

УДК 549.01+549.623.7+552.18

DOI: 10.24930/2500-302X-2024-24-6-1060-1083

# Минералогия и генезис апокарбонатных серпентинитов Питкярантского рудного района, Северное Приладожье. Часть 1. Офикальцит рудного поля Хопунваара

М. О. Булах, И. А. Бакшеев, В. О. Япаскерт

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет,  
119991, г. Москва, Ленинские горы, 1, e-mail: aregon27@mail.ru

Поступила в редакцию 09.02.2024 г., принята к печати 02.04.2024 г.

*Объект исследования.* Серпентиниты апокарбонатного типа, развитые в контактовом ореоле Салминского интрузива. *Цель работы.* Минералогическая характеристика кальцит-серпентиновых пород рудного поля Хопунваара. *Материалы и методы.* Тридцать образцов офикальцита изучены методами сканирующей электронной микроскопии, электронно-зондового анализа, порошковой рентгенографии, ИК- и КР-спектроскопии, а также дифференциально-термического анализа. *Результаты.* Офикальцит рудного поля Хопунваара представлен двумя типами. Первая разновидность, исследованная на примере образцов из карьера Известковая ломка, состоит из тонковолокнистых агрегатов клинохризотила и лизардита (или только лизардита), находящихся в тесном сростании с кальцитом, с подчиненными количествами флогопита и фторопатита, местами – с жилками магнетита. Серпентин содержит малое количество примесей – до 1.0 мас. % FeO, до 0.7 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и не более 0.1 мас. % MnO. Сопутствующий ему кальцит весьма чист в химическом отношении. Офикальцит второго типа, описанный на рудопоявлении Клара, сложен преимущественно лизардитом, который образует полные псевдоморфозы по кристаллам форстерита и/или минералов группы гумита, заключенным среди карбонатной матрицы. В химическом составе серпентина отмечается 0.4–2.5 мас. % FeO, 0.0–1.6 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.1–0.2 – MnO и 0.9–2.1 мас. % F. В карбонатной матрице, наряду с почти беспримесным кальцитом, присутствует доломит, содержащий 1.4 мас. % MnO. Второстепенные минералы представлены флюоритом, флогопитом и сфалеритом. Такую породу секут антигорит-карбонат-флюорит-гематитовые прожилки с касситеритом, температура образования которых оценивается в 300–350°C. *Выводы.* Формирование офикальцита первого типа происходило путем взаимодействия доломита с богатыми SiO<sub>2</sub> кислотными гидротермами температурой, предположительно, 200–300°C. Микроволокнистое строение аподолмитовых серпентиновых агрегатов обусловлено механизмом их кристаллизации в пористой среде, возникающей при выщелачивании карбоната. Офикальцит второго типа образовался в результате серпентинизации околоскарновых форстеритовых кальцифиров на регрессивной стадии скарнообразования при  $T < 370^\circ\text{C}$ .

**Ключевые слова:** Питкярантский рудный район, апокарбонатные серпентиниты, кальцифиров, лизардит, хризотил

## Mineralogy and genesis of apocarbonate serpentinites of the Pitkäranta mining district, Northern Ladoga region. Part 1. Ophicalcite of the Hopunvaara ore field

Maria O. Bulakh, Ivan A. Baksheev, Vasily O. Yapaskurt

Lomonosov Moscow State University, Geological faculty, 1 Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russia,  
e-mail: aregon27@mail.ru

Received 09.02.2024, accepted 02.04.2024

*Research subject.* Serpentinites of the apocarbonate type in the contact aureole of the Salmi Batholith. *Aim.* Mineralogical and genetic description of the calcite-serpentine rocks of the Hopunvaara ore field. *Materials and methods.* Thirty samples of ophicalcite were studied using scanning electron microscopy, electron probe analysis, powder X-ray diffraction, FTIR and Raman spectroscopy, as well as differential thermal analysis. *Results.* The ophicalcite of the Hopunvaara ore field is represented by two types. The first variety was studied on samples from the Izvestkovy quarry (“Lime Break”). It consists

**Для цитирования:** Булах М.О., Бакшеев И.А., Япаскерт В.О. (2024) Минералогия и генезис апокарбонатных серпентинитов Питкярантского рудного района, Северное Приладожье. Часть 1. Офикальцит рудного поля Хопунваара. *Литосфера*, 24(6), 1060–1083. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2024-24-6-1060-1083>

**For citation:** Bulakh M.O., Baksheev I.A., Yapaskurt V.O. (2024) Mineralogy and genesis of apocarbonate serpentinites of the Pitkäranta mining district, Northern Ladoga region. Part 1. Ophicalcite of the Hopunvaara ore field. *Lithosphere (Russia)*, 24(6), 1060–1083. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2024-24-6-1060-1083>

© М.О. Булах, И.А. Бакшеев, В.О. Япаскерт, 2024

of thin-fibrous aggregates of clinochrysotile and lizardite (or only lizardite) intergrowing with calcite, with subordinate amounts of phlogopite and fluorapatite, as well as with veins of magnetite. Serpentine contains a small amount of impurities – up to 1.0 wt % FeO, up to 0.7 wt % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and not more than 0.1 wt % MnO. Calcite is chemically pure. Ophicalcite of the second type, described in the Klara mining, is composed mainly of lizardite, which forms complete pseudomorphs after crystals of forsterite and/or minerals of the humite group enclosed among a carbonate matrix. Serpentine contains 0.4–2.5 wt % FeO, 0.0–1.6 wt % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.1–0.2 wt % MnO, and 0.9–2.1 wt % F. In the carbonate matrix, along with almost pure calcite, there is dolomite containing 1.4 wt % MnO. Minor minerals are represented by fluorite, phlogopite and sphalerite. Such a rock is sectioned by antigorite-carbonate-fluorite-hematite veins with cassiterite, the formation temperature of which is estimated at 300–350°C. *Conclusions.* The formation of ophicalcite of the first type occurred through the interaction of dolomite with acidic SiO<sub>2</sub>-rich 200–300°C hydrothermal solutions. The microfiber structure of apodolomite serpentine aggregates is due to the mechanism of their crystallization in a porous medium that occurs during carbonate leaching. Ophicalcite of the second type was formed as a result of serpentinization of forsterite calciphyres at the regressive stage of skarnification process at  $T < 370^{\circ}\text{C}$ .

**Keywords:** Pitkäranta mining district, apocarbonate serpentinites, calciphyres, lizardite, chrysotile

#### Acknowledgements

The authors thank D.A. Ksenofontov for taking powder radiographs and L.V. Melchakova for performing differential thermal analysis. The authors are also grateful to A.B. Makeev for valuable comments.

## ВВЕДЕНИЕ

Магнезиальные представители группы серпентина-каолинита – лизардит, антигорит, клинохризотил, парахризотил и ортохризотил – образуются в результате метаморфогенного или гидротермального магматогенного изменения богатых магнием минералов, прежде всего силикатов – форстерита, фаялита, магнезиальных орто- и клинопироксенов. Серпентин<sup>1</sup> может развиваться, кроме того, и за счет магнезиальных карбонатов – доломита и магнезита – при их взаимодействии с богатыми кремнекислотой растворами, а также в процессе доломитизации известняков (Faust, Fahey, 1964; Imai et al., 1976; Демченко, 1983).

В зависимости от типа исходной породы принято выделять три главных генетических типа серпентинитов (Faust, Fahey, 1964; Coleman, 1971): 1) апогипербазитовые, формирующиеся при низоградном метаморфизме или гидротермальной переработке магматических ультраосновных пород; 2) апокарбонатные, возникающие в зонах контактового метаморфизма доломитов или доломитовых известняков (офикальциты); 3) гипергенные (так называемый “сунгулит”), являющиеся результатом последовательного изменения магнезиально-силикатных пород в коре выветривания. Наилучшим образом с минералого-петрологической точки зрения изучен и описан в литературе лишь первый из этих типов (Штейнберг, Чашухин, 1977;

Evans, 1977; Варлаков, 1986; Макеев, Брянчанинова, 1999). Особенности минералогии и процесса формирования апокарбонатных серпентинитов уделено значительно меньше внимания. Между тем с ними генетически связаны месторождения маложелезистого хризотил-асбеста, который в XX в. служил ценным сырьем для электротехнической промышленности: Аспагашское на юге Красноярского края (Петров, Соколова, 1957), Водораздельное на Приполярном Урале (Лютюев, 2000), Лайюань в Китае (Faust, Fahey, 1964), Укокское в Киргизии (Янин, 2013), ряд объектов в штате Аризона в США (Stewart, 1956; Van der Hoeven et al., 1999; Van Gosen, 2008). Такие серпентиниты обычно размещаются в экзоконтактах интрузивов кремнекислого или основного состава (чаще всего это граниты и долериты) среди доломитовых или кальцит-доломитовых пород и, за редким исключением, пространственно сопряжены с магнезиальными скарнами (Imai et al., 1976; Демченко, 1983; Van der Hoeven et al., 1999; Лютюев, 2000). В подобных объектах серпентинизации подвергаются не только карбонатные толщи, но и скарновые тела, сложенные силикатами Mg – форстеритом, диопсидом, энстатитом, флогопитом, минералами группы гумита, – а также околоскарновые форстеритовые кальцифиры.

Серпентинизация скарнов и доломитов широко проявлена в северо-западной части экзоконтактового ореола Салминского интрузива (Южная Карелия), где размещается известный с начала XIX в. Питкярантский рудный район с железорудными, медными, свинцово-цинковыми, оловянными, редкоэлементными, а также флюоритовыми месторождениями и рудопроявлениями. Активные поиски и разведка рудных залежей в районе Питкяранты начались в 1810-е гг. после обнаружения горным инженером Г. Фурманом (1810) скарнов с

<sup>1</sup> С точки зрения минералогической номенклатуры правильнее было бы использовать термин “минералы подгруппы серпентина”, но поскольку обобщенное название “серпентин” прочно закрепилось в литературе и обычно не вызывает недопонимания, то в статье будем по традиции приводить его для макроскопически неразличимых членов данной подгруппы.

халькопиритовым оруденением. С 1840-х гг. здесь действовали подземные рудники, на которых осуществлялась добыча медных (халькопиритовых) и оловянных (касситеритовых) руд, а также олово- и медеплавильные заводы. Вместе с медью и оловом извлекались благородные металлы – золото и серебро. В 1890-х гг. горно-металлургическая промышленность Питкяранты почти полностью была переориентирована на железо, но уже к 1903–1904 гг. в связи с истощением запасов местных руд разработка месторождений стала нерентабельной, шахты и заводы пришли в упадок; дальнейшие попытки возобновить эксплуатацию рудных объектов успеха не имели (Борисов, Ильин, 2004).

Геолого-минералогические исследования Питкярантского района начались одновременно с освоением рудных залежей. В течение XIX–начала XX в. появился ряд научных публикаций, посвященных месторождениям Питкяранты (Фурман, 1810; Иосса, 1834; Gadolin, 1856; Törnebohm, 1891; Trüstedt, 1907). В XX в., уже после завершения эксплуатации питкярантских рудников, Северное Приладожье стало объектом детальных изысканий с точки зрения тектоники, стратиграфии, минералогии, петрологии магматических и метаморфических пород. Особое внимание привлекали вопросы формирования и особенности минералогии рудоносных метасоматитов района Питкяранты, впоследствии освещенные в многочисленных работах советских и финских ученых (Eskola, 1951; Sakselä, 1951; Нефедов, 1973; Хазов, 1973; Шабынин, 1974; Иващенко, 1987). В это время возникли сведения о проявлениях в питкярантских рудных объектах разнообразной редкоэлементной (В, Ве, Мо, W, Bi, Те, Se, In, U) минерализации, изучение которой продолжилось и в XXI в. (Никольская, Ларин, 1972; Нефедов, 1973; Иващенко, 1987; Александров, 1990; Александров, Тронева, 2009; Иващенко, Голубев, 2015; Valkama et al., 2016; Ivashchenko, 2021).

Тем не менее нужно констатировать, что кристаллохимические особенности ряда минеральных видов из питкярантских метасоматитов до сих пор остаются охарактеризованными весьма слабо или вовсе не охарактеризованными; особенно это касается силикатов. Как следствие, недоработаны и многие аспекты генетической минералогии данного района. В наибольшей степени изученными в этом отношении остаются участки Люпикко, Кителя и Старое рудное поле, детальные минералогические сведения о которых приводятся в работах (Хазов, 1973; Gerasimova, 2007; Иващенко, Голубев, 2015; Ivashchenko, 2021). Е.И. Герасимовой получен значительный объем данных о силикатной минерализации кальцифиров мыса Ристиниеми и рудопроявления Бэжк, опубликованный, к сожалению, лишь частично (Gerasimova, 2007; Герасимова и др., 2008, 2009). Другие объ-

екты еще требуют изучения. Между тем в Питкярантском районе уже не одно десятилетие проводятся учебные минералогические практики для студентов МГУ и СПбГУ, активно посещается он и минералогами-коллекционерами; в последние годы разрабатывается проект о присвоении питкярантским техногенно-природным комплексам статуса памятника горно-индустриального наследия. Таким образом, целью данной работы являются, с одной стороны, определение обстановок формирования серпентинитов в карбонатных толщах и выявление типоморфных особенностей апокарбонатного серпентина, с другой – получение новых данных по минералогии метасоматитов Питкярантского района.

Первая статья посвящена сравнительной характеристике кальцит-серпентинитовых пород рудного поля Хопунваара (за которыми в литературе и закрепилось название “офикальцит”) разного генезиса.

#### ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА ИССЛЕДОВАНИЙ

Питкярантский рудный район расположен на южной окраине Карельского кратона в юго-восточной части Раахе-Ладожской тектонической зоны Фенноскандинавского щита. Архейские породы, возраст которых здесь оценивается в  $\approx 2.6$ – $2.7$  млрд лет, служат фундаментом для раннепротерозойского вулканогенно-осадочного комплекса, сформировавшегося в период от  $\approx 2.1$  до  $\approx 1.8$  млрд лет и представленного преимущественно (мета-) базальтами, песчаниками, гравелитами, алевритами, доломитами и известняками людиковийского надгоризонта (сортавальская серия), а также (мета-) песчаниками и алевритами калевийского надгоризонта (ладожская серия). В течение свекофеннского тектонометаморфического цикла ( $\approx 1.9$ – $1.8$  млрд лет) вулканогенно-осадочные толщи подверглись метаморфизму амфиболитовой фации, были смяты в складки и преобразованы в слюдяные и амфиболовые сланцы, амфиболиты, мраморы и кварциты. Метаморфический процесс сопровождался образованием анатектических расплавов с последующим внедрением тел гранитов и пегматитов в людиковий-калевийские породы (Nironen, 1997; Ладожская..., 2020).

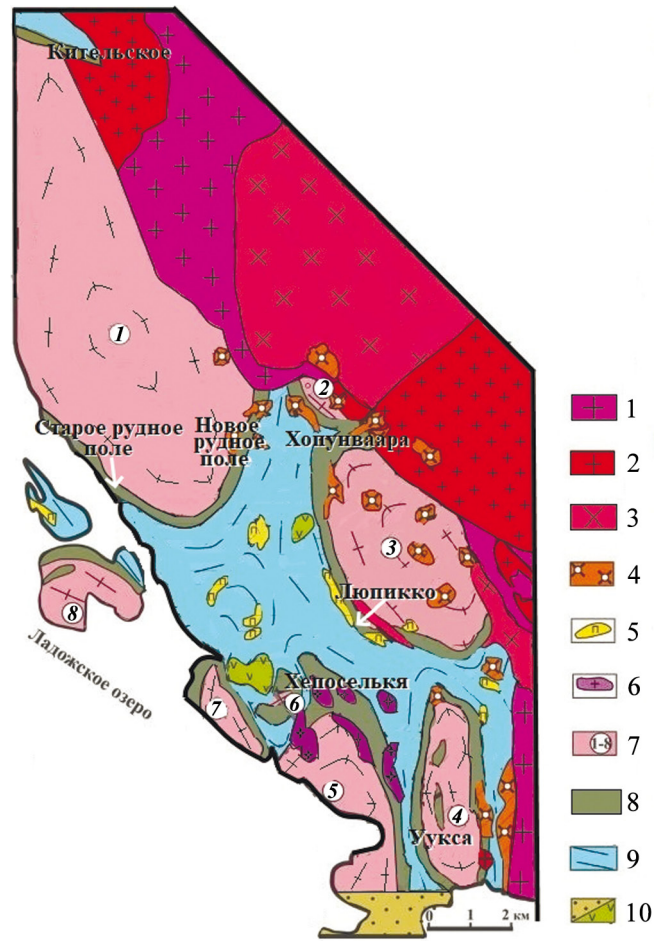
Породы архейского фундамента и палеопротерозойского супракрустального комплекса в данном районе прорваны Салминским батолитом, возраст которого (по данным U-Pb метода датирования по циркону) оценивается в  $1547 (\pm 0.7)$  –  $1530 (\pm 1.7)$  млн лет (Amelin et al., 1997). Породы массива подразделяются на два комплекса: габбро-анортозит-монзонитовый и рапакиви-гранитный. Среди гранитоидов выделяют три разновозрастные фазы внедрения: 1) биотит-амфиболовые граниты (питерлиты, выборгиты) и кварцевые сиениты; 2) биотито-

вые граниты; 3) Li-F топаз-содержащие граниты (Ларин и др., 1991; Amelin et al., 1991).

Месторождения и рудопроявления Питкярантского района расположены в северо-западном экзоконтакте Салминского батолита в зоне полого погружения кровли массива под вмещающие породы (рис. 1). Останцы архейского фундамента представлены здесь главным образом гранитогнейсами, слагающими ядра купольных структур (так называемых гранитогнейсовых куполов) коллизионно-магматического происхождения. В обрамлении гранитогнейсовых куполов залегают амфиболиты, доломитовые мраморы, слюдяные и амфиболовые сланцы питкярантской свиты сортавальской серии. Мраморы слагают два горизонта; по большей части они преобразованы в скарны и кальцифиры. Породы питкярантской свиты перекрыты кварц-сланцевыми сланцами и кварцитами ладожской серии. Метаморфические толщии прорваны небольшими телами свекофенских плагиогранитов, гранодиоритов и керамических пегматитов. В южной части описываемой территории все перечисленные комплексы пород перекрываются вулканогенно-терригенными отложениями салминской свиты, возраст которых оценивается в 1.48 млрд лет (Хазов, 1973; Ларин и др., 1991; Ладожская..., 2020).

В пределах Питкярантского района выделяется ряд рудных полей, сопряженных со скарнами и апоскарновыми метасоматитами: Старое рудное поле, Новое рудное поле, Хопунваара, Люпикко, Хепоселья, Уукса и Кителя (Келиваара). Скарновые тела приурочены к двум карбонатным горизонтам питкярантской свиты; их мощность варьирует в основном от 3 до 15 м, местами достигая 30 м, а протяженность – от нескольких десятков метров до 2 км (Хазов, 1973; Ларин и др., 1991). Формирование ранних магнезиальных скарнов нижнего горизонта происходило, предположительно, в свекофенское время, о чем свидетельствует возраст молибденита из скарнов Старого рудного поля и Кительского месторождения, определенный Re-Os методом, – 1827–1763 млн лет (Stein et al., 1996). Внедрение гранитов Салминского массива вызвало новую волну скарнирования вмещающих пород, в результате чего магнезиальные скарны нижнего горизонта подверглись замещению известковыми скарнами, а в верхнем горизонте образовались новые магнезиально-скарновые тела; их возраст оценивается в 1542.7 ( $\pm 1.5$ ) – 1536.6 ( $\pm 2.5$ ) млн лет (Amelin et al., 1997; Neymark et al., 2018). Впоследствии скарновые парагенезисы в разной мере претерпели замещение пневмолито-гидротермальными ассоциациями.

Серпентинизация наиболее широко развита в мраморах, скарнах и околоскарновых кальцифирах верхнего карбонатного горизонта питкярантской свиты и в настоящей работе изучена на примере рудного поля Хопунваара.



**Рис. 1.** Схема геологического строения Питкярантского рудного района (Ларин и др., 1991; Иващенко, Голубев, 2015).

1 – мелкозернистые граниты-рапакиви; 2 – биотитовые граниты-рапакиви; 3 – порфировидные амфибол-биотитовые граниты-рапакиви; 4 – Li-F граниты; 5 – керамические пегматиты; 6 – синорогенные плагиограниты и гранодиориты; 7 – гранито-гнейсовые купола: 1 – Питкярантский, 2 – Винбергский, 3 – Люпиковский, 4 – Уксинский, 5 – Ристиниемский, 6 – Хепосельский, 7 – Юляристинский, 8 – Пусунсаарский; 8 – амфиболиты, мраморы, сланцы, кварциты питкярантской свиты; 9 – слюдяные и амфиболовые сланцы ладожской серии; 10 – песчаники и базальты салминской серии.

**Fig. 1.** The scheme of the geological structure of the Pitkäranta mining district (Larin et al., 1991; Ivashchenko, Golubev, 2015).

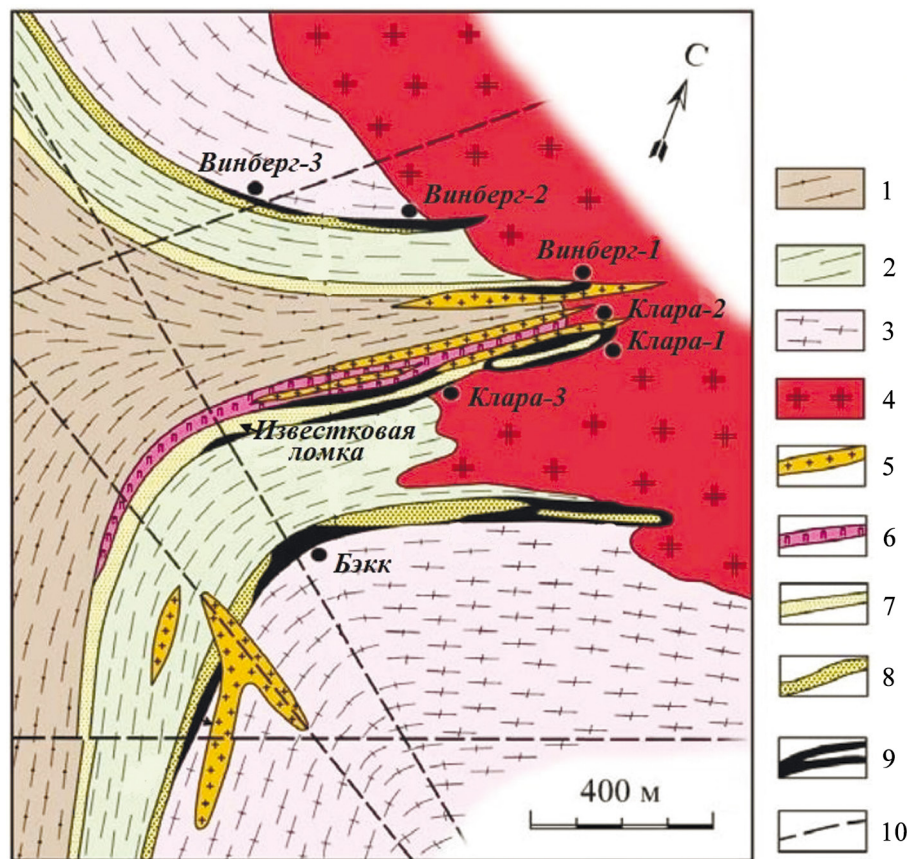
1 – fine-grained rapakivi granites; 2 – biotite rapakivi granites; 3 – porphyritic amphibole-biotite rapakivi granites; 4 – Li-F granites; 5 – ceramic pegmatites; 6 – synorogenic plagiogranites and granodiorites; 7 – granite-gneiss domes: 1 – Pitkäranta, 2 – Vinberg, 3 – Lupikko, 4 – Uksa, 5 – Ristiniemi, 6 – Heposel'skiy, 7 – Yularistinsky, 8 – Pusunsaar; 8 – amphibolites, marbles, shales, quartzites of the Pitkäranta suite; 9 – mica and amphibole schists of the Ladoga series; 10 – sandstones and basalts of the Salmi suite.

Рудное поле Хопунваара расположено в  $\approx 3.5$  км к востоку от г. Питкяранта, в северном обрамлении Люпиковского гранитогнейсового купола (см. рис. 1, 2). Оно включает рудники Винберг и Бэк, где шахтами вскрыты в основном скарновые тела нижнего карбонатного горизонта, а также рудопроявление Клара, приуроченное к серпентинизированным скарнам верхнего горизонта, возникшим на контакте доломитовых мраморов с протяженной дайкой литий-фтористых гранитов и пегматитов Салминского интрузива (см. рис. 2). Из шахт Клара-I, -II, -III и небольшого открытого карьера в конце XIX–начале XX в. велась добыча магнетитовой руды. В юго-западной части рудного поля Хопунваара находится небольшой карьер Известковая ломка длиной  $\approx 110$  м и шириной 3–20 м, из которого в этот же период добывали силикатный мрамор,

используемый в качестве флюса для местного металлургического производства (Борисов, 2017). В южном окончании карьера проявлены описанные О. Трюстедтом (Trüstedt, 1907) ритмично-зональные флюорит-везувиан-магнетитовые “рудные трубки”; мраморы интенсивно серпентинизированы.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Данная работа основана на результатах изучения 30 образцов серпентинитов, отобранных на рудном поле Хопунваара (Известковая ломка и рудник Клара). Поскольку на руднике Клара к настоящему времени для исследований доступны лишь отвалы, установить точное положение того или иного типа породы в геологическом разрезе не представляет



**Рис. 2.** Схема геологического строения рудного поля Хопунваара (Ладожская..., 2020).

1 – слюдяные сланцы ладожской серии, 2 – амфиболиты и амфиболовые сланцы питкярантской свиты, 3 – гранито-гнейсы, 4 – граниты-рапакиви Салми массива, 5 – Li-F граниты, 6 – пегматиты, 7 – верхний карбонатный горизонт питкярантской свиты, 8 – нижний карбонатный горизонт питкярантской свиты, 9 – скарны, 10 – тектонические нарушения.

**Fig. 2.** The scheme of the geological structure of the Hopunvaara ore field (Proterozoic..., 2020).

1 – mica schists of the Ladoga series, 2 – amphibolites and amphibole schists of the Pitkyaranta suite, 3 – granite gneiss, 4 – rapakivi granites of the Salmi massif, 5 – Li-F granites, 6 – pegmatites, 7 – upper carbonate horizon of the Pitkyaranta suite, 8 – lower carbonate horizon of the Pitkyaranta suite, 9 – skarns, 10 – tectonic faults.

ся возможным, так что отнесение образцов к скарнам и околосокарновым кальцифирам выполнено по косвенным признакам.

Первичные описания прозрачно-полированных шлифов, а также фотографии в проходящем свете сделаны с помощью оптического микроскопа Axio-plan 2 Imaging на кафедре минералогии Геологического факультета МГУ.

Данные по химическому составу минералов и РЭМ-фотографии в отраженных электронах получены с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM648LV с комбинированной системой на основе энергодисперсионного спектрометра INCA Energy-350 и волнового спектрометра INCA Wave-500 (ускоряющее напряжение 20 кВ, ток электронного зонда 10 нА, диаметр зонда около 3 мкм) в Лаборатории локальных методов исследования вещества на кафедре петрологии Геологического факультета МГУ. В анализах минералов, содержащих одновременно F и Fe, в связи с наложением линий  $F\alpha$  и  $FeL\alpha$  концентрация F корректировалась с использованием поправок, предложенных в работе (Flemetakis et al., 2020).

Расчет эмпирических формул серпентина выполнен на 7 атомов O, клинохлора – на 14 атомов O, флогопита – на 11 атомов O, оливина – на 4 атома O, доломита – на 2 атома металла, кальцита – на 1 атом металла. Способы расчета прочих минералов указаны в тексте. Формульные коэффициенты (а.ф. – атомы на формулу) приведены с точностью 0.00n для минералов с базисом расчета  $\leq 3$ , в остальных случаях ввиду возрастающей погрешности расчета – до 0.0n. Все железо рассчитано как  $Fe^{2+}$ .

Порошковые дифрактограммы получены на дифрактометре STOE-STADI MP (геометрия Дебая–Шеррера) с использованием  $CuK\alpha$ -излучения на кафедре кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ (аналитик Д.А. Ксенофонтов). Для удаления примеси кальцита пробы предварительно обрабатывались холодным 10%-м раствором HCl.

Регистрация инфракрасных (ИК) спектров осуществлялась с помощью ИК-фурье-спектрометра ФСМ-1201 (ЛОМО, Россия) в волновом диапазоне 400–4000  $cm^{-1}$  в режиме “пропускание”. Пробы готовились в виде суспензии на основе вазелинового масла.

Съемка спектров КРС (рамановских спектров) выполнена на спектрометре EnSpectr R532 (Россия) в диапазоне 200–4000  $cm^{-1}$  в режиме накопления сигнала в течение 1 с при усреднении по 100–150 экспозициям. Мощность лазерного пучка составляла 12 мВт, длина волны 532 нм.

Термографические характеристики серпентина получены на дериватографе Q1500 при нагревании проб до 100°C (аналитик Л.В. Мельчакова). Масса навесок 60 мг, скорость нагрева 20°/мин.

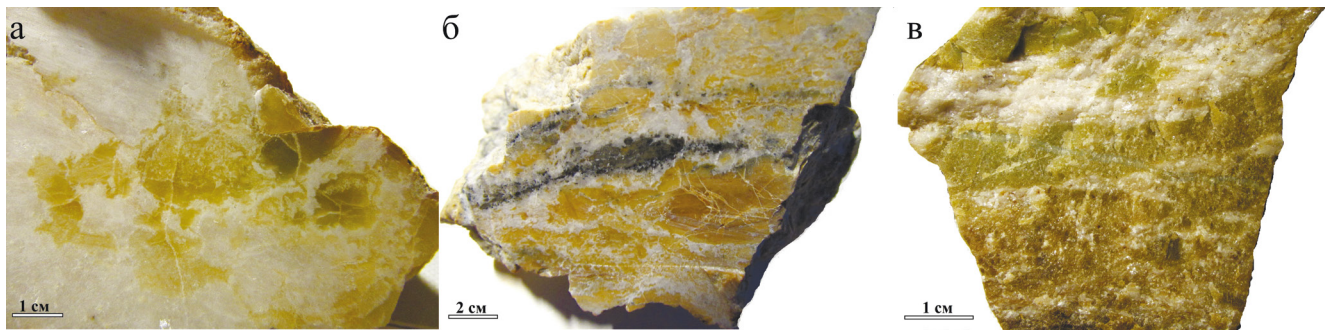
ИК- и КР-спектроскопические, а также термические исследования выполнены на кафедре минералогии Геологического факультета МГУ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

### Офикальцит карьера Известковая ломка

В бортах карьера наблюдаются выходы средне- и мелкокристаллических белых или светло-серых доломитовых мраморов. Массивный серпентин, полупрозрачный или мутный, окрашенный в светлые тона лимонно- и медово-желтого, желтовато-коричневого и желто-зеленого цвета, нередко бесцветный, образует среди них линзы до нескольких десятков сантиметров в поперечнике мощностью до 5–7 см, а также мелкие гнезда неправильной формы (рис. 3а). В отдельных участках карьера офикальцитовая порода сложена фарфоровидным бледно-кремово-желтым, пастельно-коричневым или бледно-желто-зеленым серпентином с сетью тонких прожилков (толщиной в основном не более 1–2 мм) и гнезд белого мелкокристаллического кальцита; иногда среди нее встречаются линзы просвечивающего цветного серпентина. С такими фарфоровидными агрегатами пространственно сопряжены жилки мелкозернистого магнетита, мощность которых варьирует от 0.5 мм до 2.0 см (рис. 3б).

Изучение сколов породы с помощью сканирующей электронной микроскопии показало, что агрегаты полупрозрачного серпентина сложены параллельно срастающимся нитевидными кристаллами длиной 0.01–0.30 мм и толщиной не более 1 мкм либо сильно расщепленными пластинками (рис. 4а). Под оптическим микроскопом в прозрачно-полированных шлифах видно, что параллельно-волоконистые агрегаты чередуются с тонкими (в основном <0.05 мм) прожилками кальцита, расположенными перпендикулярно удлинению индивидов серпентина (рис. 5а, б). Местами прожилки кальцита образуют сеть ромбических или неправильных шестиугольных ячеек (величиной 0.1–0.5 мм в сечении), внутренние части которых состоят из серпентиновых агрегатов с различной ориентировкой волокон. Наблюдаются в срезах и практически мономинеральные серпентиновые участки площадью до 1 мм<sup>2</sup>. Сравнительно крупные выделения кальцита, состоящие из зерен величиной 0.1–0.5 мм, в свою очередь, отмечаются преимущественно по периферии таких карбонатно-силикатных гнезд (в меньшей степени – среди них) и включают вростки серпентина размером от первых микрон до 0.05 мм (по-видимому, это скопления волокон, ориентированных под углом к плоскости шлифа) и такие же мелкие реликтовые включения доломита (рис. 5е). Отмечены здесь и своеобразные “графические” сращения серпентина

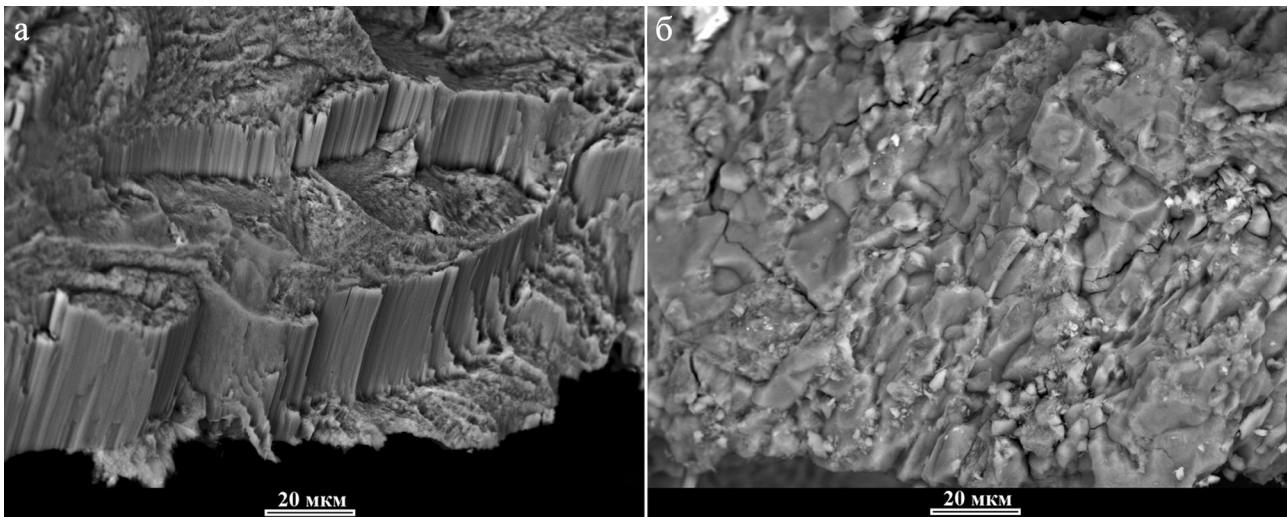


**Рис. 3.** Офикальцит рудного поля Хопунваара.

а, б – Известковая ломка, в – Клара.

**Fig. 3.** Ophicalcite of the Hopunvaara ore field.

а, б – Izvestkovyi quarry, в – Klara.



**Рис. 4.** Строение агрегатов полупрозрачного (а) и фарфоровидного (б) серпентина (вид в сколах) из карьера Известковая ломка.

РЭМ-фото в отраженных электронах.

**Fig. 4.** Structure of translucent (а) and porcelain-like (б) serpentine aggregates from the Izvestkovyi quarry.

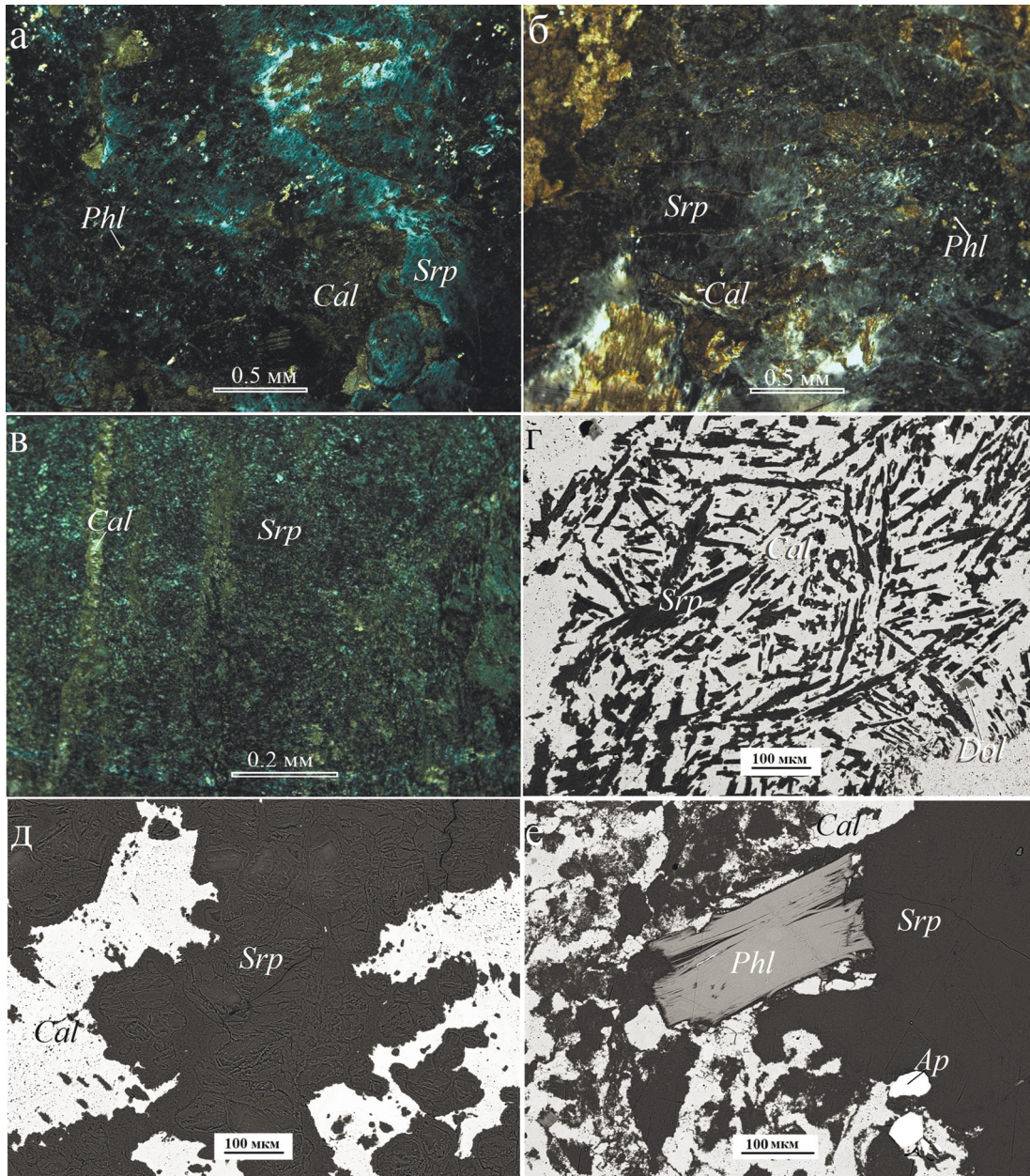
SEM (BSE) images.

и кальцита (рис. 5г). Мощность существенно кальцитовых кайм варьирует от 1 до 5 мм; далее в породе появляются зерна неизменного доломита. В целом объемные соотношения между кальцитом и серпентином в таком офикальците близки к 1 : 1.

Сколы фарфоровидного серпентина при используемых увеличениях сканирующего электронного микроскопа выглядят гладкими, по некоторым направлениям – занозистыми (см. рис. 4б); “зерна” напоминают плохо развитые кристаллы доломита (по-видимому, это псевдоморфозы по карбонату, образованные поликристаллическими серпентиновыми агрегатами). При оптических наблюдениях в шлифах такой серпентин выглядит тонкозерни-

стым; его индивидуы трудноразличимы (см. рис. 5в). Как и в предыдущем случае, в подобных агрегатах наблюдаются тонкие (до 0.05 мм) прожилки кальцита, ориентированные преимущественно параллельно друг другу, а также обильные очень мелкие (обычно <0.01 мм) ксеноморфные зерна этого карбоната.

Иногда как среди полупрозрачных, так и среди фарфоровидных участков встречаются агрегаты волокнисто-петельчатого строения, где хорошо заметны очертания округлых в сечении зерен размером 0.05–0.10 мм, полностью замещенных серпентином (по-видимому, изначально это был форстерит или минералы группы гумита) (см. рис. 5д).



**Рис. 5.** Офикальцит из карьера Известковая ломка.

а, б – микростроение полупрозрачных кальцит-серпентиновых агрегатов; в – микростроение фарфоровидных агрегатов; г – “графические” сращения серпентина и кальцита с реликтами доломита; д – псевдоморфозы серпентина по субидiomорфным зернам (вероятно, форстерита); е – флогопит и апатит в кальцит-серпентиновом агрегате. *Srp* – серпентин, *Cal* – кальцит, *Dol* – доломит, *Phl* – флогопит, *Ap* – апатит. а-в – фото в проходящем свете, николи +; г-е – РЭМ-фото в отраженных электронах.

**Fig. 5.** Ophicalcite from the Izvestkovyi quarry.

а, б – microstructure of translucent calcite-serpentine aggregates; в – microstructure of porcelain-like aggregates; г – “graphic” accretions of serpentine and calcite with dolomite relics; д – pseudomorphs of serpentine after subidiomorphic grains (probably forsterite); е – phlogopite and apatite in the calcite-serpentine aggregate. *Srp* – serpentine, *Cal* – calcite, *Dol* – dolomite, *Phl* – phlogopite, *Ap* – apatite. а-б – in transmitted light; г-е – SEM (BSE) images.

В порошковых рентгенограммах полупрозрачного серпентина отчетливо проявлены рефлексы с  $d = 4.18$  и  $3.90 \text{ \AA}$  (табл. 1), характерные для ли-

зардита и отсутствующие у хризотиллов и повленхризотиллов (Варлаков, 1999). Соотношение интенсивностей отражений  $2.49$  и  $2.45 \text{ \AA}$  указывает на

**Таблица 1.** Порошковые рентгенограммы серпентина из офикальцитовых пород Известковой ломки и рудопроявления Клара**Table 1.** Powder X-ray diffraction data of serpentine from ophicalcite of the Izvestkovyi quarry and the Klara mine

Лимонно-желтый полупрозрачный, Известковая ломка		Коричневый фарфоровидный, Известковая ломка		Салатово-зеленый, Клара	
d, Å	I/I <sub>0</sub>	d, Å	I/I <sub>0</sub>	d, Å	I/I <sub>0</sub>
7.27	100	7.27	100	7.36	100
4.55	20	4.55	17	4.61	38
4.18	7	4.23	5		
3.90	6	3.84*	3	3.87	25
3.65	70	3.64	69	3.66	95
3.02*	10	3.02*	40		
2.88	1	2.89	3	2.90**	9
		2.65	5		
2.58	14	2.62	5		
2.490	38	2.491	59	2.500	65
2.448	16				
		2.333	2		
2.144	7	2.144	14	2.150	26
2.092	5	2.088	19		
1.828	2	1.820	2	1.824	12
1.789	4	1.793	7	1.793	16
1.731	3	1.736	3		
		1.623	2		
1.532	26	1.532	22	1.535	30
1.502	8	1.505	12	1.508	18
1.461	2	1.462	2		
1.416	1	1.418	5	1.419	10

\*Увеличение интенсивности отражения обусловлено наложением рефлекса, принадлежащего кальциту.

\*\*Рефлекс доломита. Отражения с  $d = 10.05$  и  $3.34$  Å ( $I < 4$ ), относящиеся к наиболее интенсивным рефлексам флогопита, в таблице не внесены.

\*The increase in the intensity of reflection is due to the imposition of a reflex belonging to calcite.

\*\*The reflex of dolomite. Reflections  $d = 10.05$  and  $3.34$  Å ( $I < 4$ ), related to the most intense reflexes of phlogopite, are not included in the table.

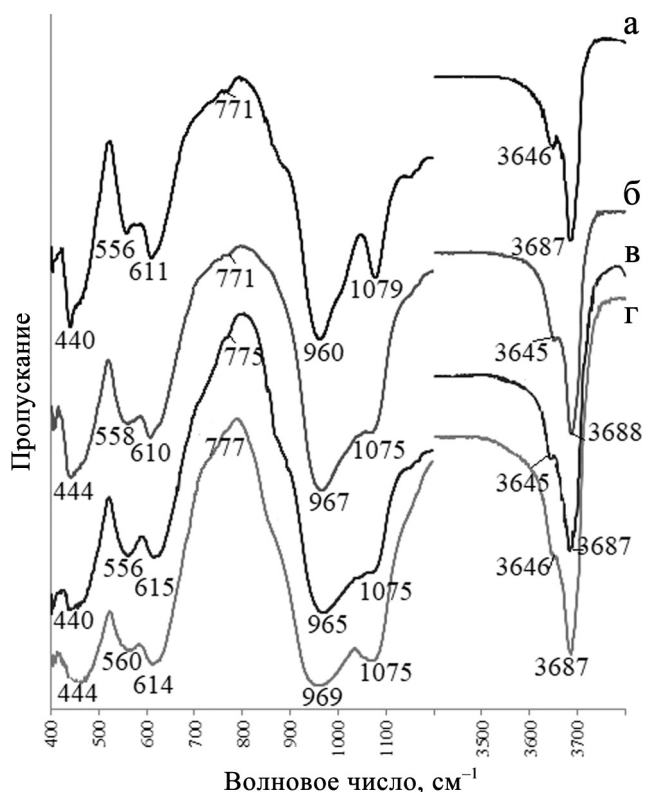
присутствие клинохризотила при преобладании лизардита. В случае фарфоровидного серпентина рентгенодифракционная картина чисто лизардитовая (клинохризотил здесь не диагностирован). Отражения, характерные для антигорита, в полученных дифрактограммах не наблюдаются.

Инфракрасные спектры обеих разновидностей серпентина (рис. 6а, б, табл. 2) соответствуют спектрам лизардита (Yariv, Heller-Kallai, 1973; Farmer, 1974; Лютоев, 2000; Balan et al., 2021; экспериментальные данные в табл. 2). Особенностью спектров фарфоровидного серпентина является четко выраженный дублет в области валентных антисимметричных колебаний ( $\nu_{as}$ ) связей Si–O и Si–O–Si ( $900$ – $1100$  см<sup>-1</sup>), более типичный для антигорита, чья упорядоченная структура способствует проявлению эффекта поляризации. Похожий ИК-спектр приведен в работе (Yariv, Heller-Kallai, 1973) для лизардита с волокнистым строением агрегатов; по мнению этих авторов, возникновение дублета обусловлено усилением поглощения в направлении длинной оси волокон. Из этого можно заключить,

что скопления лизардита, слагающие фарфоровидные массы, тоже характеризуются волокнистым строением, хотя это не очевидно при оптических наблюдениях.

В ИК-спектрах спектров полупрозрачного серпентина (т. е. смеси лизардита и хризотила) не проявлен обычный для хризотила триплет в области  $900$ – $1100$  см<sup>-1</sup>, что обусловлено, вероятно, наложением частот колебаний двух разных полиморфных модификаций. Изучение образцов локальным методом КР-спектроскопии (рис. 7б, табл. 2) тем не менее показывает, что в участках волокнистого строения преобладает хризотил, о чем свидетельствуют отсутствие расщепления полосы  $3700$  см<sup>-1</sup> в области валентных колебаний ОН-групп и смещение полосы  $\nu_{as}$  Si–O в высокочастотную сторону (Rinaudo et al., 2003; Compagnoni et al., 2021).

Кривые нагревания серпентина из мраморов (рис. 8а, б) фиксируют интенсивные эндотермические эффекты в диапазоне  $650$ – $750$ °С с максимумом  $690$ °С у фарфоровидной разновидности и  $700$ °С – у полупрозрачной, что тоже типично для



**Рис. 6.** ИК-спектры серпентина из офикальцитовых пород Известковой ломки (а, б) и рудопроявления Клара (в, г).

а – коричневый фарфоровидный, б – лимонно-желтый полупрозрачный, в – медово-желтый, г – яблочно-зеленый.

**Fig. 6.** IR spectra of serpentine from ophicalcite of the Izvestkovyi quarry (a, б) and the Klara mine (в, г).

а – brown porcelain-like, б – lemon-yellow translucent, в – honey-yellow, г – apple-green.

лизардита и хризотила: согласно статистическим данным (Faust, Fahey, 1964), пики эндотермических эффектов у этих полиморфных модификаций серпентина лежат преимущественно в диапазоне 640–715°C, а у антигорита – в области 790–802°C.

По химическому составу (табл. 3) весь серпентин из мраморов маложелезистый ( $f_e = \text{Fe} : (\text{Mg} + \text{Fe}) \leq 0.03$ ): в коричневых и желто-зеленых разновидностях разной цветовой насыщенности содержание  $\text{Fe}^{2+}$  варьирует в пределах 0.01–0.04 а.ф., а в бесцветных и желтых не превышает 0.01 а.ф. Количество Al тоже мало – не более 0.04 а.ф.

Ассоциирующий с серпентином кальцит достаточно чист в химическом отношении, лишь в нескольких его анализах зафиксированы примеси MgO до 0.5 мас. % и FeO до 0.1 мас. % (табл. 4, ан. 7–8). Состав доломита из включений в кальците идентичен составу породообразующего доломита мраморов (см. табл. 4, ан. 1–3).

Как в серпентиновых линзах и жилах, так и непосредственно в мраморах встречается флогопит, местами весьма обильный, представленный бесцветными хаотично расположенными чешуйками до 2 мм в поперечнике (см. рис. 5е). Содержание  $\text{Fe}^{2+}$  в нем составляет 0.01–0.05 а.ф.; концентрация F варьирует от 0.15 до 0.63 а.ф.; отмечается примесь Ti до 0.07 а.ф. (табл. 5). В небольшом количестве в породе присутствует OH-содержащий фторапатит в виде сильно трещиноватых округлых (в сечении) зерен.

### Офикальцит рудопроявления Клара

Карбонат-серпентиновые породы рудопроявления Клара характеризуются ритмично-полосчатым строением, где серпентиновые “ритмы” мощностью 0.5–3.0 см чередуются с карбонатными (доломит-кальцитовыми) прослоями различной толщины. Встречаются в отвалах и глыбы серого среднекристаллического мрамора с серпентиновыми линзами. Серпентин просвечивает в тонких сколах и окрашен преимущественно в медово-желтый, желто-коричневый, яблочно-зеленый и оливковый цвета (см. рис. 3в).

В шлифах хорошо видно, что серпентин образует псевдоморфозы по овальным в сечении зернам величиной 0.05–0.20 мм и заполняет пространство между ними. Агрегаты серпентина преимущественно ячеисто-петельчатые, шнуровидные, местами – гребенчатые с параллельным расположением шнуров (рис. 9а–г). Количество  $\text{Fe}^{2+}$  в серпентине варьирует от 0.02 до 0.10 а.ф. ( $f_e = 0.01–0.03$ ) (см. табл. 3); ядра ячеек обычно менее железистые по сравнению с краями. Содержание Al не превышает 0.09 а.ф.; нередко фиксируется примесь Mn (не более 0.01 а.ф.  $\text{Mn}^{2+}$ ). Главной особенностью является присутствие F (0.13–0.31 а.ф.). Реликты исходного минерала в серпентиновых агрегатах не сохраняются, однако в небольшом количестве в виде включений в кальците встречаются мелкие кристаллы высокомагнезильного форстерита (рис. 9д) состава  $\text{Fo}_{92–96}$  (табл. 6).

Данные порошковой рентгенографии (см. табл. 1) показывают, что серпентин здесь представлен преимущественно лизардитом, но с менее упорядоченной структурой по сравнению с аподоломитовым, возможно – сочетанием разных политипов. В ИК-спектрах такого серпентина (см. рис. 6в, г; табл. 2) полосы валентных колебаний связей Si–O и Si–O–Si широкие и различающиеся по конфигурации для разных по цвету образцов. Максимум эндотермического эффекта приходится на 720°C (см. рис. 8в).

В гребенчатых агрегатах, предположительно, находится антигорит, на что указывают как оптические наблюдения, так и спектроскопические данные – появление в ИК- и КР-спектрах компонент с

**Таблица 2.** Частоты полос ( $\text{cm}^{-1}$ ) в ИК- и КР-спектрах серпентина из офикальцитовых пород Питкярантского рудного района, а также в спектрах антигорита из Миасского района (Южный Урал), лизардита и хризотила Баженовского месторождения (Средний Урал) (интерпретация Tritscharek et al., 2012; Balan et al., 2021)

**Table 2.** Band frequencies ( $\text{cm}^{-1}$ ) in the IR and Raman spectra of serpentine from opicalcite rocks of the Pitkäranta mining district and in the spectra of antigorite (Miass, Southern Urals), lizardite and chrysotile (Bazhenovskoye deposit, Middle Urals) (interpretation by Tritscharek et al., 2012; Balan et al., 2021)

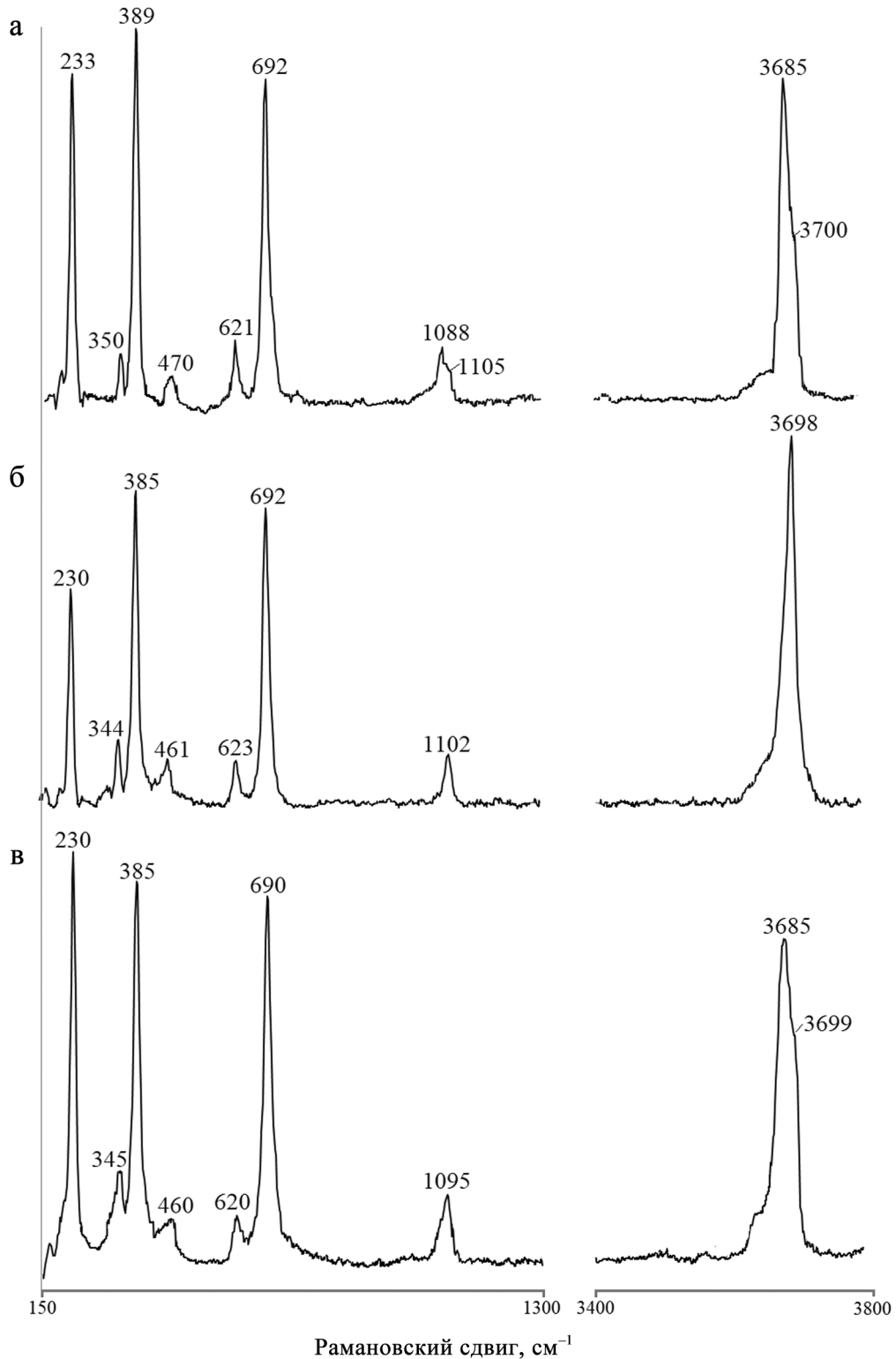
Серпентин	Инфракрасный спектр				Рамановский спектр								
	$\delta \text{SiO}_4$	Mg-O + трансл. O-H	OH-Mg-OH трансл.	O-H либр.	$\nu_{\text{as}} \text{Si-O}$ и $\text{Si-O-Si}$	$\nu \text{O-H}$	OH...O	$\delta \text{SiO}_4$	Mg-OH + $\delta \text{SiO}_4$	OH-Mg-OH трансл.	$\nu_s \text{Si-O-Si}$	$\nu_{\text{as}} \text{Si-O}$	$\nu \text{O-H}$
Коричневый фарфоровидный, Известковая ломка	440	556	611	771	960 1079	3646 3687	233	350	389s 470	621	692s	1088 1105sh	3685 3700sh
Желтый полупрозрачный, Известковая ломка	444	558	610	771	967 1075	3645 3688	230	344	385s 461	623	692s	1102	3698
Яблочно-зеленый, Клара	440	556	615	775	965 1075	3645 3687	230	345	385s 460	620	690s	1095	3685 3699sh
Медово-желтый, Клара	444	560	614	777	969 975* 1075	3646 3674* 3687	231	342	386s 463	620 630sh*	691s 712sh*	1050* 1099 1106sh	3680* 3687sh 3692 3699sh
Антигорит, Миасский р-н	445	560	615	773	980 1080	3675	230	303 340	378s 420 462	635	685s 707sh	1045	3673 3700
Лизардит, Баженовское месторождение	435	560	610	771	960 1080	3644 3685	230	346	383s 464	622	690s	1095	3680 3706
Хризотил, Баженовское месторождение	432		600	773	955 1020 1080	3640 3690	231	345	390s 464	624	694s	1106	3700

\*Слабые полосы, относящиеся к антигиту и проявившиеся в отдельных спектрах.

Примечание.  $\nu$  – валентные,  $\delta$  – деформационные, либр. – либрационные, трансл. – трансляционные.

\*Weak bands related to antigorite and manifested in some spectra.

Note.  $\nu$  – stretching vibrations,  $\delta$  – bending, либр. – libration, трансл. – translational.

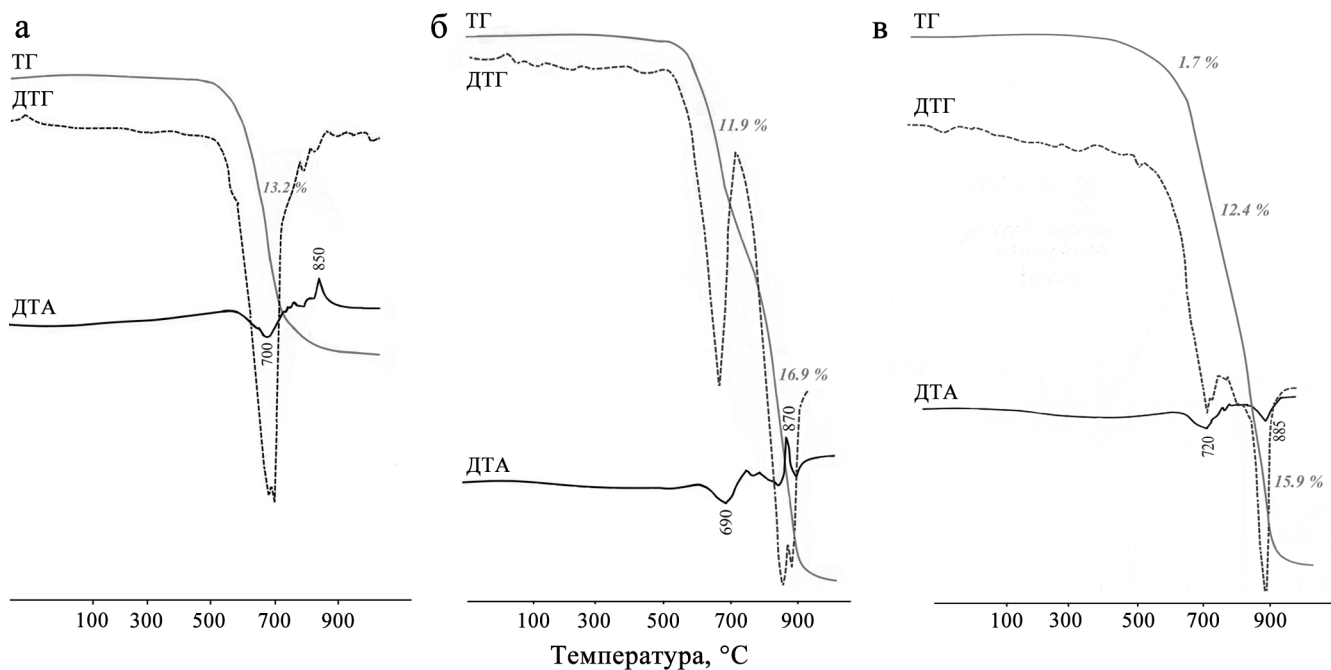


**Рис. 7.** КР-спектры серпентина из офикальцитовых пород Известковой ломки (а, б) и рудопроявления Клара (в):

а – коричневый фарфоровидный, б – лимонно-желтый полупрозрачный, в – яблочно-зеленый.

**Fig. 7.** Raman spectra of serpentine from ophicalcite of the Izvestkovyi quarry (а, б) and the Klara mine (в).

а – brown porcelain-like, б – lemon-yellow translucent, в – apple-green.



**Рис. 8.** Кривые нагрева серпентина из офикальцитовых пород Известковой ломки (а, б) и рудопроявления Клара (в).

а – лимонно-желтый полупрозрачный (после обработки HCl); б – коричневый фарфоровидный (после обработки HCl; в силу того что кальцит в данном случае образует очень мелкие включения, значительная его доля сохраняется в пробе и после обработки порошка кислотой); в – яблочно-зеленый (без обработок). Эндотермические эффекты в области выше 750°C и связанная с ними потеря массы (15.9–16.9%) обусловлены разложением присутствующих в пробах карбонатов.

**Fig. 8.** Heating curves of serpentine from oficalcite of the Izvestkovyi quarry (а, б) and the Klara mine (в).

а – lemon-yellow translucent (after HCl treatment); б – brown porcelain-like (after HCl treatment; due to the fact that calcite in this case forms very small inclusions, a significant proportion of it remains in the sample even after acid treatment of the powder); в – apple-green (without HCl treatment). The endothermic effects in the region above 750°C and the associated weight loss (15.9–16.9%) are due to the decomposition of carbonates.

частотами 3674–3680  $\text{cm}^{-1}$  в области  $\nu$  O–H и смещение пиков поглощения полосы  $\nu_{\text{as}}$  Si–O в высокочастотную сторону в ИК-спектрах. Методом порошковой рентгенографии установить присутствие в этих образцах антигорита не удастся из-за тесной ассоциации серпентина с доломитом, интенсивные рефлексы которого перекрывают ряд характерных для антигорита отражений.

Существенно карбонатные участки породы сложены преимущественно белыми ксеноморфными зернами кальцита размером 0.5–1.0 мм с многочисленными субидiomорфными включениями доломита величиной от первых микрон до 0.2 мм, который по составу аналогичен доломиту из мраморов. Рядом с агрегатами серпентина наблюдаются, кроме того, скопления доломита, обогащенного Ca и Mn (см. табл. 4, ан. 4–5); среди него, в свою очередь, отмечаются включения кальцита. В зернах карбонатов заключены мелкие (обычно <10 мкм) обильные ксеноморфные вкрапления флюорита, который придает карбонатным агрегатам сиреневый оттенок. Как в существенно карбо-

натных, так и в сложенных серпентином участках породы весьма обилён флогопит (местами на него приходится до 10–15% объема породы), образующий бесцветные чешуйки до 1 мм диаметром, которые обволакиваются, но не замещаются серпентином. Эта слюда тоже высокомагнезиальная ( $f_{\text{e}} \leq 0.02$ ), содержащая до 0.07 а.ф. Ti. Концентрация F варьирует преимущественно в пределах 0.15–0.40 а.ф.; встречается и фторфлогопит с 1.18 а.ф. F (см. табл. 5).

Рудные минералы в такой породе представлены в основном сфалеритом в виде зернистых вкраплений величиной до 2 мм (см. рис. 9г). Средний состав сфалерита отвечает эмпирической формуле  $(\text{Zn}_{0.946}\text{Fe}_{0.045}\text{Mn}_{0.005}\text{Cd}_{0.002})_{\Sigma 0.998}\text{S}_{1.002}$  (расчет на сумму атомов, равную 2). В виде единичных мельчайших (<50 мкм) включений в серпентине и карбонатах встречены галенит, шеелит, гетеролит  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  и бадделеит  $\text{ZrO}_2$  (Hf-содержащий).

Для рудника Клара-I характерно развитие по серпентин-карбонатным породам маломощных (1–5 мм) прожилков, которые либо состоят только

**Таблица 3.** Химический состав серпентина из офикальцитовых пород Известковой ломки (1–5) и рудопроявления Клара (6–10)

Table 3. Chemical composition of serpentinite from ophicalcite of the Izvestkovyi quarry (1–5) and the Klara mine (6–10)

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	мас. %									
MgO	42.02	42.43	41.30	41.57	42.43	41.69	41.85	40.05	41.96	41.36
MnO			0.08		0.05	0.14	0.08	0.15	0.10	0.10
FeO	0.23	0.23	1.03	0.68	0.13	1.17	0.44	1.94	1.22	2.36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36		0.55	0.68	0.05		0.44	1.54	0.07	0.14
SiO <sub>2</sub>	43.66	43.77	43.58	43.06	43.46	42.60	43.09	41.67	42.36	42.22
F				0.07		0.88	1.51	1.86	2.07	1.06
Cl	0.10			0.15		0.19		0.06		0.07
H <sub>2</sub> O <sub>расч</sub> *	12.88	12.93	12.90	12.76	12.88	12.27	12.11	11.73	11.73	12.17
O = (F, Cl) <sub>2</sub>	-0.02			-0.06		-0.41	-0.64	-0.79	-0.87	-0.47
Сумма	99.23	99.36	99.51	98.91	99.00	98.66	98.88	98.21	98.64	99.01
Формула в расчете на 7 атомов O										
Mg	2.91	2.93	2.86	2.89	2.94	2.93	2.92	2.83	2.95	2.91
Mn			0.00		0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
Fe <sup>2+</sup>	0.01	0.01	0.04	0.03	0.01	0.05	0.02	0.08	0.05	0.09
Al	0.02		0.03	0.04	0.00	0.01	0.02	0.07	0.00	
∑M	2.94	2.94	2.95	2.96	2.95	3.00	2.96	2.99	3.00	2.99
Al								0.02		0.01
Si	2.03	2.03	2.03	2.01	2.02	2.01	2.01	1.98	2.00	1.99
∑T	2.03	2.03	2.03	2.01	2.02		2.01	2.00	2.00	2.00
F				0.01		0.13	0.22	0.28	0.31	0.16
Cl	0.01			0.01		0.02		0.00		0.01
OH	3.99	4.00	4.00	3.98	4.00	2.85	3.78	3.72	3.69	3.83
fe	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.03	0.02	0.03

\*Содержание H<sub>2</sub>O рассчитано по стехиометрии: (OH + F + Cl) = 4.

Примечание. Здесь и далее пустая клетка означает содержание компонента ниже предела обнаружения. ∑M = Mg + Mn + Fe + <sup>M</sup>Al, ∑T = Si + <sup>T</sup>Al, fe = Fe/(Fe + Mg). 1, 2 – лимонно-желтый просвечивающий; 3, 4 – коричнево-красный фарфоровидный; 5 – кремово-желтый фарфоровидный; 6 – коричневый; 7 – медово-желтый; 8–10 – травяно-зеленый.

\*The content of H<sub>2</sub>O is calculated by stoichiometry: (OH + F + Cl) = 4.

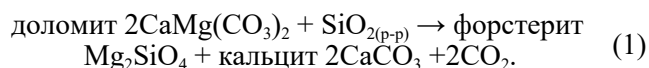
Note. Hereafter, an empty cell means the content of the component below the detection limit. ∑M = Mg + Mn + Fe + <sup>M</sup>Al, ∑T = Si + <sup>T</sup>Al, fe = Fe/(Fe + Mg). 1, 2 – lemon yellow translucent; 3, 4 – brown porcelain-like; 5 – creamy yellow porcelain-like; 6 – brown; 7 – honey yellow; 8–10 – grass green.

из белого кальцита и серовато-голубого серпентина (антигорита по данным КРС), либо имеют тонкое ритмично-зональное строение с чередованием прерывистых прослоев гематита, флюорита, кальцита, доломита, серпентина и заключают мельчайшие (до 20 мкм) кристаллы шеелита и касситерита (см. рис. 9е). Карбонаты в таких прожилках отличаются от породообразующих повышенными концентрациями Mn и Fe (см. табл. 4, ан. 9–10). Гематит представлен в том числе W-содержащей разновидностью (до 2.9 мас. % WO<sub>3</sub>). Серпентин из прожилков простого строения в шлифах выглядит однородным и напоминает протяженные ленты, ориентированные вдоль удлинения прожилка (см. рис. 9б). По составу такой серпентин не имеет существенных отличий от замещающего оливина, концентрация F в нем составляет 0.28–0.30 а.ф. В прожилках с гематитом и флюоритом его выделения более дискретны и сопровождаются обогащенными Al участками величиной 30–100 мкм, по со-

ставу отвечающими клинохлору (Mg<sub>4.45</sub>Al<sub>1.11</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>0.39</sub>Mn<sub>0.01</sub>)<sub>∑5.96</sub>[Si<sub>2.96</sub>Al<sub>1.04</sub>O<sub>10</sub>](OH<sub>7.96</sub>F<sub>0.04</sub>)<sub>∑8.00</sub>.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рудопроявлении Клара главным протолитом для офикальцитовых пород служили форстеритовые кальцифировые (возможно, с минералами группы гумита – см. далее). Скопления форстерита возникли, очевидно, при скарнировании доломитовых мраморов в результате внедрения гранитоидов Салминского интрузива:



Данная реакция начинается при ≈400°C; в целом температура при формировании магнезиальных скарнов достигает температуры гранитного солидуса, а затем начинает снижаться. По мере остывания системы рН магматогенных флюидов последо-

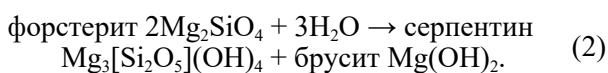
**Таблица 4.** Химический состав доломита и кальцита рудного поля Хопунваара**Table 4.** Chemical composition of dolomite and calcite of the Hopunvaara ore field

Компонент	Доломит						Кальцит			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	мас. %									
CaO	30.20	30.43	30.23	31.13	32.93	28.79	54.67	54.07	51.23	52.87
MgO	20.20	20.70	20.22	18.26	18.28	16.64	0.47		2.01	0.36
MnO				1.31	1.20	3.04			0.05	1.49
FeO	0.21		0.07			4.03	0.09		0.07	0.28
CO <sub>2</sub> расч	46.95	48.59	47.95	47.25	48.66	47.18	45.45	44.34	44.40	44.93
Сумма	97.57	99.71	98.47	97.95	101.08	99.69	100.68	98.41	97.77	99.92
Формула в расчете на сумму атомов металлов, равную										
	2						1			
Ca	1.033	1.027	1.035	1.081	1.110	1.001	0.987	1.000	0.946	0.965
Mg	0.956	0.973	0.963	0.883	0.858	0.806	0.012		0.052	0.009
Mn				0.036	0.032	0.084			0.001	0.022
Fe	0.009		0.002			0.109	0.002		0.001	0.004

Примечание. 1, 2 – из неизмененного мрамора (Известковая ломка); 3 – из реликтов в кальците (Известковая ломка); 7, 8 – из агрегатов с серпентином (Известковая ломка); 4, 5, 9 – из агрегатов с серпентином (Клара); 6, 10 – из серпентин-карбонат-флюорит-гематитовых прожилков (Клара).

Note. 1, 2 – from unaltered marble (Izvestkovyi quarry); 3 – from relics in calcite (Lime breaking); 7, 8 – from aggregates with serpentine (Izvestkovyi quarry); 4, 5, 9 – from aggregates with serpentine (Klara); 6, 10 – from serpentine-carbonate-fluorite-hematite veinlets (Klara).

вательно меняется от умеренно щелочной до слабо-кислой и затем снова до умеренно щелочной, в результате чего по минералам раннего магнезиально-скарнового парагенезиса формируются новые минеральные ассоциации, в том числе с участием серпентина (Шабынин, 1973; Александров, 1990). Серпентинизация форстерита в скарнах отмечается повсеместно, причем ее продуктами могут быть как лизардит и хризотил (Виноградова, 1973; Niiranen et al., 2003; Yao et al., 2014), так и антигорит (Шабынин, 1973; Myers, 1988). Близкий по своей сути процесс протекает при аутометаморфической серпентинизации оливина в гипербазитах; в общем виде он описывается следующей реакцией (Штейнберг, Чашухин, 1977; Evans, 2004):



В питкьярантских образцах при электронно-микроскопических и электронно-зондовых исследованиях брусит ни разу не был встречен в виде хорошо различимых выделений, однако и в апогипербазитовых серпентинитах данный минерал по большей части находится в виде тонкодисперсной примеси и в шлифах невидим (Штейнберг, Чашухин, 1977). По данным (Klein et al., 2020), тонкие вроски брусита в серпентине выявляются методом рамановской спектроскопии по линиям 279, 444 и 3650 (см<sup>-1</sup>), но в полученных КР-спектрах интенсивность этих полос находится на уровне фона. Не удалось обнаружить брусит и с помощью рентгенофазового анализа, впрочем, по вполне понятной причине – пробы обрабатывались HCl, а этот гидрок-

сид растворим в кислотах. Лишь дифференциально-термический анализ указал на возможное присутствие примеси брусита: на кривых ТГ (см. рис. 8в) зафиксирована потеря массы 1.5–1.7% в районе 400–500°C (температура дегидратации брусита до периклаза (Иванова и др., 1974)), хотя и не сопровождающаяся отчетливым эндотермическим эффектом. На воду в составе Mg(OH)<sub>2</sub> приходится около 30 мас. %, так что из выявленной потери массы нетрудно рассчитать, что количество брусита в агрегате с серпентином составляет 5–6 мас. % (в пересчете на объемные доли это приблизительно столько же). Между тем расчет по реакции (2) показывает, что полная изохимическая серпентинизация форстерита должна давать около 16 мас. % брусита, с чем хорошо согласуются данные изучения апогипербазитовых серпентинитов (Штейнберг, Чашухин, 1977; Klein et al., 2020). Следовательно, процесс замещения оливина в кальцифирах сопровождался выносом Mg либо привносом SiO<sub>2</sub> или избыток Mg расходовался на кристаллизацию позднего доломита.

Следует учесть также, что до начала серпентинизации оливин мог претерпеть частичное замещение минералами группы гумита (и фтористым флогопитом) – такие преобразования характерны для ранней щелочной стадии преобразования скарнов при 450–600°C (Шабынин, 1973; Александров, 1990). Из реликтовых силикатов в офикальцитовой породе рудника Клара обнаружены только форстерит и флогопит, однако серпентин здесь обогащен фтором, а это, возможно, обусловлено именно развитием псевдоморфоз по фтористым членам группы гумита.

**Таблица 5.** Химический состав флогопита и фторфлогопита из офикальцитовых пород карьера Известковая ломка (1–2) и рудопоявления Клара (3–5)

**Table 5.** Chemical composition of phlogopite and fluorophlogopite from ophicalcite of the Izvestkovyi quarry (1–2) and the Klara mine (3–5)

Компонент	1	2	3	4	5
	мас. %				
K <sub>2</sub> O	10.71	10.28	9.84	10.23	10.62
Na <sub>2</sub> O	0.20	0.23	0.16	0.17	0.35
CaO			0.32	0.15	
BaO	0.52		1.39	0.17	
MgO	27.59	27.99	26.00	27.00	28.14
MnO				0.09	
FeO	0.25	0.08	0.76	0.76	0.12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.47	13.15	17.30	15.20	12.04
SiO <sub>2</sub>	41.32	42.31	38.47	40.50	42.75
TiO <sub>2</sub>	0.23	0.41	0.69	1.41	0.61
F	2.89	1.52	0.63	0.70	5.33
H <sub>2</sub> O <sub>расч*</sub>	2.90	3.54	3.92	3.97	1.75
O = (F,Cl) <sub>2</sub>	-1.22	-0.59	-0.27	-0.29	-2.24
Сумма	99.86	98.92	99.21	100.06	99.47
Формула в расчете на 11 атомов О					
K	0.96	0.92	0.89	0.91	0.95
Na	0.03	0.03	0.02	0.02	0.05
Ca			0.02	0.01	
Ba	0.01		0.04	0.01	
∑I	0.99	0.95	0.97	0.95	1.00
Mg	2.89	2.92	2.76	2.81	2.94
Mn				0.01	
Fe <sup>2+</sup>	0.02	0.01	0.04	0.04	0.01
Al	0.09	0.05	0.19	0.07	
Ti	0.01	0.02	0.04	0.07	0.03
∑M	3.01	3.00	3.03	3.00	2.98
Al	1.10	1.04	1.26	1.18	1.00
Si	2.90	2.96	2.74	2.82	3.00
∑T	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
F	0.64	0.34	0.14	1.18	0.15
ОН	1.36	1.66	1.86	0.82	1.85

\*Содержание H<sub>2</sub>O рассчитано по стехиометрии: (ОН + F) = 2.  
 Примечание. ∑I = K + Na + Ca + Ba, ∑M = Mg + Mn + Fe + <sup>M</sup>Al + Ti, ∑T = Si + <sup>T</sup>Al.

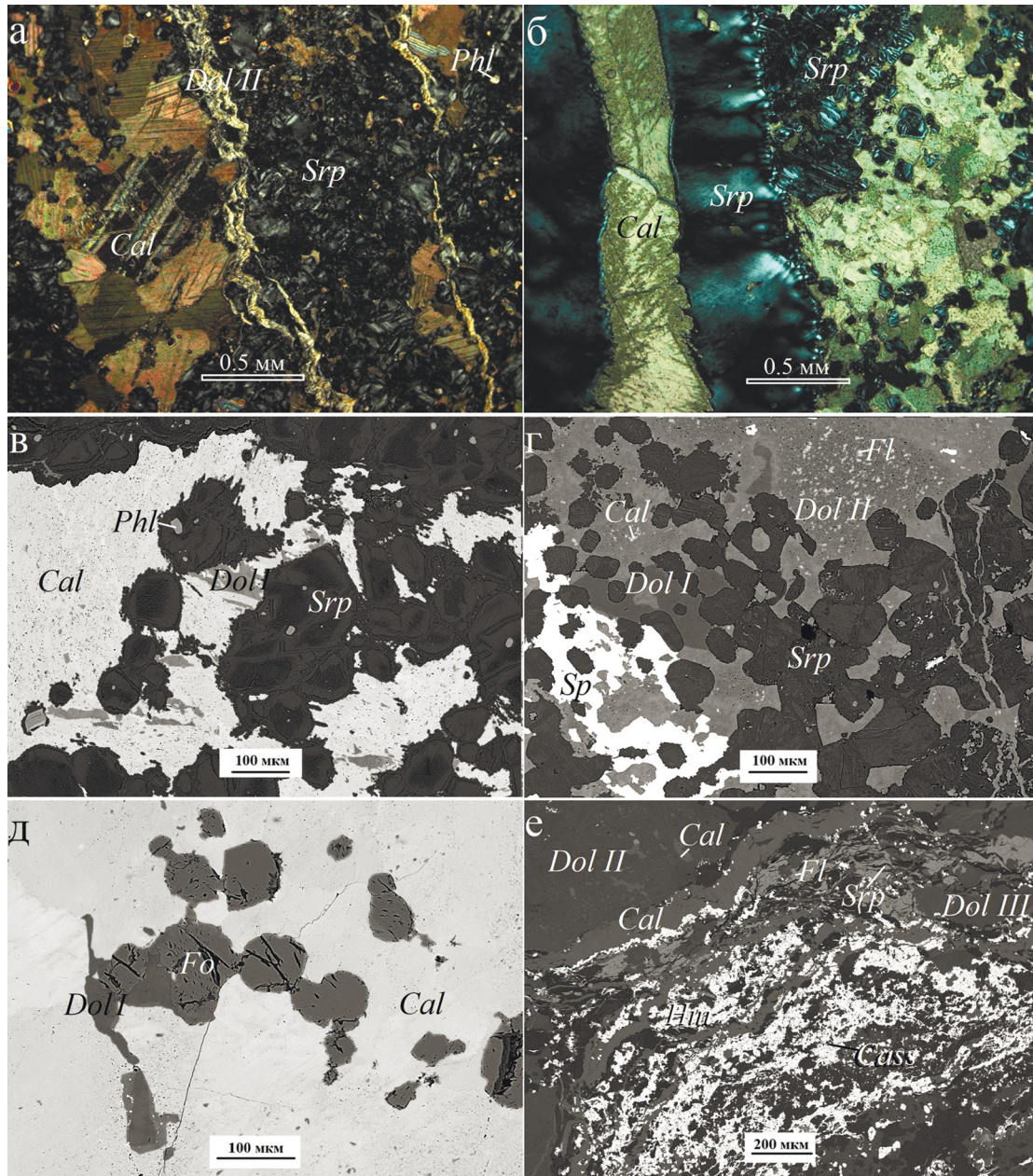
\*The H<sub>2</sub>O content is calculated by stoichiometry: (ОН + F) = 2.  
 Note. ∑I = K + Na + Ca + Ba, ∑M = Mg + Mn + Fe + <sup>M</sup>Al + Ti, ∑T = Si + <sup>T</sup>Al.

Процесс серпентинизации околоскарновых кальцифиров относят либо к кислотной (Шабынин, 1973), либо к поздней щелочной (Александров, 1990) стадиям регрессивного процесса формирования скарнов – условно к области температур ниже 400°C. По обобщенным данным изучения системы MgO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O, приведенным в работах (Штейнберг, Чашухин, 1977; Evans, 2004), кривая равновесия реакции (2) протягивается от ≈350°C при давлении 0.5 кбар до ≈460°C при 10 кбар. Согласно оценкам Р.А. Хазова (1973), Салминский батолит

кристаллизовался на глубине 2.5–3.5 км, т. е. литостатическое давление в контактовом ореоле можно считать близким к 1 кбар (Bucher, Grapes, 2011). Таким образом, началу процесса серпентинизации форстерита будет соответствовать температура ≈360–370°C. В условиях привноса/выноса компонентов, однако, равновесие будет смещаться, и приведенные величины могут быть несколько иными. Здесь стоит обратить внимание на поля устойчивости разных полиморфных модификаций серпентина (Chernosky et al., 1988; Evans, 2004). В образцах из измененных кальцифиров рудника Клара серпентин представлен преимущественно лизардитом, который наиболее стабилен при температуре ниже 300°C (за исключением высокоглиноземистых разновидностей), но присутствует и антигорит, образующийся в диапазоне 250–550°C (для P = 1 кбар). Вероятно, процесс серпентинизации кальцифиров был растянут во времени, так что на его ранней стадии возник антигорит, а позднее началось развитие лизардита.

Нахождение в серпентин-карбонат-флюорит-гематитовых прожилках доломита и кальцита, образывавшихся, очевидно, одновременно, позволяет оценить условия формирования этих прожилков по доломит-кальцитовому геотермометру, предложенному в работе (Таланцев, 1981) и основанному на распределении Fe между карбонатами. Полученные оценки соответствуют температурному интервалу 300–350°C и давлению 0.7–0.8 кбар. В основном объеме породы доломит и кальцит относятся к разным парагенезисам, поэтому использование данного геотермометра для них некорректно. Ритмичные прожилки с гематитом и флюоритом можно, собственно, рассматривать как проявленные в малом масштабе апокарбонатные грейзены или рудоносные гидротермалиты. Движение кислотного фтористого флюида сквозь богатую основаниями карбонатную среду, игравшую роль геохимического буфера, вызывало осаждение Fe в форме гематита; растворение карбонатов сопровождалось возникновением флюорита; SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из растворов и MgO из доломита связывались в серпентин или клинохлор. В результате по мере просачивания флюида в породу его кислотность снижалась, а концентрация оснований возрастала, что приводило к появлению карбонатных новообразований по фронту замещения.

Серпентинизация форстерита и/или минералов группы гумита протекала, по-видимому, в кислой или нейтральной среде, на что указывает полное отсутствие оксидов Fe в ассоциации с серпентином: при повышенной основности растворов данный процесс сопровождается выделением магнетита, к тому же увеличение pH благоприятствует образованию хризотила (Варлаков, 1999), а он в псевдоморфозах по ранним силикатам не обнаружен. На то же указывают расчеты В.С. Демченко (1983),



**Рис. 9.** Офикальцит рудопоявления Клара.

а – агрегат гребенчато-петельчатого серпентина (*Srp*) и кальцита (*Cal*) с прожилками обогащенного Mn доломита (*Dol II*); б – лентовидный прожилок серпентина, секущий агрегат кальцита и петельчатого серпентина; в – агрегат ячеисто-петельчатого серпентина с включениями флогопита (*Phl*) среди кальцита, заключающего реликты доломита; г – обогащенный Mn доломит (*Dol II*) с вростками флюорита (*Fl*) и реликтами раннего доломита (*Dol I*), окружающий агрегат гребенчатого серпентина и зернистые скопления сфалерита (*Sp*); д – форстерит (*Fo*) среди кальцита и реликтового доломита; е – прожилок ритмичного строения, состоящий из гематита (*Hm*), касситерита (*Cass*), флюорита, доломита (*Dol III*), кальцита и серпентина, секущий агрегат Mn-содержащего доломита с включениями кальцита. а, б – фото в проходящем свете, николи +; в-е – РЭМ-фото в отраженных электронах.

**Fig. 9.** Opicalcite of the Klara mine.

а – an aggregate of looped serpentinite (*Srp*) and calcite (*Cal*) with veinlets of Mn-enriched dolomite (*Dol II*); б – a ribbon-like serpentinite vein crossing aggregate of calcite and looped serpentinite; в – an aggregate of looped serpentinite with inclusions of phlogopite (*Phl*) among the calcite with dolomite relics; г – Mn-enriched dolomite (*Dol II*) with fluorite (*Fl*) accretions and relics of early dolomite (*Dol I*), surrounding serpentinite aggregate and granular clusters of sphalerite (*Sp*); д – forsterite (*Fo*) among calcite and relict dolomite; е – veins of rhythmic structure, consisting of hematite (*Hm*), cassiterite (*Cass*), fluorite, dolomite (*Dol III*), calcite and serpentinite in aggregate of Mn-containing dolomite with calcite inclusions. а, б – in transmitted light; в-е – SEM (BSE) images.

**Таблица 6.** Химический состав форстерита из кальцифиров рудопроявления Клара

**Table 6.** Chemical composition of forsterite from calciphyres of the Klara mine

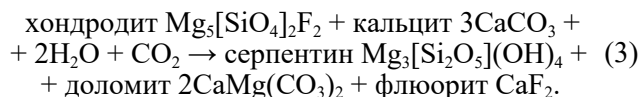
Компонент	1	2	3
	мас. %		
CaO			0.13
MgO	53.81	55.53	55.88
MnO	0.32	0.17	0.06
FeO	4.11	2.70	2.12
SiO <sub>2</sub>	41.25	41.80	41.60
Сумма	99.49	100.20	99.79
Формула в расчете на 4 атома О			
Ca			0.00
Mg	1.93	1.96	1.98
Mn	0.01	0.00	0.00
Fe <sup>2+</sup>	0.08	0.05	0.04
∑M	2.02	2.01	2.02
Si	0.99	0.99	0.99

Примечание. ∑M = Ca + Mg + Mn + Fe.

Note. ∑M = Ca + Mg + Mn + Fe.

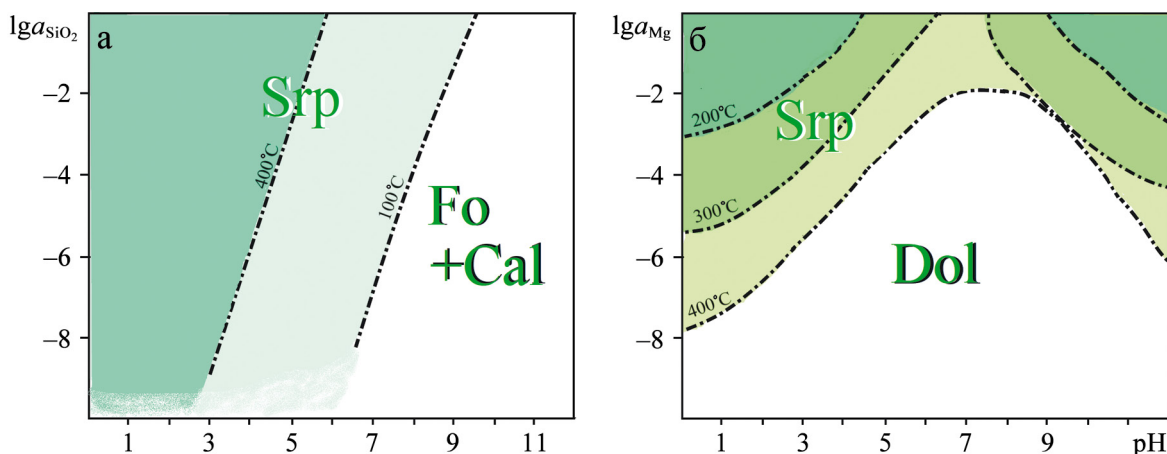
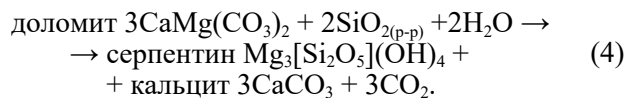
демонстрирующие, что для серпентинизации кальцит-форстеритовой породы при 200–400°C и давлении 0.5–1.5 кбар требуется кислая или околонейтральная среда и только при 100–200°C поле устойчивости серпентина смещается в щелочную область (рис. 10а). Все это хорошо согласуется с моделью последовательного изменения кислотности в течение регрессивного этапа становления магнезиальных скарнов, показанной в работе (Шабынин, 1973): так называемое кислотное выщелачивание, по мнению Л.И. Шабынина, начина-

ется при температуре 400–450°C, продолжается до ≈200°C и затем сменяется щелочными условиями. Повышенная кислотность среды позволяет объяснить столь малое содержание в породе брусита: он стабилен только при низкой активности H<sup>+</sup> (Klein et al., 2020). Возможно, брусит образовывался только на поздней стадии процесса серпентинизации кальцифиров. В то же время активность кремнекислоты была не настолько высокой, чтобы вызвать развитие серпентина по доломиту. Таким образом, если предположить, что серпентинизация протекала с участием минералов группы гумита (например, хондродита), с вовлечением в реакцию кальцита, но без существенного привноса кремнезема и без выделения брусита, то процесс формирования минеральной ассоциации, типичной для изученных образцов, в общем виде можно описать схемой:



Разумеется, реальные соотношения компонентов будут меняться в зависимости от того, какой именно минерал группы гумита участвует в реакции и каково в нем соотношение F : OH.

В доломитовых мраморах Известковой ломки основной объем офикальцитовой породы сформировался, очевидно, путем серпентинизации непосредственно доломитового мрамора в соответствии со схемой, предложенной в работе (Vyasa Rao, Murty, 1980):



**Рис. 10.** Поля устойчивости серпентина (*Srp*) в координатах pH–lga<sub>x</sub> при P = 1 кбар (Демченко, 1983).

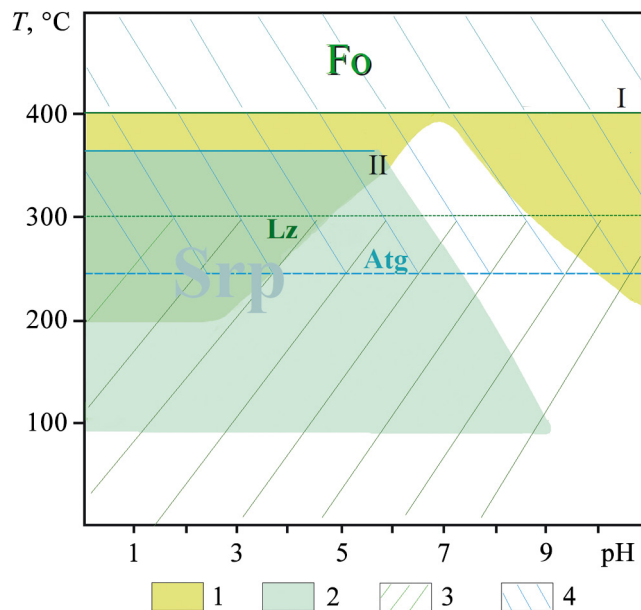
а – при замещении форстерита (*Fo*) в присутствии кальцита (*Cal*), б – при замещении доломита (*Dol*) по реакции (1).

**Fig. 10.** Serpentine (*Srp*) stability fields in pH–lga<sub>x</sub> coordinates at P = 1 kbar (Demchenko, 1983).

а – replacing forsterite (*Fo*) in the presence of calcite (*Cal*), б – replacing dolomite (*Dol*) by reaction (1).

Расчет фазовых равновесий в системе  $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (Bucher, Grapes, 2011) показывает, что в условиях метаморфизма силикатно-карбонатных пород серпентин (а именно – антигорит) стабилен при температуре  $\approx 300\text{--}450^\circ\text{C}$  только в условиях очень низкой активности  $\text{CO}_2$  ( $X_{\text{CO}_2} < 0.1$ ) и образуется совместно с тремолитом или диопсидом (и кальцитом). Более вероятно, что формирование офикальцитовых пород Известковой ломки происходило в открытой системе (при гидротермально-метасоматическом процессе) в условиях привноса  $\text{SiO}_2$ . По расчетам (Демченко, 1983), минимальная температура образования серпентина по доломиту в результате взаимодействия последнего с обогащенными кремнекислотой флюидами при давлении 1 кбар составляет  $200^\circ\text{C}$ , при этом серпентин устойчив в широком диапазоне pH – за исключением лишь околонейтральной области; с повышением температуры поле стабильности серпентина еще более расширяется (см. рис. 10б, 11). Верхняя температурная граница реакции (4) находится, очевидно, близ  $400^\circ\text{C}$ , когда вместо серпентина, согласно реакции (1), начинает кристаллизоваться форстерит. В условиях  $300\text{--}400^\circ\text{C}$  возможно образование хризотила и антигорита, но не лизардита (Evans, 2004). Антигорит в питкьярнтских образцах не выявлен, хотя в мраморах скарново-железорудных месторождений Маргоз (Восточный Саян) и Вака-Сен-Нин (Япония) апокарбонатный серпентин представлен именно антигорит-хризотилевыми агрегатами (Виноградова, 1973; Imai et al., 1976). Таким образом, наиболее вероятная температура гидротерм при серпентинизации доломитовых мраморов Известковой ломки –  $200\text{--}300^\circ\text{C}$ .

По набору и концентрациям примесных катионов апокарбонатный серпентин в целом близок к апофорстеритовому, но отличается от него выраженным волокнистым микростроением агрегатов и присутствием большого количества закономерно ориентированных кальцитовых вростков. Данные особенности определяются механизмом формирования рассматриваемых агрегатов. Если процесс замещения серпентином магнезиальных ортосиликатов представляет собой, по сути, только перестройку структурного мотива, сопровождаемую протонированием вершин  $[\text{MgO}_6]$ -октаэдров, то развитие серпентина по доломиту, вследствие очевидных кристаллохимических различий между этими минералами, требует перевода всех компонентов в раствор с последующей кристаллизацией из этого раствора продуктов их взаимодействия. При выщелачивании доломита среда минералообразования, по-видимому, становится сильно пористой; в порах по мере высвобождения Mg из растворяющегося карбоната и происходит кристаллизация волокнистых частиц серпентина. За счет избытка Ca доломит частично замещается кальцитом, причем большая часть последнего возникает по пе-



**Рис. 11.** Поля устойчивости серпентина (*Srp*) при гидротермальном процессе в мраморах и кальцифирах в координатах pH–*T* при  $P = 1$  кбар (построено по данным (Демченко, 1983; Evans, 2004)).

1 – апокарбонатный серпентин ( $\lg a_{\text{Mg}} = 2$ ); 2 – апофорстеритовый серпентин ( $\lg a_{\text{SiO}_2} = 2$ ); 3 – область устойчивости лизардита (*Lz*); 4 – область устойчивости антигорита (*Atg*). I – верхняя температурная граница реакции образования серпентина по доломиту, II – начало процесса серпентинизации форстерита.

**Fig. 11.** Serpentine (*Srp*) stability fields during the hydrothermal process in marbles and calciphyres in pH–*T* coordinates at  $P = 1$  kbar (according to (Demchenko, 1983; Evans, 2004)).

1 – apodolomite serpentinite ( $\lg a_{\text{Mg}} = 2$ ); 2 – apoforsterite serpentinite ( $\lg a_{\text{SiO}_2} = 2$ ); 3 – lizardite stability field (*Lz*); 4 – antigorite stability field (*Atg*). I – upper temperature limit of the reaction of serpentine formation by dolomite, II – the beginning of the serpentinization process of forsterite.

риферии преобразуемых участков породы. Можно предположить также, что процесс образования просвечивающих параллельно-волокнистых лизардит-хризотилевых агрегатов протекает наподобие того, как формируются параллельно-шестоватые агрегаты в открывающихся трещинах, только в данном случае расширение пустот обуславливается растворением исходной породы.

Фарфоровидный лизардит, ассоциирующий с магнетитом, развивался, очевидно, под действием кислотных растворов, переносивших значительное количество не только кремнезема, но и железа, которое осаждалось в форме магнетита по пути следования флюида при его разгрузке на карбонатном буфере. Взаимодействие доломита и  $\text{SiO}_2$  протекало медленнее, чем кристаллизация магнетита, при

инфильтрации раствора в карбонатную породу вокруг трещин, сопровождаясь растворением и перетолжением вещества. Свободное Fe в среде оставалось мало, поэтому и в серпентин оно входило в малом количестве. Источником глинозема были те же гидротермальные растворы – этот компонент легко переносится кислотными флюидами.

Для полупрозрачных хризотил-лизардитовых агрегатов, напротив, совершенно не характерна ассоциация с оксидами Fe. Как показано в работе (Evans, 2004), появлению хризотила в температурном поле стабильности лизардита способствует возрастание основности минералообразующей среды, поэтому можно предполагать, что кристаллизация полупрозрачного аподоломитового серпентина осуществлялась при больших величинах pH по сравнению с условиями развития фарфоровидного лизардита.

Гидротермальный процесс, вызвавший серпентинизацию доломитовых мраморов, мог быть связан как с периодом становления Салминского интрузива, так и с остыванием гранитоидов в конце свекофеннского метаморфического цикла. В пользу первого свидетельствует пространственная близость салминских гранитов и участков развития офикальцитовой породы. Тем не менее гидротермалиты, связанные с Салминским интрузивом, как правило, несут разнообразную рудную (в том числе редкоэлементную) минерализацию (Хазов, 1973), а скопления серпентина сопровождаются лишь магнетитом. Нужно отметить, что в западной части Известковой ломки находится так называемая Мышьяковая шахта, вскрывающая рудную залежь (вероятно, скарновое тело) с минералами Zn, Cu, As, Bi, Cd, Ag и флюоритом (Ивашенко, Голубев, 2015; Ivashchenko, 2021), но подчеркнем, что развитие такой минерализации имеет локальный характер. Неясным также остается, существует ли генетическая связь между аподоломитовыми серпентинитами и “рудными трубками”. Если же гидротермальный процесс происходил на завершающей стадии регионального метаморфизма, то наиболее вероятным источником кремнезема и железа являлись подстилающие карбонатную толщу амфиболиты и амфиболовые сланцы (см. рис. 2). Кроме того, возможно, что флюиды имели метеорное происхождение, а роль гранитоидов сводилась главным образом к разогреву системы и созданию механизма рециклинга, что имеет место, например, при образовании апокарбонатного нефрита (Бурцева и др., 2015).

## ВЫВОДЫ

Офикальцитовые породы рудопроявления Клара и карьера Известковая ломка, будучи близки по минеральному составу, имеют разное происхождение. На рудопроявлении Клара их формирова-

ние осуществлялось на регрессивном этапе скарнообразования под действием нейтральных или слабо кислых растворов при  $T < 370^{\circ}\text{C}$  (см. рис. 11) путем замещения форстерита и/или минералов группы гумита кальцитовых околоскарновых кальцифиров сначала антигоритом, а затем – лизардитом. Этот процесс сопоставим с серпентинизацией оливина в гипербазитовых массивах при регрессивном метаморфизме, но отличается существенно меньшим количеством возникающего в парагенезисе с серпентином брусита: избыток Mg в данном случае расходуется преимущественно на кристаллизацию доломита. С такими серпентинитами связана флюоритовая и сульфидная Zn минерализация.

В мраморах Известковой ломки серпентин и кальцит развивались главным образом непосредственно по доломиту при воздействии на него богатых  $\text{SiO}_2$  флюидов при температуре, предположительно,  $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$ . Скопления аподоломитового серпентина представлены как чисто лизардитом, так и тонкокристаллическими агрегатами хризотила и лизардита; появление разных полиморфных модификаций при одинаковых температурных условиях определяется pH минералообразующей среды. С таким офикальцитом на изученном объекте сопряжено только магнетитовое оруденение.

В обоих типах офикальцитовых пород серпентин маложелезистый ( $f_{\text{Fe}} < 0.03$ ); прочие примесные катионы представлены  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ . Поля составов аподоломитового и апофорстеритового/апогумитового серпентина перекрываются, но в целом наименьшие концентрации примесей более типичны для первой разновидности. Для лизардита и антигорита из рудопроявления Клара характерно присутствие значимой примеси F.

Основной типоморфной чертой аподоломитового серпентина является тонкопластинчатое или волокнистое строение его агрегатов, нередко с закономерной ориентировкой индивидов, и обилие вростков кальцита, что обусловлено особенностями механизма развития серпентина при растворении доломита.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность Д.А. Ксенофонтову за съемку порошковых рентгенограмм и Л.В. Мельчаковой за выполнение дифференциально-термического анализа. Авторы также признательны А.Б. Макееву за ценные комментарии к рукописи.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Александров С.М. (1990) Геохимия скарно- и рудообразования в доломитах. М.: Наука, 344 с.  
Александров С.М., Тронева М.А. (2009) Состав и генезис эндогенных боратов Питкярантского рудного поля, Карелия. *Геохимия*, (9), 972-987.  
Борисов И.В. (2017) Подземные выработки Питкярантского комплекса (Северное Приладожье). *Спелеоло-*

- гия и спелестология. Сб. материалов VIII Междунар. науч. конф. Набережные Челны: НГПУ, 234-243.
- Борисов И.В., Ильин П.В. (2004) Питкярантские рудники и заводы. Сортавала; Питкяранта: Региональный музей Северного Приладожья, 53 с.
- Бурцева М.В., Рипп Г.С., Посохов В.Ф., Мурзинцева А.Е. (2015) Нефриты Восточной Сибири: геохимические особенности и проблемы генезиса. *Геология и геофизика*, **56**(3), 516-527. <https://doi.org/10.15372/GiG20150303>
- Варлаков А.С. (1986) Петрология процессов серпентинизации ультрабазитов складчатых областей. Свердловск: УНЦ АН СССР, 224 с.
- Варлаков А.С. (1999) Серпентины ультраосновных пород Урала. *Урал. минерал. сборник*, (9), 78-101.
- Виноградова Р.А. (1973) О серпентинах из скарнов месторождения Маргоз (Восточный Саян). *Тр. Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана*, (22), 26-35.
- Герасимова Е.И., Пеков И.В., Брызгалов И.А. (2008) Слюды рудных месторождений Питкярантского района (Карелия, Россия). *Геохимия магматических пород*. Мат-лы XXV Всерос. сем., 32-33.
- Герасимова Е.И., Пеков И.В., Кононкова Н.Н., Зубкова Н.В. (2009) Новые данные о минералах группы гумита из района Питкяранты (Карелия). *Минералы: строение, свойства, методы исследования*. Мат-лы конф., 116-118.
- Демченко В.С. (1983) Физико-химические условия серпентинизации доломитовых мраморов, диопсидовых и форстеритовых кальцифиров. *Тихоокеан. геология*, (3), 56-63.
- Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. (1974) Термический анализ минералов и горных пород. Ленинград: Недра, 399 с.
- Ивашенко В.И. (1987) Скарновое оруденение олова и вольфрама южной части Балтийского щита. Л.: Наука, 240 с.
- Ивашенко В.И., Голубев А.И. (2015) Новые аспекты минералогии и металлогении Питкярантского рудного района. *Тр. КарНЦ РАН*, (7), 127-148. <https://doi.org/10.17076/geo149>
- Иосса Г.А. (1834) Известие о нахождении олова и меди в Питкяранте в Финляндии. *Горн. журн.*, (4), 157.
- Ларин А.М., Амелин Ю.В., Неймарк Л.А. (1991) Возраст и генезис комплексных скарновых руд Питкярантского рудного района. *Геология руд. месторождений*, (6), 15-32.
- Ладожская протерозойская структура (геология, глубинное строение и металлогения). (2020) Под ред. Н.В. Шарова. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 435 с.
- Лютюев В.П. (2000) Изоморфизм и собственные дефекты в минералах группы серпентина. Екатеринбург: УрО РАН, 149 с.
- Макеев А.Б., Брянчанинова Н.И. (1999) Топоминералогия ультрабазитов Полярного Урала. СПб.: Наука, 252 с.
- Никольская Ж.Д., Ларин А.М. (1972) Грейзеновые образования Питкярантского рудного поля. *Зан. ВМО*, **101**(5), 290-297.
- Нефедов Е.И. (1973) Минералогия месторождения Питкяранта. Металлоносность и минералогия скарноидов юга Карелии и запада Кольского полуострова. Отчет. Л.: ВСЕГЕИ, 326 с.
- Петров В.П., Соколова Л.А. (1957) Аспагашское месторождение хризотил-асбеста (Минусинская котловина). *Тр. ИГЕМ*, (17), 85-106.
- Таланцев А.С. (1981) Геотермобарометрия по доломит-кальцитовым паргенезисам. М.: Наука, 136 с.
- Фурман Г. (1810) Минералогическое описание некоторой части Старой и Новой Финляндии. *Горный журнал*. Кн. 11, 3-39.
- Хазов Р.А. (1973) Геологические особенности оловянного оруденения Северного Приладожья. Л.: Наука, 87 с.
- Шабынин Л.И. (1973) Формация магнезиальных скарнов. М.: Наука, 214 с.
- Шабынин Л.И. (1974) Рудные месторождения в формации магнезиальных скарнов. М.: Недра, 288 с.
- Штейнберг Д.С., Чашухин И.С. (1977) Серпентинизация ультрабазитов. М.: Наука, 312 с.
- Янин Е.П. (2013) Асбестоносные площади и горные породы как природные источники поступления асбестовой пыли в окружающую среду. *Научные и технические аспекты охраны окружающей среды*, (5), 18-47.
- Amelin Yu.V., Beljaev A., Larin A.M. (1991) Salmi batholith and Pitkäranta ore field in Soviet Karelia. *Geol. Surv. of Finland*, **33**, 57 p.
- Amelin Yu.V., Larin A.M., Tucker R.D. (1997) Chronology of multi-phase emplacement of the Salmi rapakivi granite-anorthosite complex, Baltic Shield: Implications for magmatic evolution. *Contrib. Miner. Petrol.*, **127**, 353-368.
- Balan E., Fritsch E., Radtke G., Paulatto L., Juillot F., Petit S. (2021) First-principles modeling of infrared spectrum of antigorite. *Eur. J. Mineral.*, **33**, 389-400. <https://doi.org/10.5194/ejm-33-389-2021>
- Bucher K., Grapes R. (2011) Petrogenesis of Metamorphic Rocks. 8<sup>th</sup> ed. Berlin; Heidelberg: Springer Verlag, 428 p.
- Chernosky J.V., Berman R.G., Brindzia L.T. (1988) Stability, phase relation and thermodynamic properties of chlorite and serpentine group minerals. *Rev. Miner. Geochem.*, **19**, 295-346.
- Coleman R.G. (1971) Petrologic and Geophysical Nature of Serpentinities. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **82**(4), 897. <https://doi.org/10.1130/0016-7606>
- Compagnoni R., Cossio R., Mellini M. (2021) Raman anisotropy in serpentine minerals, with a caveat on identification. *J. Raman Spec.*, **52**(7), 1334-1345. <https://doi.org/10.1002/jrs.6128>
- Eskola P. (1951) Around Pitkäranta. *Ann. Acad. Sci. Fenn. Geol. Geogr.*, **3**, 90 p.
- Evans B.W. (1977) Metamorphism of alpine peridotites and serpentinites. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, **5**, 397-444. <https://doi.org/10.1146/annurev.ea.05.050177.002145>
- Evans B.W. (2004) The serpentinite multisystem revisited: Chrysotile is metastable. *Int. Geol. Rev.*, **46**, 479-506. <https://doi.org/10.2747/0020-6814.46.6.479>
- Farmer V.C. (1974) The Infrared Spectra of Minerals. L.: Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 539 p.
- Faust G.T., Fahey J.J. (1964) The serpentine-group minerals. *Geol. Survey Professional Paper*, (384), 92 p. <https://doi.org/10.3133/pp384A>
- Flemetakis S., Berndt J., Klemme S., Genske F., Cadoux A., Louvel M., Rohrbach A. (2020) An improved electron

- microprobe method for the analysis of halogens in natural silicate glasses. *Microsc. Microanal.*, **26**, 857-866. <https://doi.org/10.1017/S1431927620013495>
- Gadolin A. (1956) Beobachtungen über einige Mineralien aus Pitkäranta in Finnland. *Verhandlungen der Russisch-Kaiserlichen Mineralogischen Gesellschaft zu St.Petersburg*, 173-196.
- Gerasimova E.I. (2007) Mineral variety of metasomatic rocks and late hydrothermal formations of the ore deposits of Pitkäranta district (South Karelia, Russia). *Mineral Diversity. Research and Preservation. IV Int. symp. Sofia: Earth and Man National Museum*, 67-74.
- Imai N., Otsuka R., Honda S., Isoda N., Suzuki S. (1976) Serpentine associated with hydrothermal dolomite-rock at the Waka Sen-nin mine, Iwate Prefecture, Japan. *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, **71**, 339-359.
- Ivashchenko V.I. (2021) Rare-metal (In, Bi, Te, Se, Be) mineralization of skarn ores in the Pitkäranta mining district, Ladoga Karelia, Russia. *Minerals*, **11**(2), 124. <https://doi.org/10.3390/min11020124>
- Klein F., Humphris S.E., Bach W. (2020) Brucite formation and dissolution in oceanic serpentinite. *Geochem. Persp. Lett.*, 1-5. <https://doi.org/10.7185/geochemlet.2035>
- Myers B.E. (1988) The formation of zoned metasomatic veins and massive skarn in dolomite, Southern Sierra Nevada, California. Master's thesis. Tucson: University of Arizona, 125 p.
- Neymark L.A., Holm-Denoma Ch.S., Moscati R.J. (2018) In situ LA-ICPMS U-Pb dating of cassiterite without a known-age matrix-matched reference material: Examples from worldwide tin deposits spanning the Proterozoic to the Tertiary. *Chem. Geol.*, **483**, 410-425. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.03.008>
- Niiranen T., Hanski E., Eilu P. (2003) General geology, alteration and iron deposits in the Palaeoproterozoic Misi region, northern Finland. *Bull. Geol. Soc. Finland*, **75**(1-2), 69-92.
- Nironen M. (1997) The Svecofennian Orogen: A tectonic model. *Precamb. Res.*, **86**, 21-44.
- Rinaudo C., Gastaldi D., Belluso E. (2003) Characterization of chrysotile, antigorite and lizardite by FT-Raman spectroscopy. *Canad. Miner.*, **41**, 883-890.
- Saksela M. (1951) Zur Mineralogie und Entstehung der Pitkäranta-Erze. *Bull. Comm. Géol. Finlande*, **154**, 182-230.
- Stein H.J., Markey R.G., Morgan J.V., Sunbland K., Larin A.M. (1996) Re-Os dating of molybdenite: New tools, new applications, new interpretations – an example from Karelian Russia. *Trans. Amer. Geophys. Union*, **77**, 773-774.
- Stewart L.A. (1956) Chrysotile Asbestos Deposits of Arizona (supp.). U.S. Bureau of Mines Information Circular 7745, 124 p.
- Törnebohm A.E. (1891) Om Pitkäranta malmfält och dess omgifningar. *Geol. Fören. Stockholm Förh.*, **13**, 313-334.
- Trittcharck R., Grobety B., Koch-Müller M. (2012) In situ high-temperature Raman and FTIR spectroscopy of the phase transformation of lizardite. *Amer. Miner.*, **97**, 1965-1976. <https://doi.org/10.2138/am.2012.4162>
- Trüstedt O. (1907) Die Erzlagerstätten von Pitkäranta am Ladoga-See. *Bull. Comm. Géol. Finlande*, **19**.
- Valkama M., Sundblad K., Cook N.J., Ivashchenko V.I. (2016) Geochemistry and petrology of indium-bearing polymetallic skarn ores at Pitkäranta, Ladoga Karelia, Russia. *Miner. Dep.*, **51**, 823-239. <https://doi.org/10.1007/s00126-016-0641-4>
- Van der Hoeven K.J., Knauth L.P., Burt D.M. (1999) Extremely low-temperature magnesian skarns – Chrysotile deposits of the Salt River Canyon area, Central Arizona. *Geol. Soc. Amer., Abstracts with Programs*, **31**, 161.
- Van Gosen B.S. (2008) Reported Historic Asbestos Mines, Historic Asbestos Prospects, and Natural Asbestos Occurrences in the Southwestern United States (Arizona, Nevada, and Utah). U.S. Geological Survey Open-File Report. *USGS Numbered Series*. <https://doi.org/10.3133/ofr20081095>
- Vyasa Rao A.N., Murty M.S. (1980) A study of the serpentinization in the Vempalle dolomitic limestones near Pulivendala, Cuddapah District. *Proc. Indian. Acad. Sci.*, **89**(1), 17-22.
- Yao Y., Chen J., Lu J., Wang R., Zhang R. (2014) Geology and genesis of the Hehuaping magnesian skarn-type cassiterite-sulfide deposit, Hunan Province, Southern China. *Ore Geol. Rev.*, **58**, 163-184. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2013.10.012>
- Yariv S., Heller-Kallai L. (1973) The relationship between the IR spectra of serpentines and their structures. *Clays Clay Miner.*, **23**, 145-152.

## REFERENCES

- Aleksandrov S.M. (1990) Geochemistry of Skarn and Ore Formation in Dolomites. Moscow, Nauka Publ., 344 p. (In Russ.)
- Aleksandrov S.M., Troneva M.A. (2009) Composition and genesis of endogenous borates of Pitkyaranta ore field, Karelia. *Geokhimiya*, (9), 972-987. (In Russ.)
- Amelin Yu.V., Beljaev A., Larin A.M. (1991) Salmi batholith and Pitkäranta ore field in Soviet Karelia. *Geol. Surv. of Finland*, **33**, 57 p.
- Amelin Yu.V., Larin A.M., Tucker R.D. (1997) Chronology of multi-phase emplacement of the Salmi rapakivi granite-anorthosite complex, Baltic Shield: Implications for magmatic evolution. *Contrib. Miner. Petrol.*, **127**, 353-368.
- Balan E., Fritsch E., Radtke G., Paulatto L., Juillot F., Petit S. (2021) First-principles modeling of infrared spectrum of antigorite. *Eur. J. Mineral.*, **33**, 389-400. <https://doi.org/10.5194/ejm-33-389-2021>
- Borisov I.V. (2017) Pitkyarantsky complex underground workings (Northern Ladoga). *Speleology and Speleology*. Proceeding of the VIII International Scientific Conference. Naberezhnye Chelny, NGPU, 234-243. (In Russ.)
- Borisov I.V., Ilyin P.V. (2004) Pitkäranta Mines and Factories. Sortavala; Pitkyaranta, Regional'nyi muzei Severnogo Priladozh'ya, 53 p. (In Russ.)
- Bucher K., Grapes R. (2011) Petrogenesis of Metamorphic Rocks. 8<sup>th</sup> ed. Berlin; Heidelberg, Springer Verlag, 428 p.
- Burtseva M.V., Ripp G.S., Posokhov V.F., Murzintseva A.E. (2015) Nephrites of Eastern Siberia: Geochemical features and problems of genesis. *Geologiya i Geofizika*, **56**(3), 516-527. (In Russ.) <https://doi.org/10.15372/GiG20150303>
- Chernosky J.V., Berman R.G., Brindzia L.T. (1988) Stability, phase relation and thermodynamic properties of chlorite and serpentine group minerals. *Rev. Miner. Geochem.*, **19**, 295-346.

- Coleman R.G. (1971) Petrologic and Geophysical Nature of Serpentinites. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **82**(4), 897. <https://doi.org/10.1130/0016-7606>
- Compagnoni R., Cossio R., Mellini M. (2021) Raman anisotropy in serpentine minerals, with a caveat on identification. *J. Raman Spec.*, **52**(7), 1334-1345. <https://doi.org/10.1002/jrs.6128>
- Demchenko V.S. (1983) Physical-chemical conditions of serpentization of dolomite marbles, diopside and forsterite calcyphers. *Tikhookeanskaya Geologiya*, (3), 56-63. (In Russ.)
- Eskola P. (1951) Around Pitkäranta. *Ann. Acad. Sci. Fenn. Geol. Geogr.*, **3**, 90 p.
- Evans B.W. (1977) Metamorphism of alpine peridotites and serpentinites. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, **5**, 397-444. <https://doi.org/10.1146/annurev.ea.05.050177.002145>
- Evans B.W. (2004) The serpentinite multisystem revisited: Chrysotile is metastable. *Int. Geol. Rev.*, **46**, 479-506. <https://doi.org/10.2747/0020-6814.46.6.479>
- Farmer V.C. (1974) The Infrared Spectra of Minerals. L., Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 539 p.
- Faust G.T., Fahey J.J. (1964) The serpentine-group minerals. *Geol. Survey Professional Paper*, (384), 92 p. <https://doi.org/10.3133/pp384A>
- Flemetakis S., Berndt J., Klemme S., Genske F., Cadoux A., Louvel M., Rohrbach A. (2020) An improved electron microprobe method for the analysis of halogens in natural silicate glasses. *Microsc. Microanal.*, **26**, 857-866. <https://doi.org/10.1017/S1431927620013495>
- Fuhrmann G. (1810) Mineralogical description of some parts of Old and New Finland. *Gornyi Zhurnal*. Book 11, 3-39. (In Russ.)
- Gadolin A. (1956) Beobachtungen über einige Mineralien aus Pitkäranta in Finnland. *Verhandlungen der Russisch-Kaiserlichen Mineralogischen Gesellschaft zu St.Petersburg*, 173-196.
- Gerasimova E.I. (2007) Mineral variety of metasomatic rocks and late hydrothermal formations of the ore deposits of Pitkäranta district (South Karelia, Russia). *Mineral Diversity: Research and Preservation*. IV Int. symp. Sofia, Earth and Man National Museum, 67-74.
- Gerasimova E.I., Pekov I.V., Bryzgalov I.A. (2008) Micas of ore deposits of Pitkyarantsky district (Karelia, Russia). *Geochemistry of Igneous Rocks*. Proceedings of the XXV Seminar, 32-33. (In Russ.)
- Gerasimova E.I., Pekov I.V., Kononkova N.N., Zubkova N.V. (2009) New data on humite group minerals from Pitkyaranta district (Karelia). *Minerals: Structure, Properties, Research Methods*. Materials of the conference, 116-118. (In Russ.)
- Imai N., Otsuka R., Honda S., Isoda N., Suzuki S. (1976) Serpentes associated with hydrothermal dolomite-rock at the Waka Sen-nin mine, Iwate Prefecture, Japan. *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, **71**, 339-359.
- Ivanova V.P., Kasatov B.K., Krasavina T.N., Rozinova E.L. (1974) Thermal Analysis of Minerals and Rocks. Leningrad, Nedra Publ., 399 p. (In Russ.)
- Ivashchenko V.I. (1987) Skarn Mineralization of Tin and Tungsten of the Southern Part of the Baltic Shield. Leningrad, Nauka Publ., 240 p. (In Russ.)
- Ivashchenko V.I. (2021) Rare-metal (In, Bi, Te, Se, Be) mineralization of skarn ores in the Pitkäranta mining district, Ladoga Karelia, Russia. *Minerals*, **11**(2), 124. <https://doi.org/10.3390/min11020124>
- Ivashchenko V.I., Golubev A.I. (2015) New aspects of mineralogy and metallogeny of the Pitkäranta mining district. *Zap. KarNTs RAN*, **7**, 127-148. (In Russ.) <https://doi.org/10.17076/geo149>
- Jossa G. (1834) News on tin and copper discoveries at Pitkäranta, Finland. *Min. J. Petersburg*, **IV**, 157. (In Russ.)
- Khazov R.A. (1973) Geological Characteristics of Tin Mineralization in the Northern Ladoga Lake Area. Leningrad, Nauka Publ., 87 pp. (In Russ.)
- Klein F., Humphris S.E., Bach W. (2020) Brucite formation and dissolution in oceanic serpentinite. *Geochem. Persp. Lett.*, 1-5. <https://doi.org/10.7185/geochemlet.2035>
- Larin A.M., Amelin Yu.V., Neymark L.A. (1991) Age and genesis of complex skarn ores from the Pitkäranta mining district. *Geol. Rud. Mestorozhd.*, (6), 15-33. (In Russ.)
- Lyutoev V.P. (2000) Isomorphism and Intrinsic Defects in Serpentine-Group Minerals. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 149 p. (In Russ.)
- Makeev A.B., Bryanchaninova N.I. (1999) Topomineralogy of Ultrabasites of the Polar Urals. St.Petersburg, Nauka Publ., 252 p. (In Russ.)
- Myers B.E. (1988) The formation of zoned metasomatic veins and massive skarn in dolomite, Southern Sierra Nevada, California. Master's thesis. Tucson, University of Arizona, 125 p.
- Nefedov E.I. (1973) Mineralogy of Pitkäranta deposit. Metallicity and Mineralogy of the Skarnoids of the South of Karelia and the West of the Kola Peninsula. Geol. Report. Leningrad, VSEGEI, 326 p. (In Russ.)
- Neymark L.A., Holm-Denoma Ch.S., Moscati R.J. (2018) In situ LA-ICPMS U-Pb dating of cassiterite without a known-age matrix-matched reference material: Examples from worldwide tin deposits spanning the Proterozoic to the Tertiary. *Chem. Geol.*, **483**, 410-425. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.03.008>
- Niiranen T., Hanski E., Eilu P. (2003) General geology, alteration and iron deposits in the Palaeoproterozoic Misi region, northern Finland. *Bull. Geol. Soc. Finland*, **75**(1-2), 69-92.
- Nikolskaya Z.D., Larin A.M. (1972) Greisens of the Pitkäranta Ore Field. *Zap. VMO*, (6), 290-297. (In Russ.)
- Nironen M. (1997) The Svecofennian Orogen: A tectonic model. *Precamb. Res.*, **86**, 21-44.
- Petrov V.P., Sokolova L.A. (1957) Aspagashskoe deposit of chrysotile-asbestos (Minusinsk basin). *Tr. IGM*, (17), 85-106. (In Russ.)
- Proterozoic Ladoga Structure (Geology, Deep Structure and Mineral Genesis). (2020) (Ed. by N.V. Sharov). Petrozavodsk, KarNTs RAN, 435 p. (In Russ.)
- Rinaudo C., Gastaldi D., Belluso E. (2003) Characterization of chrysotile, antigorite and lizardite by FT-Raman spectroscopy. *Canad. Miner.*, **41**, 883-890.
- Saksela M. (1951) Zur Mineralogie und Entstehung der Pitkäranta-Erze. *Bull. Comm. Géol. Finlande*, **154**, 182-230.
- Shabynin L.I. (1973) Formation of Magnesian Skarns. Moscow, Nauka Publ., 214 p. (In Russ.)
- Shabynin L.I. (1974) Ore Deposits in the Magnesian Skarn Formation. Moscow, Nedra Publ., 288 p. (In Russ.)
- Shteinberg D.S., Chashchukhin I.S. (1977) Serpentinization of Ultrabasites. Moscow, Nauka Publ., 312 p. (In Russ.)
- Stein H.J., Markey R.G., Morgan J.V., Sunbland K., Larin A.M. (1996) Re-Os dating of molybdenite: New tools, new applications, new interpretations – an exam-

- ple from Karelian Russia. *Trans. Amer. Geophys. Union*, **77**, 773-774.
- Stewart L.A. (1956) Chrysotile Asbestos Deposits of Arizona (supp.). U.S. Bureau of Mines Information Circular 7745, 124 p.
- Talantsev A.S. (1981) Geothermobarometry by Dolomite-Calcite Paragenesis. Moscow, Nauka Publ., 136 p. (In Russ.)
- Törnebohm A.E. (1891) Om Pitkäranta malmfält och dess omgifningar. *Geol. Fören. Stockholm Förh.*, **13**, 313-334.
- Trittscharck R., Grobóty B., Koch-Müller M. (2012) In situ high-temperature Raman and FTIR spectroscopy of the phase transformation of lizardite. *Amer. Miner.*, **97**, 1965-1976. <https://doi.org/10.2138/am.2012.4162>
- Trüstedt O. (1907) Die Erzlagerstätten von Pitkäranta am Ladoga-See. *Bull. Comm. Géol. Finlande*, **19**.
- Valkama M., Sundblad K., Cook N.J., Ivashchenko V.I. (2016) Geochemistry and petrology of indium-bearing polymetallic skarn ores at Pitkäranta, Ladoga Karelia, Russia. *Miner. Dep.*, **51**, 823-239. <https://doi.org/10.1007/s00126-016-0641-4>
- Van der Hoeven K.J., Knauth L.P., Burt D.M. (1999) Extremely low-temperature magnesian skarns – Chrysotile deposits of the Salt River Canyon area, Central Arizona. *Geol. Soc. Amer., Abstracts with Programs*, **31**, 161.
- Van Gosen B.S. (2008) Reported Historic Asbestos Mines, Historic Asbestos Prospects, and Natural Asbestos Occurrences in the Southwestern United States (Arizona, Nevada, and Utah). U.S. Geological Survey Open-File Report. *USGS Numbered Series*. <https://doi.org/10.3133/ofr20081095>.
- Varlakov A.S. (1986) Petrology of Serpentinization Processes of Ultrabasites of Folded Regions. Sverdlovsk, UNTS AN SSSR, 224 p. (In Russ.)
- Varlakov A.S. (1999) Serpentinities of ultrabasic rocks of the Urals. *Ural. Mineral. Sbornik*, (9), 78-101. (In Russ.)
- Vinogradova R.A. (1973) About serpentines from the skarns of the Margoz deposit (Eastern Sayan). *Proceedings of the Fersman Mineralogical Museum*, (22), 26-35. (In Russ.)
- Vyasa Rao A.N., Murty M.S. (1980) A study of the serpentinization in the Vempalle dolomitic limestones near Pulivendala, Cuddapah District. *Proc. Indian. Acad. Sci.*, **89**(1), 17-22.
- Yanin E.P. (2013) Asbestos-bearing areas and rocks as natural sources of asbestos dust entering the environment. *Nauchnye i Tekhnicheskie Aspekty Okhrany Okruzhayushchei Sredy*, (5), 18-47. (In Russ.)
- Yao Y., Chen J., Lu J., Wang R., Zhang R. (2014) Geology and genesis of the Hehuaping magnesian skarn-type cassiterite-sulfide deposit, Hunan Province, Southern China. *Ore Geol. Rev.*, **58**, 163-184. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2013.10.012>
- Yariv S., Heller-Kallai L. (1973) The relationship between the IR spectra of serpentines and their structures. *Clays Clay Miner.*, **23**, 145-152.