием кристаллов-анализаторов TAP, LIF, LLIF, PET, LPET. Измерения выполнены при ускоряющем напряжении 10 кВ и токе зонда от 10 до 150 нА; низкий ток применялся для определения основного и примесного состава, а высокий – для определения U, Th, Pb, использованных для химического датирования. Для калибровки элементов применялся однородный циркон кимберлитов M1 (для элементов Zr, Si) [Votyakov et al., 2011] и стандарты от P&H Developments [Standards..., 2020]: диопсид (Mg, Ca), фторапатит (P), Al_2O_3 (Al), FeS_2 (S), Hf, Fe, алюмосиликатные стекла, легированные P3Э (Ce, Y, Dy, Yb), Th-стекло (Th), U-стекло (U), пироморфит (Pb).

Достигнутые пределы обнаружения U, Th, Pb составили 430, 260, 180 г/т; аналитическая ошибка измерений элементов варьируется в пределах 0.036–0.513, 0.021–1.514, 0.015–0.103 мас. % соответственно, в зависимости от содержаний примесей в цирконе, бадделейте и оксидах урана и тория. По остальным примесным элементам пределы обнаружения составили 420 г/т (Zr), 220 г/т (Y), 120 г/т (Al), 100 г/т (Mg), 170 г/т (Si), 310 г/т (P), 520 г/т (Hf), 300 г/т (Yb), 530 г/т (Ce), 140 г/т (S), 150 г/т (Ca), 870 г/т (Dy) и более 7200 г/т (Fe). Коррекция матричных эффектов произведена PAP-методом в соответствии с работой [Pouchou, Pichoir, 1984].

Химическое датирование выполнено по содержаниям U, Th, Pb в предположении пренебрежимо малого содержания общего свинца [Montel et al., 1996]. Средневзвешенные значения возраста рассчитаны с построением гистограммы в Isoplot [Ludwig, 1999]. Элементное картирование по интенсивностям линий $U M_{\beta}$, $Th M_{\alpha}$, $Hf M_{\alpha}$, $Zr L_{\beta}$, $Si K_{\alpha}$ выполнено разверткой пучка электронов в растр. Углеродное напыление наносилось толщиной 20 нм с помощью напылительной установки Quorum Q150TE.

3. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ СИТУАЦИЯ, ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОМАГНЕЗИАЛЬНОГО ДИОРИТА

Челябинский гранитоидный массив является одним из крупнейших на Южном Урале полихронным многофазным интрузивом с длительной историей формирования, охватывающей период от позднедевонско-раннекаменноугольного до среднетриасового времени. Он располагается в северном замыкании южного сегмента Восточно-Уральской зоны (рис. 1, а), среди метавулканогенных и метаосадочных пород раннего и среднего палеозоя. Массив сложен гомодромным рядом пород от кварцевых диоритов до гранитов и лейкогранитов (рис. 1, б). Основные черты его строения, состава и истории формирования рассмотрены в работах [Fershtater, 2001; Kallistov, 2014].

Высокомагнезиальные диориты вскрыты каменным карьером в северной части г. Челябинска. Они слабают синплутоническую дайку мощностью до 3 м в позднедевонско-раннекаменноугольных (U-Pb-SHRIMP II возраст 361 ± 4 млн лет) гранодиоритах ранней фазы Челябинского массива [Kallistov, 2014]. Порода массивная, имеет порфировидную структуру: фенокристаллы темноцветных минералов (амфибол с флогопитом и пироксен, в настоящее время замещенные актинолитом с реликтовыми фрагментами паргасита, магнезиальной роговой обманки и хромдиопсида) погружены в основную массу, образованную резко ксеноморфными ойкокристаллами олигоклаза и альбит-олигоклаза и небольшим количеством кварца. В плагиоклазе основной массы содержатся включения мелких идиоморфных зерен амфибола, в настоящее время также представленного актинолитом. Акцессорные минералы представлены цирконом, фторапатитом, титанитом, субальмоферрихромитом (по классификации [Pavlov, 1949]), образующим включения во вкрапленниках темноцветных минералов, редкими зернами ильменита, исключительно редкими, единичными зернами бадделейта, иногда с включениями ураноторианита. Кроме перечисленных акцессориев, в высокомагнезиальном диорите присутствуют сульфиды (пирит и, реже, миллерит, халькопирит, сфалерит, галенит), отсутствующие во вмещающей дайке гранодиорите.

Важнейшей особенностью химического состава породы является очень высокая концентрация MgO (до 14.6 мас. %), что определяет высокий Mg# (0.77) и присутствие нормативного оливина. Содержание кремнезема

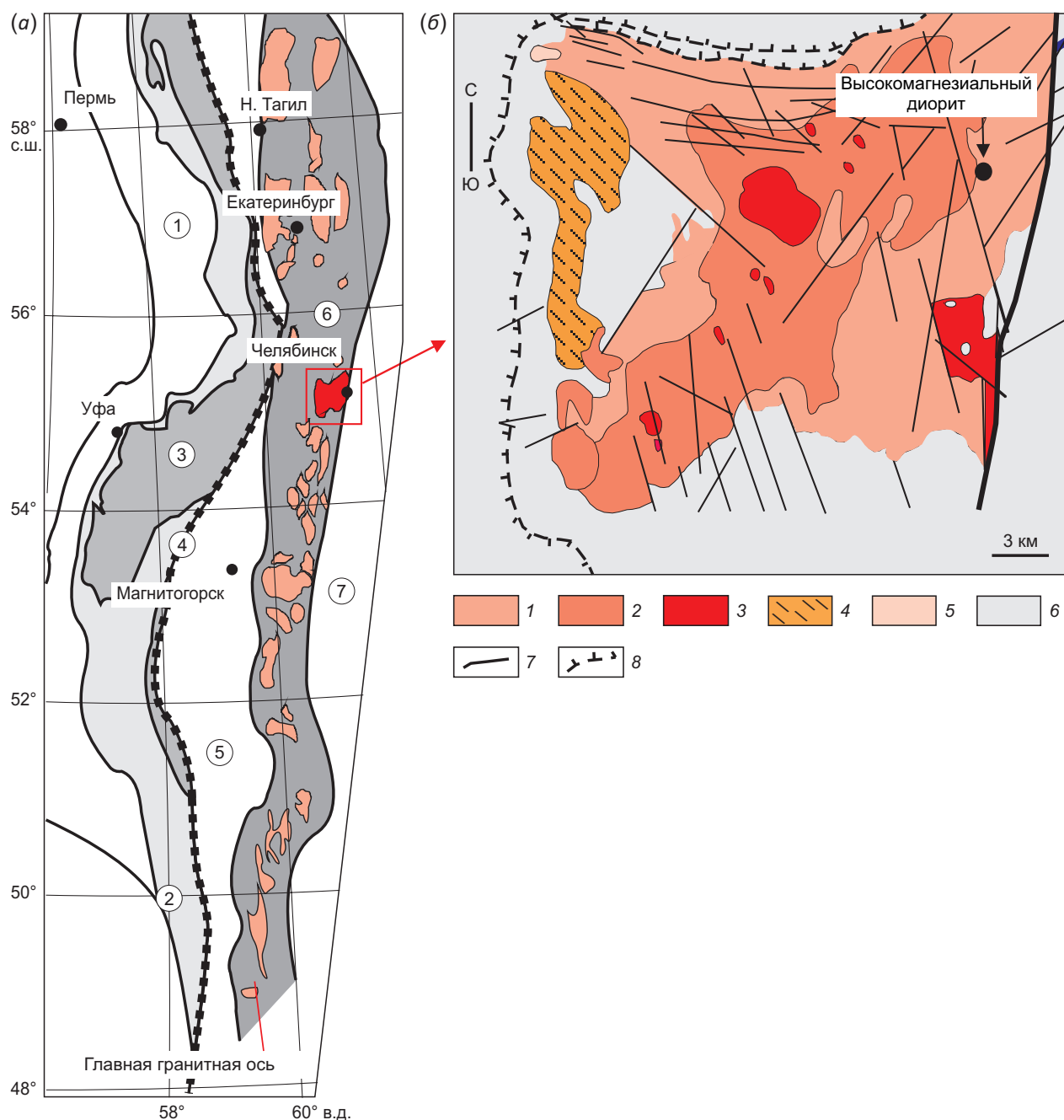


Рис. 1. Положение Челябинского гранитоидного плутона в структуре Урала (а) (по [Puchkov, 2010]) и схема геологического строения Челябинского гранитоидного плутона (б) (по данным Челябинского государственного геолого-геофизического предприятия, с дополнениями Т.А. Осиповой и Г.А. Каллистова).

На фрагменте (а) цифрами в кружках обозначены структурно-тектонические зоны Урала [Puchkov, 2010]: 1 – Предуральский прогиб, 2 – Западно-Уральская зона, 3 – Центрально-Уральская зона, 4 – Главный Уральский разлом, 5 – Тагило-Магнитогорская зона, 6 – Восточно-Уральская зона, 7 – Зауральская зона.

Условные обозначения на фрагменте (б): 1 – кварцевые диориты и гранодиориты (D_3-C_1); 2 – граниты биотитовые и лейкограниты биотит-мусковитовые (C_1); 3 – адалеллиты биотитовые (C_{1-2}); 4 – лейкограниты биотитовые (P_{1-2}); 5 – лейкограниты гранат-мусковитовые (T_2); 6 – вмещающие метавулканогенные и метаосадочные породы (Pz_{1-2}); 7 – разрывные нарушения; 8 – шарьяжи и надвиги.

Fig. 1. Chelyabinsk granitoid pluton: (а) – its position in the Urals structure (after [Puchkov, 2010]), and (б) – schematic geological map (according to the data of the Chelyabinsk State Geological and Geophysical Enterprise, with additional data provided by T.A. Osipova and G.A. Kallistov).

Fragment (а) shows tectonic zones of the Urals [Puchkov, 2010] (numbers in circles): 1 – Preuralian foredeep, 2 – West Uralian zone, 3 – Central Uralian zone, 4 – Main Uralian Fault, 5 – Tagilo-Magnitogorskian zone, 6 – East Uralian zone, 7 – Transuralian zone.

Legend of fragment (б): 1 – quartz diorite and granodiorite (D_3-C_1); 2 – biotite granite and biotite-muscovite leucogranite (C_1); 3 – biotite adamellite (C_{1-2}); 4 – biotite leucogranite (P_{1-2}); 5 – garnet-muscovite leucogranite (T_2); 6 – host metavolcanic and metasedimentary rocks (Pz_{1-2}); 7 – faults; 8 – tectonic nappes and thrusts.

варьируется в пределах 48–52 мас. %. Повышенные концентрации Cr, Co и Ni (~700, 45, 313 г/т соответственно), фракционированное распределение PЗЭ ((La/Yb)_n=14.9) при отсутствии Eu-аномалии, низкая концентрация Y, заметные отрицательные аномалии Nb и Ti [Kallistov, Osipova, 2017; Pribavkin et al., 2019] сближают рассматриваемую породу с высокомагнезиальными диоритами и их эффузивными аналогами – санукитами [Martin et al., 2005; Tatsumi, 2008; Qian, Hermann, 2010; и др.]. Их генезис предполагает участие в их источнике мантийного материала (перидотитов).

Изотопный U-Pb возраст циркона 362 ± 2 млн лет отвечает времени кристаллизации породы, а слаборадио-генный, изотопно-однородный состав Hf ($\epsilon_{\text{Hf}}(t)$) варьируется в пределах +0.6...+4.5) и данные о содержании в цирконе микроэлементов позволяют связать образование высокомагнезиального диорита Челябинского гранитоидного массива с источником смешанной природы, сформированным с участием мантийного и корового материала. Также важно подчеркнуть высокую водонасыщенность материнского расплава и низкие содержания в нем Th (~4 г/т), U (~1.3 г/т) и Zr (~85 г/т) [Osipova et al., 2019].

Более подробная петрографическая характеристика, данные о химическом составе породы и слагающих ее минералов приведены в работах [Kallistov, Osipova, 2017; Osipova et al., 2019; Pribavkin et al., 2019].

4. ZR-TH-U МИНЕРАЛЫ

Бадделеит представлен очень редкими, единичными зернами малого размера, не превышающего 5–7 мкм, обнаружение которых стало возможным лишь благодаря использованию сканирующей электронной микроскопии. Бадделеит присутствует в виде включений в крупных кристаллах амфибола и в виде «самостоятельных» выделений в межзерновом пространстве на границе амфибола и плагиоклаза. Заключенные в амфиболе зерна бадделеита субидiomорфны, гомогенны и не обнаруживают следов коррозии или замещения (рис. 2, а, б). В межзерновом пространстве бадделеит по периферии замещается цирконом и содержит включения ураноторианита (рис. 2, в, г; рис. 3). На катодолюминесцентном изображении (рис. 3, б) проявляется неоднородное пятнистое строение бадделеита и циркона, которое не фиксируется на BSE-изображениях (рис. 3, а). Размерность неоднородности циркона и бадделеита соизмерима и составляет ~1 мкм. Соответствие спектров катодолюминесценции циркону и бадделеиту позволяет предполагать их кристаллизацию в структурах I41/amd и P21/b и отсутствие полиминерального состояния и полиморфных структурных модификаций (рис. 4). Вариации яркости люминесценции в цирконе и бадделеите связаны с различной степенью кристалличности и, возможно, неоднородностью по составу.

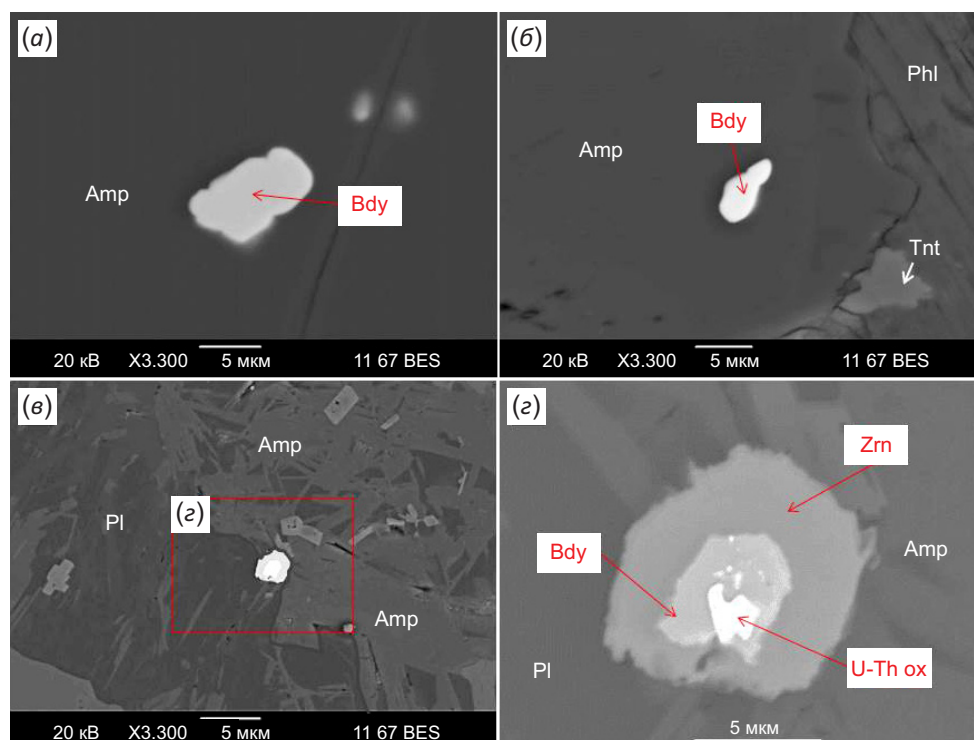


Рис. 2. BSE-изображения зерен Zr-Th-U минералов из высокомагнезиального диорита, Челябинский массив.

Обозначения: Bdy – бадделеит, Zrn – циркон, U-Th ox – ураноторианит, Amp – амфибол, Phl – флогопит, Pl – плагиоклаз (олигоклаз), Ttn – титанит. Пояснения в тексте.

Fig. 2. BSE images of Zr-Th-U minerals from high-Mg diorite, Chelyabinsk massif.

Bdy – baddeleyite, Zrn – zircon, U-Th ox – uranotorianite, Amp – amphibole, Phl – phlogopite, Pl – plagioclase (oligoclase), Ttn – titanite. Descriptions are in the text.

Представительные результаты микроанализа химического состава бадделеита, циркона, замещающего бадделеит в межзерновом пространстве, и U-Th оксида приведены в табл. 1. (10 из 73 определений). Присутствие в приведенных анализах бадделеита (табл. 1) в значимых количествах «неформульных» компонентов (SiO_2 выше 2 мас. % и примесей MgO, FeO, CaO, Al_2O_3 в меньших концентрациях, а также UO_2 и ThO_2 на уровне до 10 мас. %) связано с малым размером зерен бадделеита и эффектами вторичной флуоресценции от контактирующих с бадделеитом минерала-«хозяина» или минеральных включений. Сумма элементов в бадделеите занижена или завышена на несколько мас. %, что связано с различием объемов генерации регистрируемых аналитических линий в микроразмерном бадделеите. Ни один из анализов бадделеита нельзя считать чистым по составу, но можно рассматривать как

приближенный к реальному составу бадделеита. Так, в анализах зерен бадделеита, заключенных в амфиболе (табл. 1, ан. 1, 2), очевидно, завышены значения содержаний SiO_2 , FeO, CaO и MgO, а в бадделеите, содержащем включения ураноторианита, также завышены величины концентраций ThO_2 и UO_2 (ан. 5, 6). В целом, с учетом искажений, вносимых эффектами вторичной флуоресценции при определении состава бадделеита из высокомагнезиальных диоритов Челябинского массива, типичны низкие, не фиксируемые микрозондовым анализом концентрации FeO и MgO, первые сотые доли мас. % CaO и Al_2O_3 , первые десятые доли мас. % SiO_2 , 1.0–1.9 мас. % HfO_2 при вариациях Zr/Hf отношения 43–84; содержания ThO_2 – до 0.03 мас. %, UO_2 – 0.4–1.1 мас. %, что определяет Th/U отношение в пределах 0.03–0.06. Концентрация PbO не превышает 0.02 мас. %. Спектр катодолуминесценции диоксида

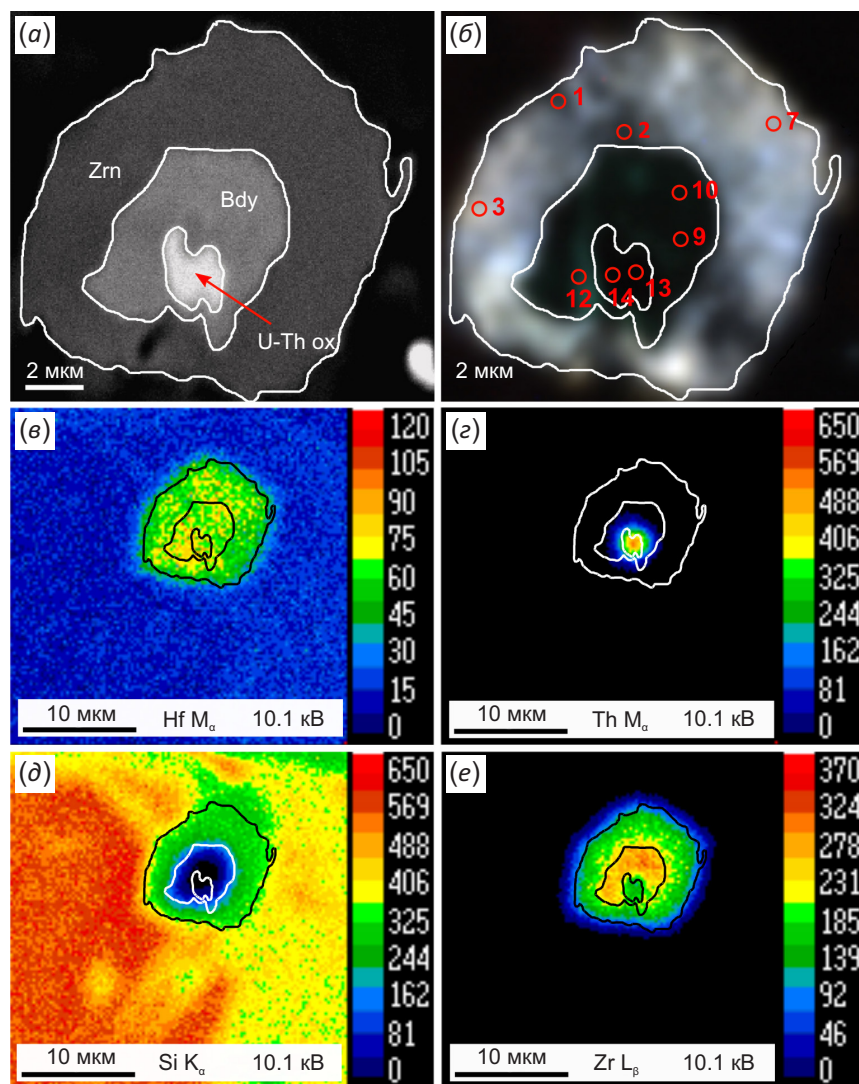


Рис. 3. BSE-изображение (a), CL-изображение (б) и карты интенсивности линий $\text{Hf } M_\alpha$ (в), $\text{Th } M_\alpha$ (г), $\text{Si } K_\alpha$ (д), $\text{Zr } L_\beta$ (е) циркона (Zrn), замещающего бадделеит (Bdy) с включением ураноторианита (U-Th ox). Красными кружками обозначены места регистрации спектров катодолуминесценции, представленные на рис. 4.

Fig. 3. BSE image (a), CL image (б), and intensity maps of $\text{Hf } M_\alpha$ (в), $\text{Th } M_\alpha$ (г), $\text{Si } K_\alpha$ (д), $\text{Zr } L_\beta$ (е) in zircon (Zrn) that replaced baddeleyite (Bdy) and uranotorianite inclusion (U-Th ox). Red circles – the cathodoluminescence spectra spots shown in Fig. 4.

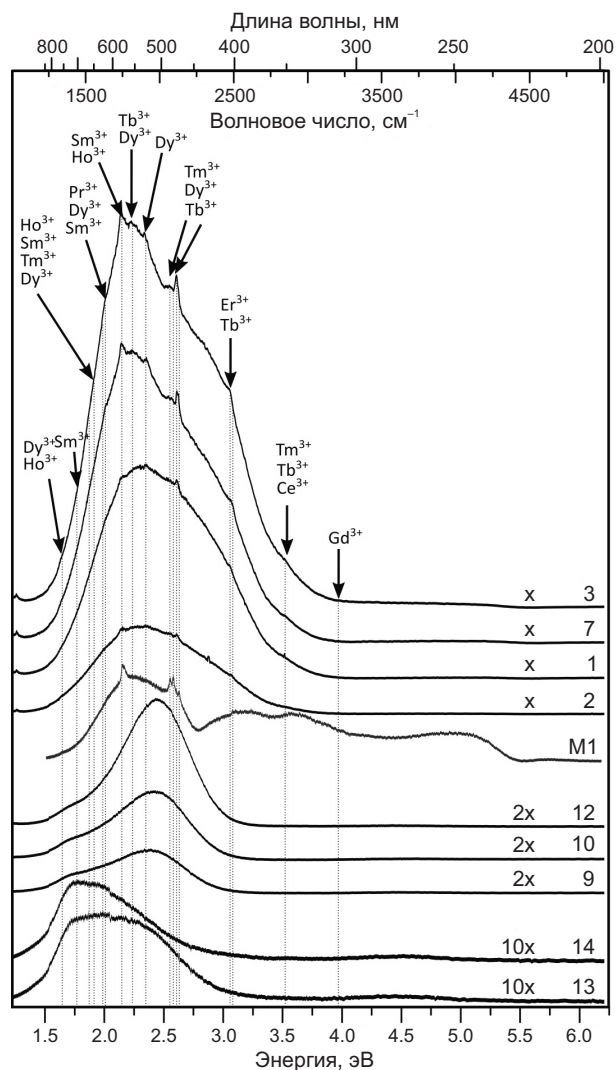


Рис. 4. Спектры катодолуминесценции циркона (3, 7, 1, 2), бадделейта (12, 10, 9) и ураноторианита (14, 13), образца сравнения циркона кимберлитов M1. Стрелки – линии свечения REE³⁺; положение точек 1–5 приведено на рис. 3.

Fig. 4. Cathodoluminescence spectra of zircon (3, 7, 1, 2), baddeleyite (12, 10, 9) and uranotorianite (14, 13), and reference kimberlite zircon M1. Arrows – REE³⁺ bands; see Fig. 3 for spots position 1–5.

циркония имеет вид (рис. 4), характерный для структуры бадделейта [Gorobets., Rogozhin, 2001; Gaft et al., 2005]: он представлен широкой интенсивной полосой с максимумом в положении 510–520 нм, связанной с образованием $n[\text{TiO}_6]$ -группировок, полосой в положении ~280 нм, вызванной присутствием дефектных группировок $[\text{ZrO}_6]^{8-}$. Кроме того, четко проявляется дополнительная нетипичная для бадделейта полоса в положении 720–730 нм, интерпретация природы которой остается открытой.

Определение состава циркона, замещающего бадделейт, сопряжено с теми же трудностями из-за его малых размеров. С учетом этого главными характеристиками такого циркона являются: близкое к таковому в бадделейте содержание HfO_2 – около 1 мас. % (табл. 1; см.

рис. 3, в), умеренные концентрации Y_2O_3 (до 0.1 мас. %), Yb_2O_3 (0.05–0.06 мас. %), ThO_2 (до 0.04 мас. %), более низкие, чем в бадделейте, содержания UO_2 (до 0.31 мас. %), величина U/Yb отношения составляет 1.7–5.7. Спектры катодолуминесценции (рис. 4) циркона типичные [Zamyatin et al., 2020]: в ультрафиолетовой области проявляется широкая полоса в положении ~250 нм. В оптическом диапазоне CL-спектр представлен узкими линиями REE³⁺ иона и несколькими широкими, хорошо проявленными на спектре в точке 3 (см. рис. 3, б; рис. 4), что было отмечено ранее в работе [Zamyatin et al., 2020]. Уширение полос и общий вид спектра позволяют предполагать, что циркон характеризуется средней степенью метамиктности с вариациями в широком диапазоне. Наиболее узкие линии люминесценции наблюдаются в участках с повышенной яркостью люминесценции.

Главной же разновидностью циркона в высокомагнезиальном диорите, по данным [Osipova et al., 2019], являются достаточно крупные (300–400 мкм) призматические кристаллы, содержащие многочисленные включения кислого плагиоклаза и кварца и тесно срастающиеся с породообразующими минералами, с которыми они кристаллизуются одновременно, – плагиоклазом и, реже, амфиболом. Такой циркон содержит около 1 мас. % HfO_2 , до 1800 г/т Y, резко обогащен U и Th, концентрации которых достигают 5000–5500 г/т соответственно при вариациях Th/U отношения от 0.6 до 1.3. Высокая концентрация U определяет и высокие величины U/Yb отношения – не ниже 5.

U-Th оксиды образуют очень мелкие, размером до 2 мкм, зерна неправильной формы с криволинейными очертаниями, обнаруженные лишь в виде включения в бадделейте, расположенном в межзерновом пространстве (см. рис. 2, г). Состав минерала отвечает ураноторианиту, промежуточному члену ряда торинит – уранинит (табл. 1, ан. 9, 10). Состав ураноторианита характеризуется следующими концентрациями U, Th и Pb – до 26 мас. %, 59 мас. %, 2.0 мас. % соответственно. Присутствие примесных элементов Zr и Hf мы связываем с влиянием состава бадделейта. Яркость катодолуминесценции в ураноторианите очень слабая, но в спектрах проявляется отчетливая широкая полоса в области 580–720 нм, характерная для многих ураносодержащих минералов. Вероятнее всего, она обусловлена образованием устойчивой группировки уранил-катиона $(\text{UO}_2)^{2+}$ [Gaft et al., 2005; Gorobets., Rogozhin, 2001; Zamyatin et al., 2017], для которой характерен полосчатый спектр в указанном диапазоне. Слабая интенсивность и уширение полосы могут быть обусловлены крайне малой концентрацией $(\text{UO}_2)^{2+}$.

Высокие концентрации U, Th и Pb в составе ураноторианита и бадделейта позволяют провести химическое датирование минералов по данным ЭЗМА. Определения выполнены с повторными измерениями в 8 аналитических точках в ураноториантите и в 11 точках в содержащем его бадделейте. Скорее всего, высокие концентрации U и Th в составе бадделейта связаны

Таблица 1. Представительные микрозондовые анализы бадделеита, замещающего его циркона и U-Th-оксида из высокомагнезиального диорита, Челябинский массив**Table 1.** Representative electron probe microanalysis of baddeleyite, "secondary" zircon and U-Th oxide from high-Mg diorite, Chelyabinsk massif

Компонент, мас. %	ПО	Номер анализа									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		Зерно, точка									
		484p2-1II8	484p2-4III3	484p2-4III7	484p2-5II31	484p2-5II1	484p2-5II6	484p2-5II3	484p2-5II12	484p2-5II22	484p2-5II24
SiO ₂	0.04	1.49	2.40	0.27	4.45	1.31	3.27	33.82	31.28	1.91	2.17
ZrO ₂	0.06	94.99	94.34	97.74	82.17	82.48	88.40	64.28	69.10	11.83	11.50
HfO ₂	0.06	1.91	1.06	1.01	0.90	0.84	0.83	1.05	0.95	0.20	0.20
Al ₂ O ₃	0.02	0.20	0.29	0.02	0.02	0.05	0.20	1.45	0.14	0.02	0.17
Y ₂ O ₃	0.05	<0.05	<0.05	н.о.	<0.05	<0.05	<0.05	0.08	0.10	н.о.	<0.05
Ce ₂ O ₃	0.06	0.11	<0.06	<0.06	0.09	н.о.	<0.06	<0.06	н.о.	0.41	0.50
Dy ₂ O ₃	0.10	н.о.	н.о.	<0.10	<0.10	<0.10	н.о.	н.о.	<0.10	н.о.	<0.10
Yb ₂ O ₃	0.04	0.08	<0.04	н.о.	<0.04	<0.04	<0.04	0.05	0.06	н.о.	0.11
MgO	0.02	0.91	1.06	0.02	<0.02	<0.02	<0.02	н.о.	<0.02	0.06	н.о.
FeO	1.16	<1.16	<1.16	<1.16	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	<1.16	<1.16	<1.16
CaO	0.02	0.93	0.90	0.18	0.05	0.05	0.12	0.08	0.09	0.07	0.12
PbO	0.02	0.02	н.о.	н.о.	0.02	0.29	0.35	н.о.	н.о.	2.04	2.02
ThO ₂	0.03	<0.03	<0.03	0.03	<0.03	5.73	8.91	0.04	0.04	54.65	59.14
UO ₂	0.05	1.10	0.61	0.48	0.70	3.58	5.19	0.08	0.31	24.57	25.96
Сумма		102.29	100.81	100.07	88.49	94.45	107.36	100.94	102.13	96.20	102.45
Th/U		0.003	0.035	0.058	0.018	1.596	1.715	0.435	0.114	2.219	2.273
Zr/Hf		43	78	84	80	86	93	54	63	53	49

Примечание. 1–6 – бадделеит; 7, 8 – циркон («кайма») замещения вокруг бадделеита, представленного в анализах 4–6); 9, 10 – ураноторианит. ПО – значения предела обнаружения; н.о. – не обнаружен.

Note. 1–6 – baddeleyite; 7, 8 – zircon (replacement "rim" around baddeleyite 4–6); 9, 10 – uranotorianite. ПО – detection limit; н.о. – no data (not found).

с включениями ураноторианита. Все определения говорят о возрасте в диапазоне от 321 до 375 млн лет со средневзвешенным значением 359 ± 6 млн лет ($СКВО = 2.4$). При этом для ураноторианита значение измеряемого возраста близко, а разброс значений меньше: 356 ± 7 млн лет ($СКВО = 0.94$). Элементные карты показывают, что Th локализуется (картирование по $U M_a$ полностью повторяет карту Th M_a) в значительных количествах именно в фазе ураноторианита, а значит, измеряемые U, Th, Pb относятся именно к ней. Th/U отношение составляет 2.2–2.3.

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Состав парагенезисов, в которых находятся разные Zr-Th-U минералы, и их морфологические особенности указывают на то, что образование различных минералов Zr-Th-U ассоциации связано с разными этапами формирования вмещающей их породы – высокомагнезиального диорита. Зерна бадделеита чаще встречаются в виде включений в крупных кристаллах темноцветных минералов – раннемагматических фаз, тогда как циркон образуется на последних этапах кристаллизации высокоомогенного базитового расплава в

субсолидусных условиях при низких (600–700 °C) температурах, когда остаточный расплав достиг насыщения по цирконю, а его состав стал кислым и резко обогащенным U и Th по сравнению с исходной магмой [Osipova et al., 2019]. В случаях же, когда бадделеит находится в межзерновом пространстве и контактирует с поздними минералами остаточного кислого расплава, происходит его замещение полизернистым цирконом. Новообразованный полизернистый циркон характеризуется более низкой концентрацией U по сравнению с бадделеитом и магматическим цирконом и Th/U отношением, превышающим таковое в бадделеите, но более низким, чем в магматическом цирконе (рис. 5). Такие соотношения концентраций U и величины Th/U отношения типичны для «вторичного» циркона, образованного в результате реакции бадделеита с кремнекислым расплавом или флюидом в ходе более позднего по отношению ко времени образования бадделеита термального события (метаморфизма, воздействия более молодого расплава), в отличие от «магматического» циркона, образующегося из того же расплава, что и бадделеит, в результате фракционирования на более поздних стадиях его кристаллизации [Heaman, LeCheminant, 1993;

Amelin et al., 1999; и ссылки в этих работах]. При этом нередко сохранение раннемагматического бадделеита связано с быстрым охлаждением кристаллизующегося расплава [Li et al., 2016].

По-видимому, с этим же процессом преобразования бадделеита в циркон связано «перераспределение» Th и U с выделением в виде самостоятельной минеральной фазы – ураноторианита. Механизм такого «распада» описан в работе [Geisler et al., 2007] как непрерывный во времени процесс растворения – осаждения, который может происходить при воздействии как расплава, так и флюида. В результате образуются «чистые» относительно первичного минерала кристаллические компоненты распада (бадделеита и оксида Th и U, в нашем случае) микронного размера, поры и происходит полный перезапуск U-Th-Pb-системы, а измеряемый возраст соответствует времени кристаллизации новообразованных фаз. Наличие такого же рода неоднородности CL в цирконе вокруг бадделеита означает, что образование циркона также произошло в процессе растворения – осаждения совместно с образованием ураноторианита и перекристаллизацией бадделеита, т.е. такой циркон, несомненно, имеет реакционную природу. Представленная находка вызывает интерес в связи с проявлением последовательности формирования образования ураноторианит – бадделеит – циркон и особенностями внутреннего строения, выявленными по катодолюминесцентным картам и спектрам.

Рассчитанный по данным ЭЗМА возраст ураноторианита 356 ± 7 млн лет, соответствующий времени кристаллизации породы, рекристаллизации бадделеита и реакционного замещения его цирконом, косвенно подтверждает более раннее образование бадделеита, предшествующее формированию собственно расплава

высокомагнезиального диорита, и позволяет предположить реститовую природу бадделеита, связать его с перидотитовым источником этого расплава.

Состав бадделеита из высокомагнезиального диорита Челябинского массива обращает на себя внимание экстремально высокими концентрациями ThO_2 и UO_2 (около 0.3 и 1.0 мас. % соответственно) – одними из самых высоких из опубликованных к настоящему времени данных о бадделеите (рис. 6) при обычной для бадделеита величине Th/U отношения около 0.03 [Heaman, LeCheminant, 1993; Lumpkin, 1999]. Содержание HfO_2 в бадделеите составляет 1.0–1.9 мас. % при вариациях Zr/Hf отношения 43–84, что типично для бадделеита магматического происхождения [Heaman, LeCheminant, 1993].

Примером ультрамафитов, содержащих резко обогащенный Th и U бадделеит в парагенезисе с нетипичными для таких пород цирконолитом, оксидами и силикатами тория и урана и цирконом, могут служить хромититы, локализованные во флогопитовых перидотитах мафит-ультрамафитового комплекса Финеро, где образование ассоциации Zr-Th-U минералов связано с процессом карбонатитового метасоматоза мантийных перидотитов [Zaccarini et al., 2004; Malitch et al., 2017]. Однако по данным [Zaccarini et al., 2004], бадделеит метасоматической природы из перидотитов Финеро отличается значительно более низкими содержаниями HfO_2 , редко достигающими 0.3 мас. % и, соответственно, очень высоким, более 250, Zr/Hf отношением.

Магматический же бадделеит из карбонатитов характеризуется существенно более низкими концентрациями Th и U (до 50 и 1400 г/т соответственно) при таких же величинах Th/U отношения (рис. 6). Наиболее близким бадделеиту из Челябинского массива по содержаниям

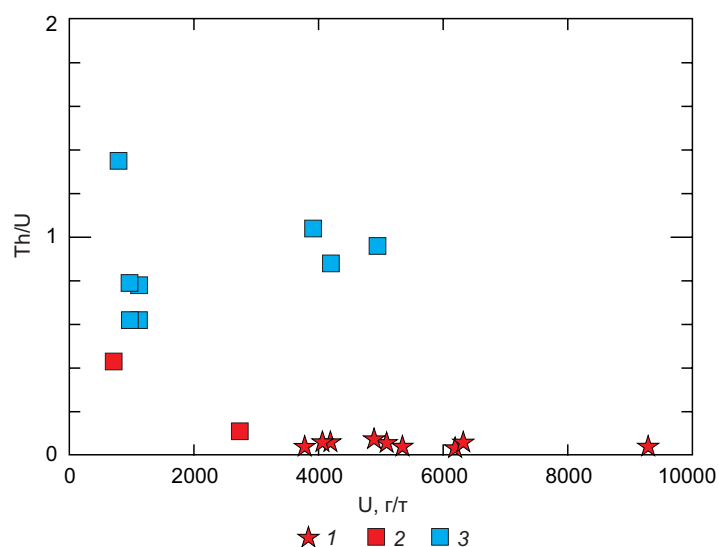


Рис. 5. Диаграмма U-Th/U для бадделеита, «вторичного» и магматического циркона из высокомагнезиального диорита Челябинского массива. 1 – бадделеит; 2 – циркон «вторичный», замещающий бадделеит; 3 – циркон магматический [Osipova et al., 2019].

Fig. 5. U-Th/U diagram for baddeleyite, “secondary” and magmatic zircon from high-Mg diorite, Chelyabinsk massif. 1 – baddeleyite; 2 – “secondary” zircon that replaced baddeleyite; 3 – magmatic zircon [Osipova et al., 2019].

Th и U является бадделеит кимберлитов и базитов LIP – крупных изверженных провинций (рис. 6). Примерами пород, содержащих бадделеит, напротив, с относительно низкими концентрациями Th и U могут служить габброиды внутримитного мафического интрузивного комплекса Цзинань (Северокитайский кратон) и

кварцевые долериты дайкового роя Фрейзер (Западная Австралия).

Для меловых кимберлитов Конго (Центральная Африка), содержащих мантийные высокоурановые и высококритериевые бадделеиты, предполагается парциальное плавление предельно низких степеней первоначально

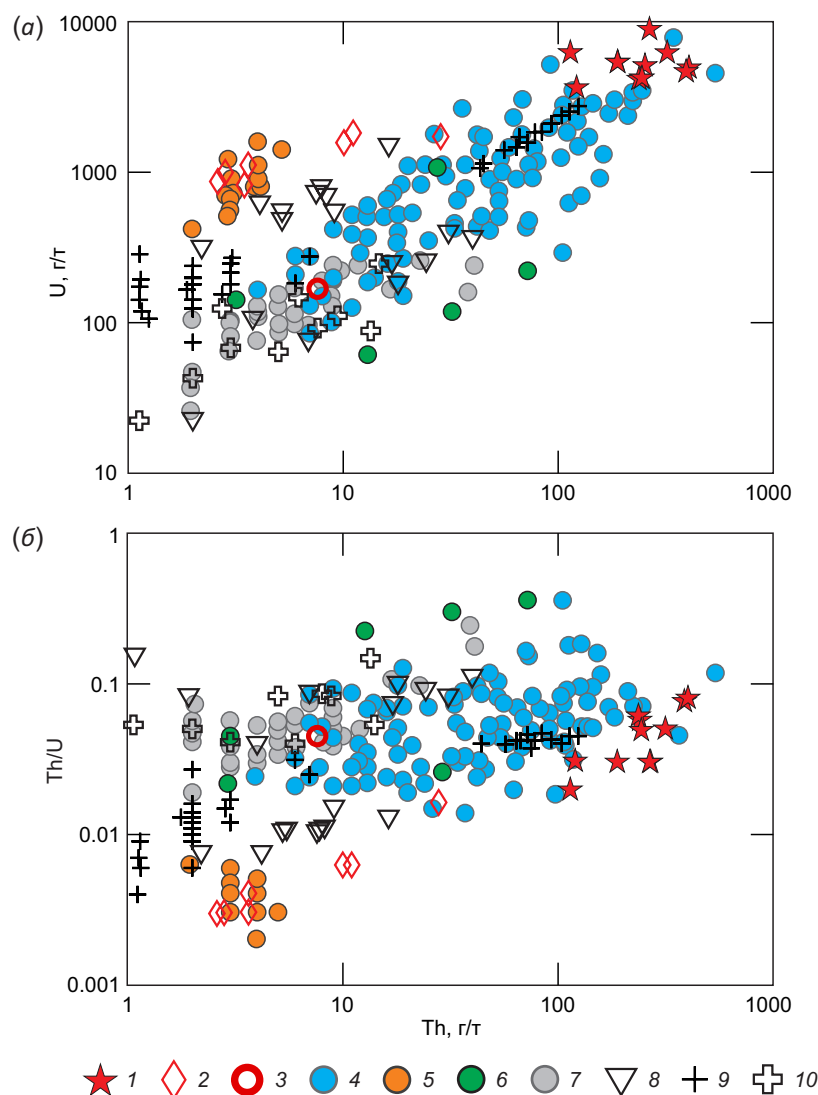


Рис. 6. Диаграммы Th-U (а) и Th-Th/U (б) для бадделеита.

Условные обозначения для бадделеита из разных типов пород: 1 – высокомагнезиальный диорит Челябинского массива; 2 – дунит из щелочно-ультраосновного комплекса [Ronkin et al., 2013]; 3 – коронитовые метагаббро PR2 [Heaman, LeCheminant, 1993]; 4 – габбро, долериты из силлов и дайковых роев крупных изверженных провинций [Heaman, LeCheminant, 1993; French, Heaman, 2010; Fan et al., 2013; Zhu et al., 2020]; 5 – габбро из внутримитного мафического интрузивного комплекса [Guo et al., 2013]; 6 – габбро-норит из расслоенных интрузий с ЭПГ-минерализацией [Drogobuzhskaya et al., 2019]; 7 – кварцевый долерит из дайкового роя, связанного с постколлизийным растяжением [Wingate et al., 2000]; 8 – карбонатиты [Heaman, LeCheminant, 1993; Heaman, 2009; Malitch et al., 2015; Drogobuzhskaya et al., 2019]; 9 – кимберлиты [Scharer et al., 2011; Sun et al., 2018; Abersteiner et al., 2019]; 10 – метеориты [Bao et al., 2020].

Fig. 6. Th-U (a) and Th-Th/U (b) diagrams for baddeleyite.

Legend for baddeleyite from different types of rocks: 1 – high-Mg diorite, Chelyabinsk array; 2 – dunite from the alkaline-ultrabasic complex [Ronkin et al., 2013]; 3 – coronite metagabbro PR2 [Heaman, LeCheminant, 1993]; 4 – gabbro and dolerites from sills and dyke swarms of large igneous provinces [Heaman, LeCheminant, 1993; French, Heaman, 2010; Fan et al., 2013; Zhu et al., 2020]; 5 – gabbro from the intraplate mafic intrusive complex [Guo et al., 2013]; 6 – gabbro norite of layered intrusions with PGE mineralization [Drogobuzhskaya et al., 2019]; 7 – quartz dolerite from the dike swarm associated with post-collisional extension [Wingate et al., 2000]; 8 – carbonatites [Heaman, LeCheminant, 1993; Heaman, 2009; Malitch et al., 2015; Drogobuzhskaya et al., 2019]; 9 – kimberlites [Scharer et al., 2011; Sun et al., 2018; Abersteiner et al., 2019]; 10 – meteorites [Bao et al., 2020].

деплетированного глубинного мантийного источника, что обеспечивает обогащение расплава HFSE-элементами [Scharer et al., 2011]. Но генерация примитивных высокомагнезиальных магм среднеосновного состава, подобных санукитоидам, происходит в мало-глубинных условиях при средней степени плавления [Martin et al., 2005].

Другим важным фактором, контролирующим поведение высоkozарядных элементов, является состав источника магмогенерации. Протерозойские габбро и долериты дайковых роев Китая и Индии, несущие наиболее богатый торием и ураном бадделейт, связаны с плавлением обогащенного литосферного либо астеносферного мантийного источника с небольшим участием коровой контаминации под воздействием поднимающегося плюма в разных барических условиях [French, Heaman, 2010; Fan et al., 2013; Zhu et al., 2020]. Источником раннемеловых габброидов интрузивного комплекса Цзинань, содержащих бадделейт с низкой концентрацией тория и низким Th/U отношением, предположительно является мантийный перидотит, испытавший в триасе воздействие флюида, связанного с субдуцированной мафической корой [Guo et al., 2013, и ссылки в данной работе]. Внедрение среднепротерозойских долеритов дайкового роя Фрейзер с обедненным Th и U бадделейтом обусловлено постколлизийным тектоническим погружением и растяжением коры в краю кратона [Wingate et al., 2000, и ссылки в данной работе]. Приведенные примеры позволяют предположить, что поведение Th и U в мантийных источниках может быть тесно связано с характером и составом метасоматизирующих их флюидов или расплавов.

Для перидотитового источника высокомагнезиального диорита из Челябинского массива позднедевонско-раннекаменноугольного возраста наиболее «просто»

предположить метасоматоз мантийного клина расплавами или флюидами, генерированными при плавлении субдуцированного слэба океанической коры, так как образование гранитоидов Челябинского массива на рубеже девона и карбона связывают с субдукцией в условиях континентальной окраины [Fershtater et al., 2004]. Но, как показывает пример интрузивного комплекса Цзинань, метасоматоз, связанный с субдукцией, не обеспечивает столь сильного обогащения перидотита Th и U. Метасоматоз «плюмовой» природы или связанный с щелочно-ультраосновным магматизмом вряд ли возможен: на Урале, в том числе в пределах Восточно-Уральской зоны, внедрение интрузий лампроит-лампрофировой серии относится к концу каменноугольного периода (300–310 млн лет) [Pribavkin et al., 2007], а проявления плюмового магматизма здесь неизвестны. Карбонатиты принадлежат Ильмено-Вишневогорскому щелочному комплексу, приуроченному к крайней западной части Восточно-Уральской зоны, и имеют раннедевонский возраст 417 млн лет [Nedosekova, 2012; Nedosekova et al., 2014]. В более восточных областях Восточно-Уральской зоны карбонатиты неизвестны, но тем не менее полностью исключить возможность метасоматоза карбонатитовой природы для источника высокомагнезиального диорита из Челябинского массива, по-видимому, нельзя. Альтернативным источником HFSE-элементов в метасоматизирующем флюиде/расплаве может быть и континентальная кора: как было отмечено ранее [Osipova et al., 2019], об участии корового материала в источнике высокомагнезиального диорита свидетельствует слабо-радиоогенный изотопный состав гафния в магматическом цирконе ($\epsilon_{\text{Hf}(t)} = +0.6 \dots +4.5$) и особенности химического состава циркона – по соотношению U/Yb с Y и Hf циркон из высокомагнезиального диорита относится

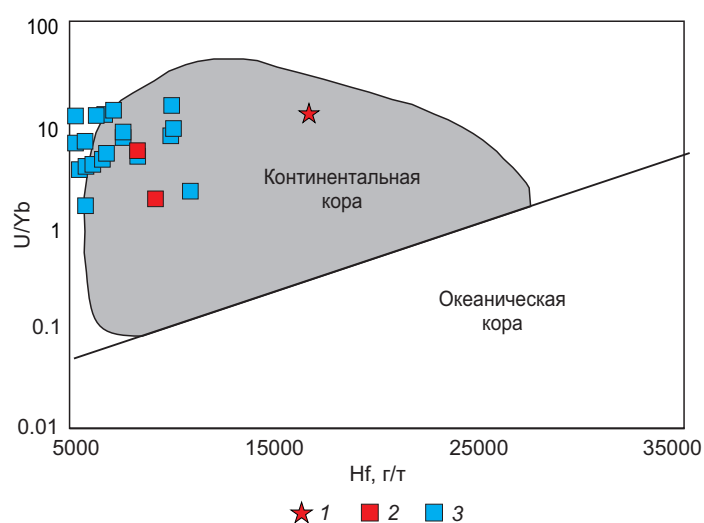


Рис. 7. Диаграмма U/Yb – Hf для бадделейта и циркона из высокомагнезиального диорита Челябинского массива. Условные обозначения см. на рис. 5. Данные для магматического циркона по [Osipova et al., 2019]; поля приведены по [Grimes et al., 2007].

Fig. 7. U/ Yb – Hf diagram for baddeleyite and zircon from high-Mg diorite, Chelyabinsk massif. See Fig. 5 for the legend. Magmatic zircon data from [Osipova et al., 2019]. Fields after [Grimes et al., 2007].

к производным континентальной коры. В этом же поле располагаются фигуративные точки бадделеита и замещающего его циркона, что, по-видимому, отражает состав метасоматизирующего перидотит расплава/флюида (рис. 7).

Авторы в полной мере понимают недостаточность аргументации высказанных предположений, однако более определенно судить о природе метасоматоза мантийного перидотита на основании имеющихся сегодня данных не представляется возможным. Существенную роль в решении этого вопроса могло бы сыграть изотопное U-Pb датирование бадделеита, изучение изотопного состава гафния и кислорода в нем, а также получение данных об изотопном составе кислорода в магматическом цирконе, что предстоит сделать в дальнейшем.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В высокомагнезиальном диорите из Челябинского гранитоидного массива выявлена ассоциация Zr-Th-U минералов, представленная бадделеитом, ураноторианитом и цирконом. Главной особенностью состава бадделеита являются экстремально высокие концентрации Th и U. Бадделеит присутствует в виде включений субидiomорфных кристаллов в амфиболе и в межзерновом пространстве. Заклученный в амфиболе бадделеит сохраняет свой состав и не подвергается коррозии или замещению. В межзерновом пространстве в результате реакции с кремнекислым расплавом бадделеит замещается полизернистым цирконом с одновременным образованием ураноторианита за счет «перераспределения» Th и U с выделением в виде самостоятельной минеральной фазы по механизму растворения – осаждения. Замещение бадделеита поликристаллическим цирконом реакционной природы указывает на более раннее, предшествующее формированию собственно расплава высокомагнезиального диорита, образование бадделеита и позволяет предположить его реститовую природу, «унаследованность» из исходного перидотитового источника. Резко обогащенный Th и U состав бадделеита может быть связан с метасоматозом мантийного перидотита с участием корового или карбонатитового расплава/флюида.

7. ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

Abersteiner A., Kamenetsky V.S., Goemann K., Giuliani A., Howarth G.H., Castillo-Oliver M., Thompson J., Kamenetsky M., Cherry A., 2019. Composition and Emplacement of the Benfontein Kimberlite Sill Complex (Kimberley, South Africa): Textural, Petrographic and Melt Inclusion Constraints. *Lithos* 324–325, 297–314. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.11.017>.

Amelin Y., Li C., Naldrett A.J., 1999. Geochronology of the Voisey's Bay Intrusion, Labrador, Canada, by Precise U–Pb Dating of Coexisting Baddeleyite, Zircon, and Apatite. *Lithos* 47 (1–2), 33–51. [https://doi.org/10.1016/S0024-4937\(99\)00006-7](https://doi.org/10.1016/S0024-4937(99)00006-7).

Anfilogov V.N., Krasnobayev A.A., Ryzhkov V.M., 2018. Ancient Age of Zircons and Problems of Dunites Genesis from

Gabbro-Hyperbasez Complexes of Folded Areas and Central Type Platform Massives. *Lithosphere* 18 (5), 706–717 (in Russian) [Анфилогов В.Н., Краснобаев А.А., Рыжков В.М. Древний возраст цирконов и проблемы генезиса дунитов габбро-гипербазитовых комплексов складчатых областей и платформенных массивов центрального типа // Литосфера. 2018. Т. 18. № 5. С. 706–717]. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2018-18-5-706-717>.

Bao Z., Shi Y., Anderson J.L., Kennedy A., Ke Z., Gu X., Wang P., Che X., Kang Y., Sun H., Wang C., 2020. Petrography and Chronology of Lunar Meteorite Northwest Africa 6950. *Science China Information Sciences* 63, 140902. <https://doi.org/10.1007/s11432-019-2809-3>.

Bhushan S.K., Somani O.P., 2019. Rare Earth Elements and Yttrium Potentials of Neoproterozoic Peralkaline Siwana Granite of Malani Igneous Suite, Barmer District, Rajasthan. *Journal of the Geological Society of India* 94, 35–41. <https://doi.org/10.1007/s12594-019-1263-0>.

Drogobuzhskaya S.V., Bayanova T.B., Novikov A.I., Nera-dovskiy Yu.N., Subbotin V.V., Savchenko E.E., 2019. LA-ICP-MS Analysis of Baddeleyite, Zircon, Sulfides from Rocks of the Fennoscandian Shield Complex Deposits in the Arctic Region. *Proceedings of the Fersman Scientific Session of the GI KSC RAS. Vol. 16. P. 165–169* (in Russian) [Дрогобужская С.В., Баянова Т.Б., Новиков А.И., Нерадовский Ю.Н., Субботин В.В., Савченко Е.Э. LA-ICP-MS анализ бадделеита, циркона и сульфидов из пород комплексных месторождений Фенноскандинавского щита в пределах Арктического региона // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2019. Т. 16. С. 165–169]. <https://doi.org/10.31241/fns.2019.16.034>.

Fan H.P., Zhu W.G., Li Z.X., Zhong H., Bai Z.J., He D.F., Chen C.J., Cao C.Y., 2013. Ca. 1.5 Ga Mafic Magmatism in South China during the Break-up of the Supercontinent Nuna/Columbia: The Zhuqing Fe–Ti–V Oxide Ore-Bearing Mafic Intrusions in Western Yangtze Block. *Lithos* 168–169, 85–98. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.02.004>.

Fershtater G.B., 2001. Granitoid Magmatism and Continental Crust Formation (Uralian Orogen). *Lithosphere* 1, 65–85 (in Russian) [Ферштатер Г.Б. Гранитоидный магматизм и формирование континентальной земной коры в ходе развития уральского орогена // Литосфера. 2001. № 1. С. 62–85].

Fershtater G.B., Bea F., Montero M.P., Scarrow J., 2004. Hornblende Gabbro in the Urals: Types, Geochemistry, and Petrogenesis. *Geochemistry International* 42 (7), 610–629.

French J.E., Heaman L.M., 2010. Precise U–Pb Dating of Paleoproterozoic Mafic Dyke Swarms of the Dharwar Craton, India: Implications for the Existence of the Neoproterozoic Supercraton Sclavia. *Precambrian Research* 183 (3), 416–441. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2010.05.003>.

Gaft M., Reisfeld R., Panczer G., 2005. *Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 356 p. <https://doi.org/10.1017/S016756806272972>.

Geisler T., Schaltegger U., Tomaschek F., 2007. Re-Equilibration of Zircon in Aqueous Fluids and Melts. *Elements* 3 (1), 43–50. <https://doi.org/10.2113/gselements.3.1.43>.

Горобец Б.С., Рогожин А.А., 2001. Luminescence Spectra of Minerals. Guidebook. VIMS, Moscow, 316 p. (in Russian) [Горобец Б.С., Рогожин А.А. Спектры люминесценции минералов: Справочник. М.: Изд-во ВИМС, 2001. 316 с.].

Grimes C.B., John B.E., Kelemen P.B., Mazdab F.K., Wooden J.L., Cheadle M.J., Hanghoj K., Schwartz J.J., 2007. Trace Element Chemistry of Zircons from Oceanic Crust: A Method for Distinguishing Detrital Zircon Provenance. *Geology* 35 (7), 643–646. <https://doi.org/10.1130/g23603a.1>.

Guo F., Guo J., Wang C.Y., Fan W., Li C., Zhao L., Li H., Li J., 2013. Formation of Mafic Magmas through Lower Crustal AFC Processes – An Example from the Jinan Gabbroic Intrusion in the North China Block. *Lithos* 179, 157–174. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.05.018>.

Heaman L.M., 2009. The Application of U–Pb Geochronology to Mafic, Ultramafic and Alkaline Rocks: An Evaluation of Three Mineral Standards. *Chemical Geology* 261 (1–2), 43–52. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.10.021>.

Heaman L.M., LeCheminant A.N., 1993. Paragenesis and U–Pb Systematics of Baddeleyite (ZrO₂). *Chemical Geology* 110 (1–3), 95–126. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90249-i](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90249-i).

Ivanyuk G.Yu., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Y.A., 2002. Kovdor. Laplandia Minerals, Apatity, 326 p. (in Russian) [Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А. Ковдор. Апатиты: Изд-во Минералы Лапландии, 2002. 326 с.].

Jiang Y., Hsu W., 2012. Petrogenesis of Grove Mountains 020090: An Enriched “Lherzolitic” Shergottite. *Meteoritics & Planetary Science* 47 (9), 1419–1435. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2012.01404.x>.

Kallistov G.A., 2014. Duration and Age Stages of the Formation of the Chelyabinsk Granitoid Batholith. In: Informational Collection of Scientific Papers of IGG UB RAS. Yearbook 2013. IGG UB RAS Publishing House, Ekaterinburg, p. 343–349 (in Russian) [Каллистов Г.А. Длительность и возрастные этапы становления Челябинского гранитоидного батолита. Информационный сборник научных трудов ИГГ УрО РАН. Ежегодник-2013. Екатеринбург: Изд-во ИГГ УрО РАН, 2014. С. 343–349].

Kallistov G.A., Osipova T.A., 2017. Geology and Geochemistry of Synplutonic Dykes in the Chelyabinsk Granitoid Massif, South Urals. *Geodynamics & Tectonophysics* 8 (2), 331–345 (in Russian) [Каллистов Г.А., Осипова Т.А. Геология и геохимия синплутонических даек в Челябинском гранитоидном массиве (Южный Урал) // Геодинамика и тектонофизика. 2017. Т. 8. № 2. С. 331–345]. <https://doi.org/10.5800/gt-2017-8-2-0244>.

Klemme S., Meyer H.-P., 2003. Trace Element Partitioning between Baddeleyite and Carbonatite Melt at High Pressures and High Temperatures. *Chemical Geology* 199 (3–4), 233–242. [https://doi.org/10.1016/s0009-2541\(03\)00081-0](https://doi.org/10.1016/s0009-2541(03)00081-0).

Kogarko L.N., Sorokhtina N.V., Kononkova N.N., Klimovich I.V., 2013. Uranium and Thorium in Carbonatitic Minerals from the Guli Massif, Polar Siberia. *Geochemistry International* 51, 767–776. <https://doi.org/10.1134/s0016702913090036>.

Li L., Shi Y., Anderson J.L., Cui M., 2016. Sensitive High-Resolution Ion Microprobe U–Pb Dating of Baddeleyite and

Zircon from a Monzonite Porphyry in the Xiaoshan Area, Western Henan Province, China: Constraints on Baddeleyite and Zircon Formation Process. *Geosphere* 12 (4), 1362–1377. <https://doi.org/10.1130/ges01328.1>.

Ludwig K.R., 1999. User’s Manual for ISOPLOT/EX, Version 2. A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center Special Publication 1a, 120 p.

Lumpkin G.R., 1999. Physical and Chemical Characteristics of Baddeleyite (Monoclinic Zirconia) in Natural Environments: An Overview and Case Study. *Journal of Nuclear Materials* 274 (1–2), 206–217. [https://doi.org/10.1016/s0022-3115\(99\)00066-5](https://doi.org/10.1016/s0022-3115(99)00066-5).

Mackie R.A., Scoates J.S., Weis D., 2009. Age and Nd–Hf Isotopic Constraints on the Origin of Marginal Rocks from the Muskox Layered Intrusion (Nunavut, Canada) and Implications for the Evolution of the 1.27Ga Mackenzie Large Igneous Province. *Precambrian Research* 172 (1–2), 46–66. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2009.03.007>.

Malitch K.N., Belousova E.A., Griffin W.L., Badanina I.Yu., Knauf V.V., O’Reilly S.Y., Pearson N.J., 2017. Laurite and Zircon from the Finero Chromitites (Italy): New Insights into Evolution of the Subcontinental Mantle. *Ore Geology Reviews* 90, 210–225. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.06.027>.

Malitch K.N., Khiller V.V., Badanina I.Y., Belousova E.A., 2015. Results of Dating of Thorianite and Baddeleyite from Carbonatites of the Guli Massif, Russia. *Doklady Earth Sciences* 464, 1029–1032. <https://doi.org/10.1134/S1028334X15100050>.

Martin H., Smithies R.H., Rapp R., Moyen J.-F., Champion D., 2005. An Overview of Adakite, Tonalite-Trondhjemite-Granodiorite (TTG), and Sanukitoid: Relationships and Some Implications for Crustal Evolution. *Lithos* 79 (1–2), 1–24. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2004.04.048>.

Meng F., Zhang J., 2009. Genesis of the Mega-crystal Zircons in the Dunite Veins of North Qaidam Mountains, Northwestern China. *Chinese Science Bulletin* 54, 4688–4696. <https://doi.org/10.1007/s11434-009-0205-4>.

Montel J.M., Foret S., Veschambre M., Nicollet C., Provost A., 1996. Electron Microprobe Dating of Monazite. *Chemical Geology* 131 (1–4), 37–53. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(96\)00024-1](https://doi.org/10.1016/0009-2541(96)00024-1).

Nedosekova I.L., 2012. Age and Sources of the Material in the Ilmen-Vishnevogorsk Alkaline Complex (Ural, Russia): Geochemical and Isotopic Rb–Sr, Sm–Nd, U–Pb and Lu–Hf Data. *Lithosphere* 5, 77–95 (in Russian) [Недосекова И.Л. Возраст и источники вещества Ильмено-Вишневогорского щелочного комплекса (Урал, Россия): геохимические и изотопные Rb–Sr, Sm–Nd, U–Pb и Lu–Hf данные // Литосфера. 2012. № 5. С. 77–95].

Nedosekova I.L., Belousova E.A., Belyatsky B.V., 2014. The U–Pb Age and Lu–Hf Isotope Systems of Zircons in the Ilmen-Vishnevogorsk Alkaline-Carbonatite Complex, South Urals. *Lithosphere* 5, 19–32 (in Russian) [Недосекова И.Л., Белоусова Е.А., Беляцкий Б.В. U–Pb-возраст и Lu–Hf изотопные системы цирконов Ильмено-Вишневогорского щелочно-карбонатитового комплекса, Южный Урал // Литосфера. 2014. № 5. С. 19–32].

Osipova T.A., Kallistov G.A., Zaitseva M.V., 2019. Zircon in High-Mg Diorite of the Chelyabinsk Massif (South Urals): Morphology, Geochemical Signature, and Petrogenesis Implications. *Geodynamics & Tectonophysics* 10 (2), 289–308 (in Russian) [Осипова Т.А., Каллистов Г.А., Зайцева М.В. Циркон из высокомагнезиального диорита Челябинского массива (Южный Урал): морфология, геохимические особенности, петрогенетические аспекты // Геодинамика и тектонофизика. 2017. Т. 10. № 2. С. 289–308]. <https://doi.org/10.5800/gt-2019-10-2-0415>.

Pavlov N.V., 1949. Chemical Composition of Cr-Spinels in Relation to the Petrographic Rock Composition of Ultrabasic Intrusions. *Proceedings of the Institute of Geological Sciences of the USSR Academy of Sciences. Ore Deposits Series* 103 (13). Nauka, Moscow, 88 p. (in Russian) [Павлов Н.В. Химический состав хромшпинелидов в связи с петрографическим составом пород ультраосновных интрузивов // Труды ИГН АН СССР. Серия рудных месторождений 1949. Вып. 103. № 13. М.: Наука, 1949. 88 с.].

Popova V.I., Gubin V.A., Churin E.I., Kotlyarov V.A., Khiller V.V., 2013. Rare Metal Mineralization in Granite Pegmatites of Rezhovsky Area at the Middle Urals. *Proceedings of the Russian Mineralogical Society* 142 (1), 23–38 (in Russian) [Попова В.И., Губин В.А., Чуринов Е.И., Котляров В.А., Хиллер В.В. Редкометалльная минерализация гранитных пегматитов Режевского района на Среднем Урале // Записки Российского минералогического общества. 2013. Т. 142. № 1. С. 23–38].

Pouchou J.L., Pichoir F., 1984. A New Model for Quantitative X-Ray Micro-Analysis. Part I: Application to the Analysis of Homogeneous Samples. *La Recherche Aerospatiale* 3, 13–38.

Pribavkin S.V., Kallistov G.A., Osipova T.A., Gottman I.A., Zin'kova E.A., 2019. Geochemical Behavior of Chromium in Minerals of High-Mg Rocks, Associated with Granitoid Massifs of the Urals. *Lithosphere* 19 (3), 416–435 (in Russian) [Прибавкин С.В., Каллистов Г.А., Осипова Т.А., Готтман И.А., Зинькова Е.А. Распределение хрома в минералах высокомагнезиальных пород, ассоциированных с гранитоидными массивами Урала // Литосфера. 2019. Т. 19. № 3. С. 416–435]. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2019-19-3-416-435>.

Pribavkin S.V., Ronkin Y.L., Travin A.V., Ponomarchuk V.A., 2007. New Data on the Age of Lamproite-Lamprophyre Magmatism in the Urals. *Doklady Earth Sciences* 413, 213–215. <https://doi.org/10.1134/s1028334x07020171>.

Puchkov V.N., 2010. Geology of the Urals and the Surroundings: Topical Problems of Stratigraphy, Tectonics, Geodynamics and Metallogeny. *DizajnPoligrafServis*, Ufa, 280 p. (in Russian) [Пучков В.Н. Геология Урала и Приуралья (актуальные вопросы стратиграфии, тектоники, геодинамики и металлогении). Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2010. 280 с.].

Qian Q., Hermann J., 2010. Formation of High-Mg Diorites through Assimilation of Peridotite by Monzodiorite Magma at Crustal Depths. *Journal of Petrology* 57 (7), 1381–1416. <https://doi.org/10.1093/petrology/egq023>.

Rajesh V.J., Arai S., 2006. Baddeleyite-Apatite-Spinel-Phlogopite (BASP) Rock in Achankovil Shear Zone, South

India, as a Probable Cumulate from Melts of Carbonatite Affinity. *Lithos* 90 (1–2), 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2006.01.004>.

Rajesh V.J., Yokoyama K., Santosh M., Arai S., Oh C.W., Kim S.W., 2006. Zirconolite and Baddeleyite in an Ultramafic Suite from Southern India: Early Ordovician Carbonatite-Type Melts Associated with Extensional Collapse of the Gondwana Crust. *The Journal of Geology* 114 (2), 171–188. <https://doi.org/10.1086/499571>.

Robinson S.C., Sabina A.P., 1955. Uraninite and Thorianite from Ontario and Quebec. *American Mineralogist* 40 (7–8), 624–633.

Ronkin Yu.L., Efimov A.A., Lepikhina G.A., Maslov A.V., Rodionov N.V., 2013. U-Pb Dating of the Baddeleyite-Zircon System from PT-Bearing Dunite of the Kondor Massif, Aldan Shield: New Data. *Doklady Earth Sciences* 450, 607–612. <https://doi.org/10.1134/s1028334x13060135>.

Scharer U., Berndt J., Deutsch A., 2011. The Genesis of Deep-Mantle Xenocrystic Zircon and Baddeleyite Megacrysts (Mbuji-Mayi Kimberlite): Trace-Element Patterns. *European Journal of Mineralogy* 23 (2), 241–255. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2011/0023-2088>.

Standards for Electron Probe Microanalysis, 2020. Available from: <https://www.pandhdevelopments.com> (Last Accessed July 2020).

Sun J., Tappe S., Kostrovitsky S.I., Liu C.-Z., Skuzovatov S.Yu., Wu F.-Y., 2018. Mantle Sources of Kimberlites through Time: A U-Pb and Lu-Hf Isotope Study of Zircon Megacrysts from the Siberian Diamond Fields. *Chemical Geology* 479, 228–240. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.01.013>.

Tatsumi Y., 2008. Making Continental Crust: The Sanukitoid Connection. *Chinese Science Bulletin* 53, 1620–1633. <https://doi.org/10.1007/s11434-008-0185-9>.

Votyakov S.L., Shchapova Yu.V., Hiller V.V., 2011. Crystal Chemistry and Physics of Radiation-Thermal Effects in U-Th-Containing Minerals as a Basis for Their Chemical Microprobe Dating. *IGG UB RAS Publishing House*, Ekaterinburg, 340 p. (in Russian) [Вотьяков С.Л., Щапова Ю.В., Хиллер В.В. Кристаллохимия и физика радиационно-термических эффектов в ряде U-Th-содержащих минералов как основа для их химического микрозондового датирования. Екатеринбург: Изд-во ИГГ УрО РАН, 2011. 340 с.].

Wall C.J., Scoates J.S., Weis D., Friedman R.M., Amini M., Meurer W.R., 2018. The Stillwater Complex: Integrating Zircon Geochronological and Geochemical Constraints on the Age, Emplacement History and Crystallization of a Large, Open-System Layered Intrusion. *Journal of Petrology* 59 (1), 153–190. <https://doi.org/10.1093/petrology/egy024>.

Wingate M.T.D., Campbell I.H., Harris L.B., 2000. SHRIMP Baddeleyite Age for the Fraser Dyke Swarm, Southeast Yilgarn Craton, Western Australia. *Australian Journal of Earth Sciences* 47 (2), 309–313. <https://doi.org/10.1046/j.1440-0952.2000.00783.x>.

Yurichev A.N., Chernyshov A.I., Kul'kov A.S., 2016. New Ore Minerals of the Kingash Ultramafic Massif (Northwestern Areas of Eastern Sayan). *Proceedings of the Russian Mineralogical Society* 145 (3), 14–22 (in Russian) [Юричев А.Н., Чернышов А.И., Кульков А.С. Новые рудные минералы

Кингашского ультрамафитового массива (северо-запад Восточного Саяна) // Записки Российского минералогического общества. 2016. Т. 145. № 3. С. 14–22].

Zaccarini F., Stumpfl E.F., Garuti G., 2004. Zirconolite and Zr-Th-U Minerals in Chromitites of the Finero Complex, Western Alps, Italy: Evidence for Carbonatite-Type Metasomatism in a Subcontinental Mantle Plume. *Mineralogical Association of Canada* 42 (6), 1825. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.42.6.1825>.

Zamyatin D.A., Shchapova Yu.V., Votyakov S.L., Nasdala L., Lenz C., 2017. Alteration and Chemical U-Th-Total Pb Dating of Heterogeneous High-Uranium Zircon from a Pegmatite from the Aduiskii Massif, Middle Urals, Russia. *Mineralogy and Petrology* 111, 475–497. <https://doi.org/10.1007/s00710-017-0513-3>.

Zamyatin D.A., Votyakov S.L., Shchapova Yu.V., 2020. Cathodoluminescence Spectrometry of Zircon: To the Analysis

Technique Using a Jeol JSM 6390 LV SEM with a Horiba H-CLUE iHR500 Unit. In: *Minerals: Structure, Properties, and Research Methods. Proceedings of Materials of the XI All-Russia Youth Scientific Conference (May 25–28, 2020)*. IGG UB RAS Publishing House, Ekaterinburg, p. 96–99 (in Russian) [Замятин Д.А., Вотяков С.Л., Щапова Ю.В. Катодолуминесцентная спектрометрия циркона: к методике анализа на СЭМ Jeol JSM6390LV с приставкой Horiba H-CLUE iHR500 // Минералы: строение, свойства, методы исследования: Материалы XI Всероссийской молодежной научной конференции (25–28 мая 2020 г.). Екатеринбург: Изд-во ИГГ УрО РАН, 2020. С. 96–99].

Zhu Y.-S., Yang J.-H., Wang H., Wu F.-Y., 2020. Mesoproterozoic (~1.32 Ga) Modification of Lithospheric Mantle beneath the North China Craton Caused by Break-up of the Columbia Supercontinent. *Precambrian Research* 342, 105674. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2020.105674>.