

Минералогия и генезис апокарбонатных серпентинитов Питкярантского рудного района, Северное Приладожье. Часть 2. Серпентиниты рудопроявления Клара

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

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

Поступила в редакцию 20.12.2024 г., принята к печати 14.01.2025 г.

Объект исследования. Серпентиниты, развитые по магнезиальным скарнам рудопроявления Клара Питкярантского рудного района. **Цель работы.** Выявление обстановок формирования серпентинитов рудопроявления Клара. **Материалы и методы.** Сорок пять образцов породы исследованы методами оптической и сканирующей электронной микроскопии, электронно-зондового анализа, порошковой рентгенографии, ИК-спектроскопии и дифференциально-термического анализа. **Результаты.** Скарновый диопсид замещен антигоритом, лизардитом, хризотилом и тальком, нередко находящимися в тесных сростаниях друг с другом. Форстеритовая зона скарнов преобразована в хризотил-антигоритовые серпентиниты с минералами группы гумита, по которым развит поздний лизардит. Весь серпентин обогащен F; концентрация этого галогена составляет 0.7–1.8 мас. % в лизардите из псевдоморфоз по диопсиду и минералам группы гумита, 2.1–3.0 мас. % в хризотил-антигоритовых и антигоритовых агрегатах, 2.5–4.6 мас. % в серпентине из тектонических нарушений. Прочие минералы представлены магнетитом, флюоритом, слюдами ряда флогопит-фторфлогопит, аннитом, хлоритами, Mn- и Fe-содержащим доломитом, фторапатитом, сфалеритом, пирофанитом. **Выводы.** Апоскарновые серпентиниты рудопроявления Клара формировались в два этапа. 1) На поздних стадиях регрессивного процесса скарнообразования, сопряженного с внедрением I фазы гранитов Салминского интрузива, в результате гидратации форстерита и отчасти диопсида возникли существенно лизардитовые серпентиниты. 2) Внедрение дайки Li-F гранитов вызвало повторное развитие пневматолито-гидротермального процесса. Воздействие фторводородных флюидов температурой $\approx 300\text{--}480^\circ\text{C}$ привело к замещению лизардита антигоритом и хризотилом с высокой концентрацией фтора. При последующем снижении температуры за счет сохранившегося скарнового диопсида и минералов группы гумита образовался поздний лизардит.

Ключевые слова: F-содержащий серпентин, апоскарновые грейзены, норбергит, хондродит, флогопит, пирофанит

Mineralogy and genesis of apocarbonate serpentinites of the Pitkäranta mining district, Northern Ladoga region. Part 2. Serpentinites of the Klara ore occurrence

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

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

Received 20.12.2024, accepted 14.01.2025

Research subject. The aposkarn serpentinites of the Klara mine in the Pitkäranta mining district. **Aim.** Determination of mineral formation environments for serpentinites of the Klara mine. **Materials and methods.** In total, 45 rock specimens were studied using optical and scanning electron microscopy, electron probe analysis, powder X-ray diffraction, infrared spectroscopy, and differential thermal analysis. **Results.** Skarn diopside is replaced by antigorite, lizardite, chrysotile and talc, which intergrown in many cases. The forsterite skarn zone is transformed into chrysotile-antigorite serpentinites with humite-group minerals that are replaced by late lizardite. All serpentine is enriched with F; the concentration of this halogen ranges 0.7–1.8 wt % in lizardite from pseudomorphs after diopside and humite-group minerals,

Для цитирования: Булах М.О., Бакшеев И.А., Япаскurt В.О. (2025) Минералогия и генезис апокарбонатных серпентинитов Питкярантского рудного района, Северное Приладожье. Часть 2. Серпентиниты рудопроявления Клара. *Литосфера*, **25**(5), 1176–1200. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-5-1176-1200>. EDN: IEFJIR

For citation: Bulakh M.O., Baksheev I.A., Yapaskurt V.O. (2025) Mineralogy and genesis of apocarbonate serpentinites of the Pitkäranta mining district, Northern Ladoga region. Part 2. Serpentinites of the Klara ore occurrence. *Lithosphere (Russia)*, **25**(5), 1176–1200. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-5-1176-1200>. EDN: IEFJIR

2.1–3.0 wt % in chrysotile-antigorite and antigorite aggregates, and 2.5–4.6 wt % in serpentine filling cracks. Other minerals are represented by magnetite, fluorite, micas of the phlogopite-fluorophlogopite series, annite, chlorites, Mn- and Fe-containing dolomite, fluorapatite, sphalerite, and pyrophanite. **Conclusions.** Aposkarn serpentinites of the Klara mine were formed during two stages. (1) Predominantly lizardite serpentinites appeared during the late stages of the regressive skarnification process associated with the intrusion of early granites of the Salmi Batholith, as a result of hydration of forsterite and, partly, diopside. (2) The Li-F granite intrusion caused the re-development of the pneumatolyte-hydrothermal process. The influence of $\approx 300\text{--}480^\circ\text{C}$ F-rich fluids led to the replacement of lizardite by antigorite and chrysotile with a high concentration of fluorine. With a subsequent decrease in temperature, late lizardite was formed due to the preserved skarn diopside and minerals of the humite group.

Keywords: F-containing serpentine, aposkarn greisen, norbergite, chondrodite, phlogopite, pyrophanite

Acknowledgments

We are grateful to D.A. Ksenofontov for obtaining X-ray diffraction patterns and to L.V. Melchakova for performing thermal analysis. The work was performed using the equipment purchased under the development program of Lomonosov Moscow State University.

ВВЕДЕНИЕ

Работа продолжает серию статей о серпентинитах апокарбонатного типа, размещающихся в контактовом ореоле Салминского интрузива в пределах Питкярантского рудного района. В первой статье (Булах и др., 2024) рассмотрены офикальцитовые – существенно кальцит-серпентиновые – породы рудного поля Хопунваара, сформировавшиеся 1) путем серпентинизации доломитовых мраморов под воздействием обогащенных кремнекислотой гидротерм, 2) в результате гидротермального изменения околоскарновых форстеритовых кальцифиров. Первые описаны в карьере Известковая ломка, вторые – на рудопроявлении Клара, о котором и пойдет речь далее.

Магнезиально-скарновые тела этого объекта практически полностью преобразованы в серпентиниты, по минеральному составу существенно отличающиеся от околоскарнового офикальцита. В первую очередь различия проявлены в сочетаниях полиморфных модификаций самого серпентина: если в офикальците главенствующая роль принадлежит лизардиту и хризотилу, то в апоскарновых породах значительное развитие получает антигорит. Высокий уровень изученности обстановок кристаллизации и полей устойчивости лизардита, хризотила и антигорита (Faust, Fahey, 1964; Штейнберг, Чашухин, 1977; Mellini et al., 1987; Evans, 2004) позволяет использовать соотношения между этими полиморфными модификациями в качестве индикатора условий преобразования первичных минералов. Такой подход широко применяется в исследованиях гипербазитовых массивов; в отношении объектов магнезиально-скарновой формации он не получил должного внимания, по-

этому формирование серпентиновых пород в данном случае обычно рассматривается односложно – как результат последовательного низкотемпературного изменения ранних скарновых ассоциаций. В настоящей работе предпринята попытка реконструировать процессы преобразования магнезиальных скарнов, исходя, в частности, из особенностей серпентина.

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

Статья подготовлена по материалам детального изучения 45 образцов породы из отвалов шахт группы Клара с привлечением данных полевых наблюдений. Краткая геологическая характеристика района и сведения об использованных аналитических методах приведены в работе (Булах и др., 2024).

Эмпирические формулы минералов рассчитаны на следующей основе: серпентин – 7 атомов O, хлориты – 14 атомов O, слюды и тальк – 11 атомов O, антофиллит – 23 атома O, диопсид – 6 атомов O, норбергит и хондродит – суммы октаэдрических катионов, равные 3 и 5 соответственно, доломит – 2 атома металла, кальцит – 1 атом металла, пиррофанит – 3 атома O, апатит – сумма зарядов, равная 25, сфалерит – сумма атомов, равная 2. Все железо в анализах рассчитано как Fe^{2+} .

РЕЗУЛЬТАТЫ

Прежде чем перейти к описанию апоскарновых серпентиновых метасоматитов, отметим, что старые выработки к настоящему времени затоплены и недоступны для наблюдения, поэтому определить точное положение той или иной породы в разре-

зе рудопроявления не представляется возможным. Пространственные переходы между разными типами породы тем не менее отчасти прослеживаются в глыбах из отвалов; кроме того, присутствие ранних скарновых минералов или явных псевдоморфоз по ним позволяет достаточно надежно соотнести ту или иную минеральную ассоциацию с определенной зоной исходной магнезиально-скарновой колонки.

Серпентиниты, развитые по пироксеновой зоне скарнов

Макроскопически это массивные темно-оливковые, бутылочно-зеленые, желто- или голубовато-зеленые агрегаты, в сколах которых обычно проявляется реликтовое шестоватое строение, унаследованное от пироксеновой массы (рис. 1). При наблюдениях в прозрачно-полированных шлифах под поляризационным микроскопом они диагностируются по баститоподобной структуре, образованной многочисленными гомоосевыми псевдоморфозами серпентина по клинопироксену¹ (рис. 2а). Сам пироксен здесь не сохраняется. В серпентиновых псевдоморфозах находятся многочисленные вросстки флюорита, ориентированные вдоль направлений спайности в замещенном пироксене (см. рис. 2г).

Бутылочно- и голубовато-зеленые разности серпентина диагностированы как смесь лизардита и антигорита. В порошковых рентгенограммах отмечаются характерные только для антигорита рефлексы с $d = 1.55$ и 1.52 (Å), в остальном же картина отражений лизардитовая (табл. 1). В инфракрасном спектре (рис. 3а) наблюдается отчетливое расщепление полосы ν O–H на компоненты с частотами 3676 и 3687 см^{-1} , что указывает на присутствие двух полиморфных модификаций: в ИК-спектрах лизардита и хризотила эта полоса обычно находится при 3685 – 3692 см^{-1} , тогда как в спектрах антигорита она смещена в низкочастотную сторону до 3674 – 3678 см^{-1} (здесь и далее интерпретация ИК-спектров серпентина приводится по (Yariv, Heller-Kallai, 1973; Post, Borer, 2000; Mellini et al., 2002; Balan et al., 2021)). Рамановские спектры апоскарновых серпентинитов оказались малоинформативными из-за высокого люминесцентного фона, поэтому в работе они не приводятся. Термограмма бутылочно-зеленого серпентина (рис. 4а) фиксирует два эндотермических эффекта – интенсивный с максимумом 675°C (характерный для лизардита (Faust, Fa-

hey, 1964; Макеев, Брянчанинова, 1999)) и более слабый при 780°C (типичный для антигорита).

Оливковый и желто-зеленый серпентин представлен лизардитом с примесью хризотила. Последний выявляется как с помощью оптической микроскопии (наблюдается в виде многочисленных шнуровидных прожилков толщиной <0.01 мм), так и рентгенографически – по интенсивному рефлексу 2.46 Å (см. табл. 1). ИК-спектр (см. рис. 3б) и термограмма (см. рис. 4б) типичны для лизардита.

По химическому составу (табл. 2, ан. 1–4; рис. 5) весь серпентин малоглиноземистый (количество Al <0.05 а.ф.), железистость $fe = \text{Fe}^{2+}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$ варьируется в пределах 0.02 – 0.06 . Отмечается примесь фтора: в хризотил-лизардитовых разностях концентрация этого галогена составляет 0.09 – 0.23 а.ф., а в лизардит-антигоритовых – достигает 0.36 а.ф.

Местами апоскарновый метасоматит состоит из тонких срастаний серпентина и талька (по данным рентгенофазового анализа) с вростками флюорита и магнетита, частично замещенного гематитом (см. рис. 2б, д). Средний химический состав серпентин-талькового агрегата, мас. %: SiO_2 – 48.2 , MgO – 37.2 , FeO – 3.7 , Al_2O_3 – 1.0 , F – 2.6 , $-\text{O} = \text{F}_2$ – 1.1 , сумма – 91.6 . В виде реликтов встречен антофиллит с эмпирической формулой $(\text{Mg}_{1.86}\text{Na}_{0.10}\text{Ca}_{0.01})_{\Sigma 1.97}(\text{Mg}_{4.03}\text{Fe}^{2+}_{0.81}\text{Al}_{0.16})_{\Sigma 5.00}[\text{Si}_{8.00}\text{O}_{22}](\text{OH}_{1.40}\text{F}_{0.60})_{\Sigma 2.00}$.

Для серпентиновой и серпентин-тальковой породы характерно широкое развитие зеркал скольжения, где серпентин представлен зеленовато-голубыми, желто-зелеными или молочно-белыми фарфоровидными агрегатами с косой столбчатой отдельностью (см. рис. 1в, е). Внутри них часто находятся тонкие поперечно-волокнистые прожилки золотистого хризотил-асбеста. Порошковые рентгенограммы фарфоровидного серпентина демонстрируют смешанную лизардит-хризотилловую картину отражений (см. табл. 1). В ИК-спектре (см. рис. 3в) в области валентных антисимметричных колебаний Si–O–Si проявлен триплет, по конфигурации характерный для хризотила (Yariv, Heller-Kallai, 1973; Ristić et al., 2011), но отличающийся существенным смещением средней компоненты в сторону высоких частот – до 1040 см^{-1} (у хризотила обычно 1020 – 1025 см^{-1}). Вероятно, это полигональный серпентин (повлен-хризотил), имеющий переходную между лизардитом и хризотилом структуру (Middleton, Whittaker, 1976): зеркала скольжения и прожилки являются для него наиболее типичной формой нахождения в природе (Варлаков, 1999; Andreani et al., 2004). По химическому составу серпентин из зеркал скольжения отличается от серпентина основной массы метасоматитов пониженной fe (<0.02) и высокой концентрацией F (до 0.51 а.ф.) (см. табл. 2, ан. 5; рис. 5).

В отвалах встречаются и весьма крупные – до $0.3 \times 0.3 \times 0.2$ м – куски значительно менее изменен-

¹ Согласно данным (Шабынин, 1973; Александров, 1990), ортопироксен – энстатит – встречается только в скалах абиссальной фации. Магнезиальные скарны верхнего карбонатного горизонта питкьянтской свиты формировались при давлении, близком к 1 кбар, что соответствует гипабиссальной фации (Шабынин, 1973).

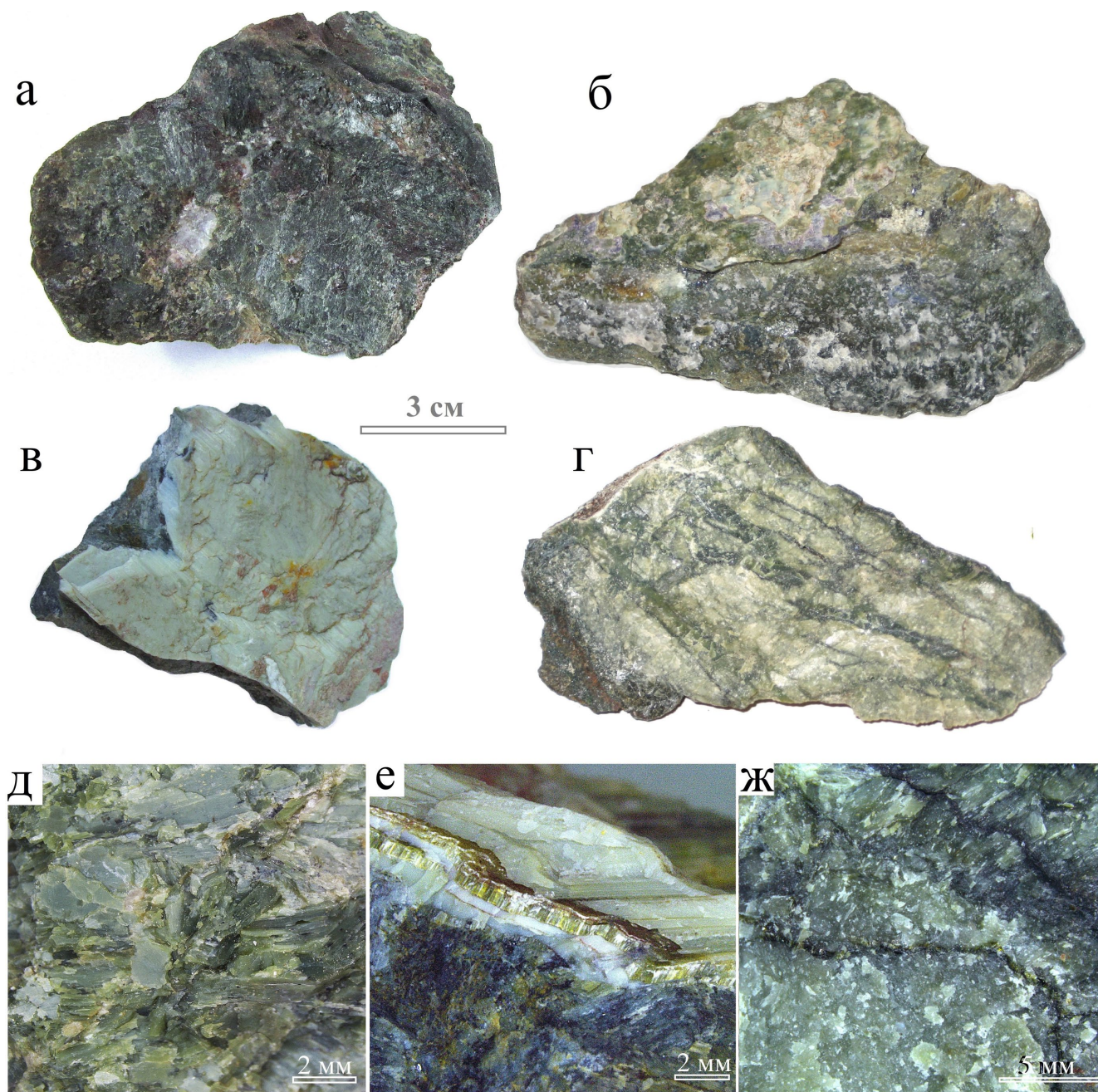


Рис. 1. Серпентиниты, развитые по пироксеновой зоне скарнов рудопроявления Клара.

а – лизардит-антигоритовый серпентинит с гнездом белого доломита; б – хризотил-лизардитовый серпентинит с зеркалом скольжения и корочками флюорита; в, е – серпентин в зеркале скольжения; г – реликтовая диопсидовая порода с прожилками серпентина; д – апопироксеновый серпентиновый агрегат; ж – прожилки флогопита II в серпентините.

Fig. 1. Serpentinites developed after the pyroxene skarn zone of the Klara mine.

а – lizardite-antigorite serpentinite with white dolomite; б – chrysotile-lizardite serpentinite with a “sliding mirror” and crusts of fluorite; в, е – serpentine in the “sliding mirror”; г – relict diopside with serpentine veins; д – apo-pyroxene serpentine aggregate; ж – veins of phlogopite II in serpentinite.

ной скарновой породы, сложенной преимущественно бледно-серовато-зеленым диопсидом (см. рис. 1г). Серпентин здесь развивается по микротрещинам в пирок-

сене, а также образует крупную сеть темно-зеленых прожилков мощностью до 0.5 см. Усредненный химический состав диопсида соответствует эмпирической

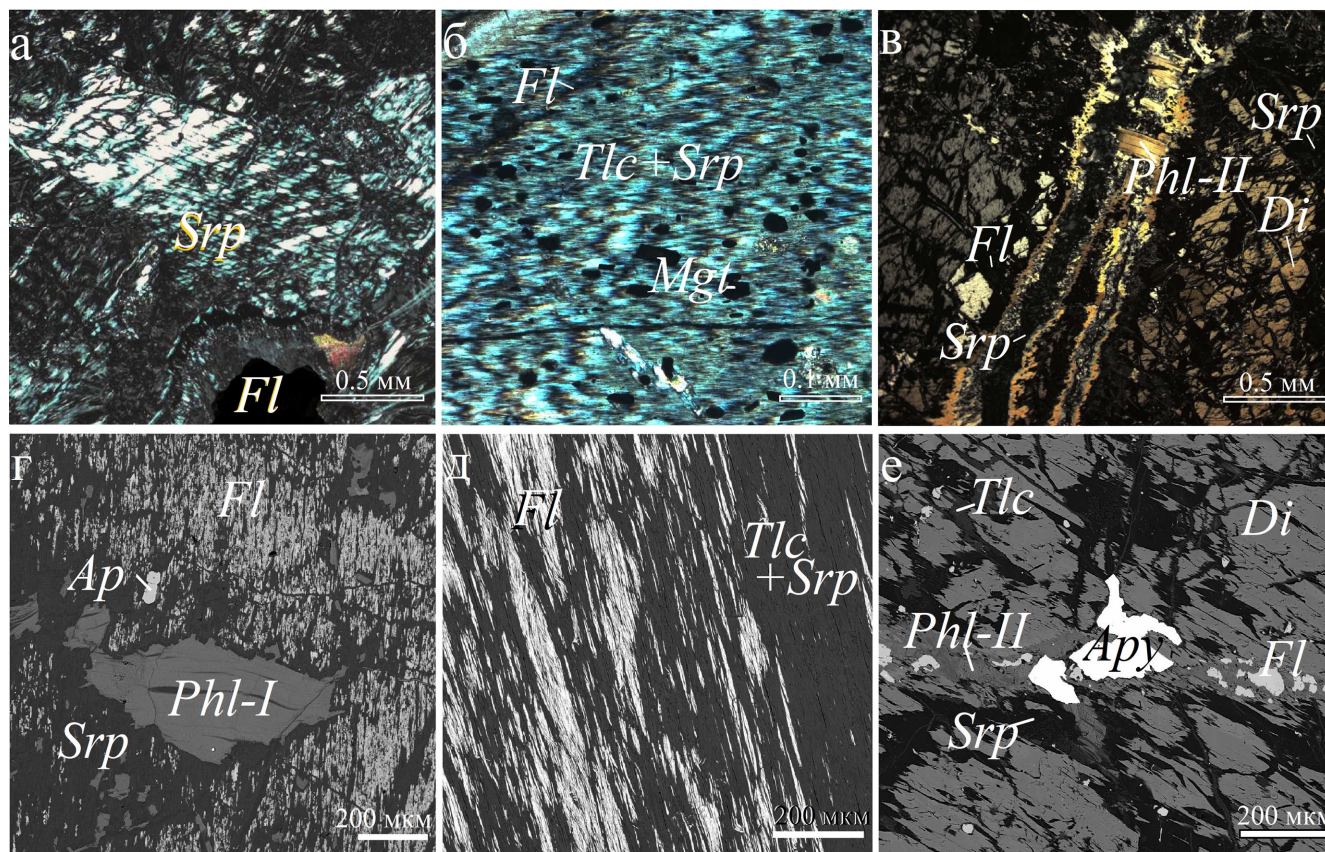


Рис. 2. Серпентиниты, развитые по пироксеновой зоне скарнов рудопроявления Клара.

а – микростроение серпентинового агрегата, псевдоморфно замещающего диопсид; б – серпентин-талковый агрегат с вростками магнетита и флюорита; в – флюорит-флогопитовый прожилок среди диопсида, частично замещенного серпентином; г – флогопит I и фторапатит среди серпентинового агрегата с вростками флюорита; д – вросстки флюорита в серпентин-талковом агрегате; е – флюорит-флогопитовый прожилок с арсенипиритом, секущий диопсидовый агрегат, частично замещенный серпентином и тальком. *Srp* – серпентин, *Tlc* – тальк, *Phl* – флогопит, *Fl* – флюорит, *Di* – диопсид, *Mgt* – магнетит, *Ap* – апатит, *Apy* – арсенипирит. а–в – фото в проходящем свете, николи скрещены, г–е – РЭМ-фото в отраженных электронах.

Fig. 2. Serpentinites developed after the pyroxene skarn zone of the Klara mine.

а – microstructure of a serpentine aggregate replacing diopside; б – serpentine-talc aggregate with growths of magnetite and fluorite; в – fluorite-phlogopite veins among diopside partially replaced by serpentine; г – phlogopite I and fluorapatite among serpentine aggregate with fluorite growths; д – fluorite growths in a serpentine-talc aggregate; е – fluorite-phlogopite vein with arsenopyrite among diopside aggregate partially replaced by serpentine and talc. *Srp* – serpentine, *Tlc* – talc, *Phl* – phlogopite, *Fl* – fluorite, *Di* – diopside, *Mgt* – magnetite, *Ap* – apatite, *Apy* – arsenopyrite. а–в – in transmitted light with crossed nicols, г–е – SEM (BSE) images.

формуле $(\text{Ca}_{0.99}\text{Na}_{0.01})_{\Sigma 1.00}(\text{Mg}_{0.94}\text{Fe}^{2+}_{0.05}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 1.00}[\text{Si}_{2.00}\text{O}_6]$ ($f_e = \text{Fe}^{2+}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}) = 0.05$). Замещающий его шнуровидный серпентин основной массы характеризуется близким уровнем железистости ($f_e = 0.04\text{--}0.06$) и содержит 0.10–0.12 а.ф. F; полиморфная модификация достоверно не определена. Флюорита в частичных псевдоморфозах по диопсиду здесь нет. Помимо серпентина, тонкие прожилки в пироксене образует тальк состава $(\text{Mg}_{2.75}\text{Fe}^{2+}_{0.30})_{\Sigma 3.05}[\text{Si}_{3.97}\text{O}_{10}](\text{OH})_{1.78}\text{F}_{0.22})_{\Sigma 2.00}$ (см. рис. 2е).

Как полностью серпентинизированный скарн, так и участки с реликтами диопсида богаты флого-

питом, который представлен двумя генерациями. Флогопит I образует золотисто-желтые пластинчатые кристаллы величиной до 3 мм, неравномерно рассеянные в породе и частично замещенные серпентином, более глиноземистым по сравнению с основной массой (табл. 2, ан. 6). Эта слюда характеризуется низкой железистостью ($f_e = 0.01$), а также присутствием 0.04–0.05 а.ф. Ba и 0.02 а.ф. Ti при концентрации F 0.70–0.80 а.ф. (табл. 3, ан. 1–2; рис. 6). Флогопит II слагает прожилки шириной от 0.1 мм до 2 см (см. рис. 1ж, 2в), в раздувах до 3 см. Размер его чешуек не превышает 1 мм. Желези-

Таблица 1. Порошковые рентгенограммы серпентина из апоскарновых серпентинитов рудопроявления Клара в сравнении с рентгенограммами антигори́та, lizardita и клинохризотита из литературы

Table 1. Powder X-ray diffraction patterns of serpentine from aposkarn serpentinites of the Klara mine in comparison with X-ray diffraction patterns of antigorite, lizardite and clinochrysotile from the literature

Антигорит (Zussman, 1954)		Лизардит (Жухлистов, Звягин, 1998)		Клинохризотил (Варлаков, 1999)		Бутыльно- зеленый по пироксену		Желто-зеленый по пироксену		Зеленоваго- голубой из зеркала скольжения		Темно-голубовато- зеленый массив- ный		Бледно-голубовато- зеленый массивный	
d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀
7.28	90	7.31	85	7.30	100	7.40	100	7.40	100	7.38	100	7.33	70	7.36	100
4.64	30	4.60	35	4.58	40	4.60	15	4.58	17	4.60	15	4.58	25	4.55	13
4.26	20	—	—	—	—	—	—	—	—	4.25	10	4.22	14	4.32	7
3.91	10	3.90	45	—	—	—	—	3.89	3	3.88	10	3.91	7	3.90	5
3.60	80	3.66	49	3.65	20	3.65	60	3.67	68	3.66	53	3.63	71	3.61	68
2.58	20	2.86	16	—	—	2.90	12	2.84	10	2.90	5	—	—	—	—
2.51	100	2.66	4	2.59	15	—	—	—	—	2.58	8	2.60	12	2.61	6
2.450	30	2.50	100	2.54	30	2.54	30	2.50	33	2.54	10	2.52	100	2.50	30
2.390	20	2.437	4	2.450	80	2.456	10	2.460	40	2.452	25	2.447	28	2.454	50
2.310	5	—	—	2.370	5	—	—	2.393	20	—	—	2.391	17	2.397	12
2.240	5	2.302	1	2.270	<5	—	—	2.302	5	2.278	6	2.310	4	2.275	5
2.209	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.239	3	—	—
2.169	50	2.196	3	2.210	5	2.195	5	2.200	2	2.211	5	—	—	—	—
2.153	30	—	—	—	—	2.169	5	—	—	—	—	2.177	39	2.181	10
2.121	5	2.154	4	—	—	2.154	2	—	—	—	—	2.149	19	2.149	5
1.831	20	2.150	46	—	—	2.148	7	2.150	20	—	—	2.136	2	2.136	4
1.811	10	—	—	2.090	20	—	—	—	—	2.091	9	—	—	2.085	5
1.755	30	1.949	4	—	—	—	—	—	—	1.941	7	—	—	—	—
1.740	10	1.827	2	1.830	<5	1.824	5	1.830	2	1.825	3	1.818	10	1.818	5
—	—	1.796	29	—	—	1.794	4	1.795	6	—	—	1.798	10	1.799	12
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.780	11	1.780	12
—	—	1.740	4	1.740	10	1.739	3	1.736	3	1.740	8	1.736	5	1.737	5
—	—	1.693	6	—	—	1.690	2	1.692	4	1.688	2	—	—	—	—
—	—	1.673	4	—	—	—	—	1.673	2	1.669	1	—	—	—	—
—	—	1.571	4	—	—	—	—	—	—	1.573	1	—	—	—	—
1.554	50	—	—	—	—	1.550	3	—	—	—	—	1.555	32	1.556	11
1.533	40	1.535	28	1.530	40	1.537	9	1.533	30	1.534	11	1.526	29	1.526	16
1.517	20	1.506	28	—	—	1.518	10	—	—	—	—	1.517	18	1.517	3
1.500	20	1.502	13	—	—	1.507	5	1.504	10	1.502	8	1.502	21	1.501	4
1.492	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.487	5	1.484	2
1.477	10	—	—	—	—	1.474	4	—	—	—	—	1.477	1	—	—
1.461	10	1.462	2	1.460	<5	1.463	2	1.463	1	1.463	2	1.463	3	1.463	3

Примечание. Прочерк – отсутствие рефлексов с $I/I_0 \geq 1$.

Note. The dash is the absence of reflexes with $I/I_0 \geq 1$.

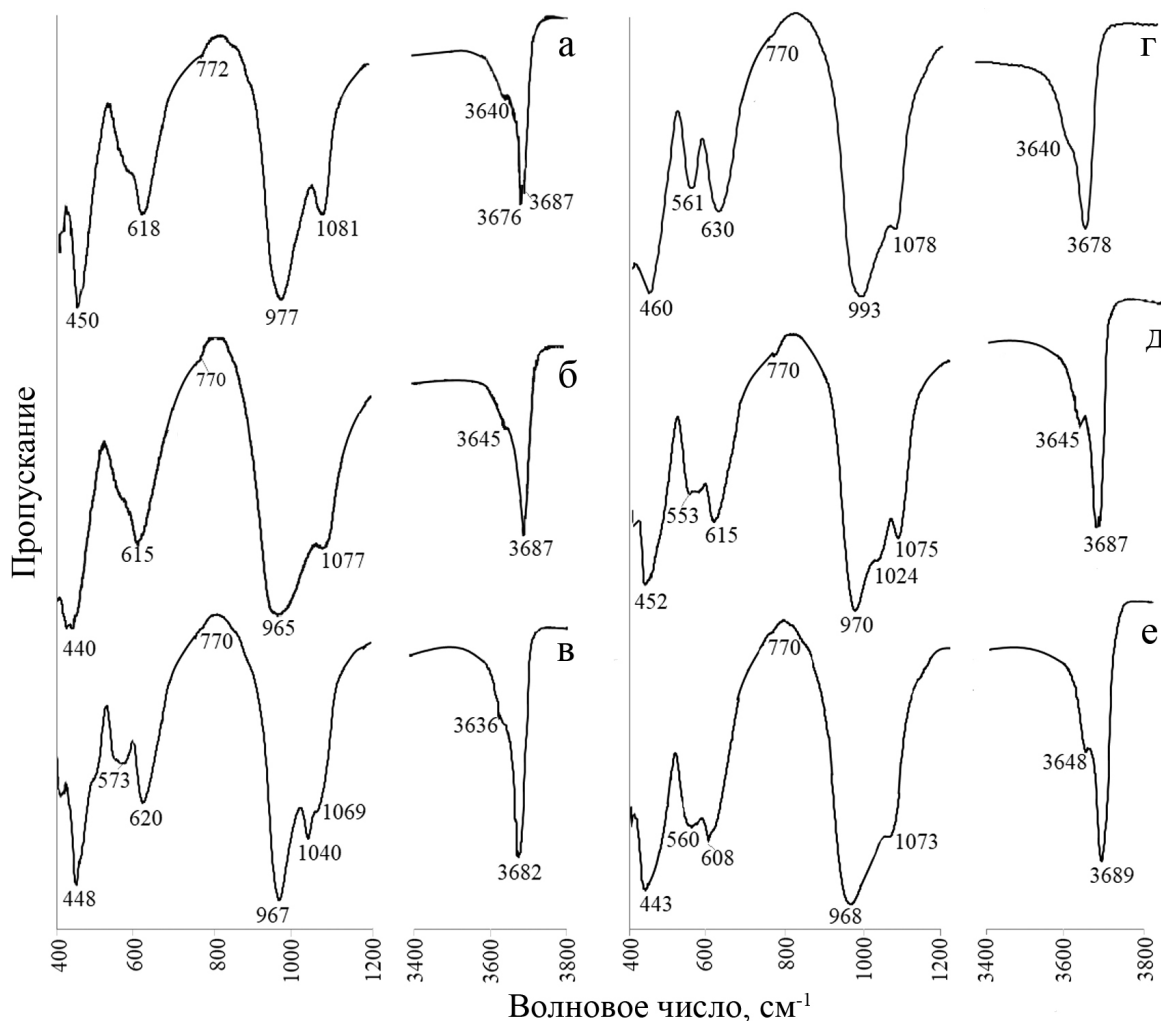


Рис. 3. ИК-спектры серпентина из апоскарновых серпентинитов рудопрооявления Клара.

а – бутылочно-зеленый из псевдоморфоз по пироксену (антигорит + лизардит); б – желто-зеленый из псевдоморфоз по пироксену (лизардит ± хризотил); в – зеленовато-голубой из зеркала скольжения (полигональный серпентин?); г – темно-голубовато-зеленый массивный (антигорит); д – бледно-голубовато-зеленый массивный (хризотил + антигорит); е – оливково-зеленый из псевдоморфоз по хондродиту (лизардит).

Fig. 3. IR spectra of serpentine from apokarn serpentinites of the Klara mine.

а – bottle green from pseudomorphs after pyroxene (antigorite + lizardite); б – yellow-green from pseudomorphs after pyroxene (lizardite ± chrysotile); в – greenish-blue from a “sliding mirror” (polygonal serpentine?); г – dark bluish-green massive (antigorite); д – pale bluish-green massive (chrysotile + antigorite); е – olive-green from pseudomorphs after chondrodite (lizardite).

стость f_e флогопита второй генерации варьируется от 0.05 до 0.17, возрастая, как правило, к центральным частям жил; цвет меняется соответственно от золотисто-коричневого до коричнево-черного. Содержание F составляет 0.75–1.05 а.ф. (т.е. наиболее фтористые разности относятся к фторфлогопиту); концентрации Ti и Ba – не более 0.01 а.ф. каждого компонента (см. табл. 3, ан. 3–6; рис. 6). В осевых частях этих прожилков нередко развит травяно- или голубовато-зеленый лейстовый лизардит, не имеющий существенных отличий по хи-

мическому составу от серпентина основной массы. В тесной ассоциации с флогопитом II находится флюорит, образующий бледно-сиреневые и бесцветные зерна, реже – кубические кристаллы величиной до 2 мм. Флюорит наблюдается также в виде мономинеральных тонкозернистых корочек по трещинам в серпентините и в зеркалах скольжения.

Встречаются ветвистые густо-зеленые хлоритовые прожилки мощностью до 2 мм. Состав хлорита варьируется от $(\text{Fe}^{2+}_{3.45}\text{Al}_{1.36}\text{Mg}_{1.00}\text{Mn}_{0.17})_{\Sigma 5.98}[\text{Si}_{2.72}\text{Al}_{1.28}\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ (шамозит) до $(\text{Mg}_{2.95}\text{Fe}^{2+}_{1.85}\text{Al}_{1.03}\text{Mn}_{0.12})_{\Sigma 5.95}[\text{Si}_{3.07}\text{Al}_{0.93}\text{O}_{10}](\text{OH})_8$

(клинохлор). В этих прожилках обычно находятся многочисленные реликты аннита (см. табл. 3, ан. 6).

В серпентиновой и серпентин-тальковой породе (а местами и среди малоизмененного диопсидового скарна) распространен Fe- и Mn-содержащий доломит (табл. 4, ан. 1), слагающий желтовато-серые мелкокристаллические гнезда размером до 2 см.

В качестве акцессорного минерала присутствует фторапатит, образующий вытянутые полупрозрачные зеленовато-желтые зерна 0.1–0.2 мм в поперечном сечении при длине до 0.5 мм. Его состав отвечает эмпирической формуле $\text{Ca}_{4.90}\text{P}_{3.04}\text{O}_{12}(\text{F}_{0.95}\text{OH}_{0.04}\text{Cl}_{0.01})_{\Sigma 1.00}$.

Халькогенидная минерализация не очень обильна и представлена преимущественно сфалеритом двух типов. Сфалерит I образует гнезда до 5 мм из рыжевато-коричневых мелких кристаллов, рассеянных тонкими прожилками серпентина и флюорита. Он содержит 4.5–6.0 мас. % Fe (0.08–0.10 а.ф.). Сфалерит II наблюдается в виде коричневатого-желтых зерен до 0.5 мм внутри флюорит-флогопитовых и тальковых прожилков, где находится, в частности, в сростании с галенитом и халькопиритом; содержание Fe в нем ниже – 0.5–1.0 мас. % = 0.01–0.02 а.ф. Реже встречаются арсенопирит (в т. ч. Co- и Ni-содержащая разновидность), лёллингит, борнит и халькозин. В целом на долю халькогенидов в породе приходится не более 2 об. %.

Серпентиниты, развитые по форстеритовой зоне скарнов

Описанные ниже метасоматиты отнесены к форстеритовой зоне скарнов исходя из положения в измененной скарновой колонке: с одной стороны они сменяются серпентинизированной пироксеновой породой, с другой – форстеритовыми кальцифирами, преобразованными в офикальцит. Сам оливин здесь не сохраняется; не удастся наблюдать даже псевдоморфозы по нему, лишь по распределению магнетита в серпентиновой массе иногда угадываются очертания округлых зерен (или, возможно, гнезд), из которых некогда состояла скарновая порода. Чтобы отличать эти метасоматиты от описанных выше и от лизардитового офикальцита (который тоже можно в той или иной степени отнести к форстеритовой зоне), будем называть их хризотил-антигоритовыми серпентинитами.

Данные метасоматиты представляют собой породу роговикового облика, текстура которой меняется от бурундучной – с чередованием прерывистых, обычно не выдержанных по мощности (0.5–2 см), голубовато-зеленых и красновато-коричневых или бежевых полос – до гнездово-вкрапленной и массивной (рис. 7). Голубовато-зеленые полосы, как и массивные разности породы, образованы преимущественно фарфоровидным серпентиновым агрегатом однородно-тонкоперистого, мелколучистого или решетчатого микростроения

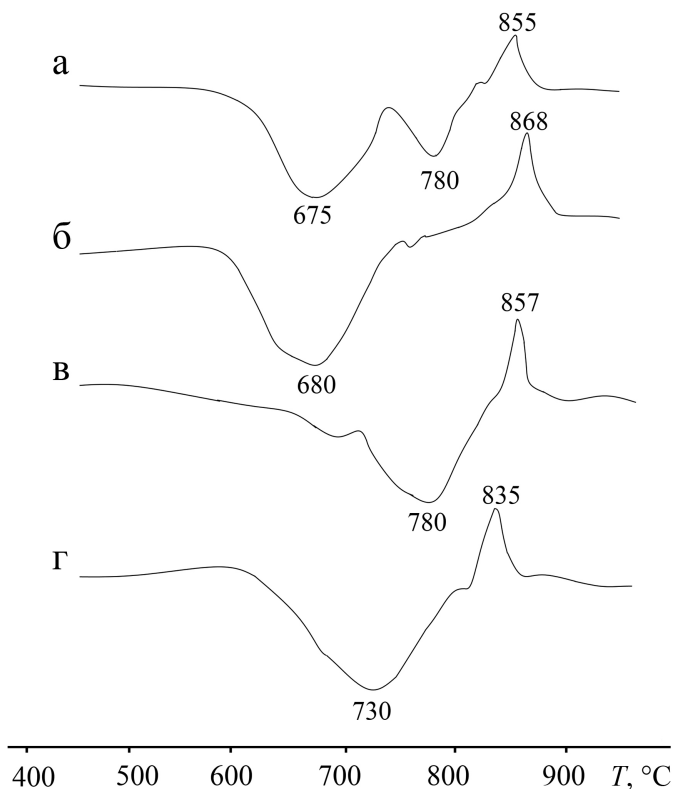


Рис. 4. Кривые ДТА в диапазоне температур 450–950°C, полученные при нагревании серпентина из апоскарновых серпентинитов рудопроявления Клара.

а – бутылочно-зеленый из псевдоморфоз по пироксену (антигорит + лизардит); б – желто-зеленый из псевдоморфоз по пироксену (лизардит ± хризотил); в – темно-голубовато-зеленый массивный (антигорит); г – бледно-голубовато-зеленый массивный (хризотил + антигорит).

Fig. 4. DTA curves in the range 450–950°C obtained by heating serpentinite from aposkarn serpentinites of the Klara mine.

а – bottle green from pseudomorphs after pyroxene (antigorite + lizardite); б – yellow-green from pseudomorphs after pyroxene (lizardite ± chrysotile); в – dark bluish-green massive (antigorite); г – pale bluish-green massive (chrysotile + antigorite).

без признаков псевдоморфного замещения других магнезиальных силикатов (рис. 8). Коричневые полосы состоят из серпентиновых агрегатов, развитых по кристаллам хондродита, а также из флюорита и ксеноморфного доломита (рис. 9а–в, 10а–г), местами – из доломитовых псевдоморфоз по хондродиту (рис. 10д). В виде гнезд среди фарфоровидного серпентина встречается норбергит. В значимых количествах в породе находятся флогопит, флюорит, фторапатит и клинохлор. С этими метасоматитами пространственно сопряжено магнетитовое оруденение. Количество магнетита в отдель-

Таблица 2. Химический состав серпентина из апоскарновых серпентинитов рудопроявления Клара, мас. %
Table 2. Chemical composition of serpentine from aposkarn serpentinites of the Klara mine, wt %

Компонент	Анализы																
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
MgO	40.43	39.37	38.70	39.41	41.11	39.85	39.11	39.50	38.92	38.48	37.73	37.23	42.05	42.00	41.07	39.57	38.93
MnO	0.08	0.55	0.49	0.19	0.10	—	0.17	0.17	0.12	0.17	0.13	0.20	—	—	—	—	0.10
FeO	1.30	3.51	4.45	2.63	1.06	1.27	2.94	3.23	3.35	3.45	3.63	4.14	0.83	0.97	2.59	3.87	4.74
ZnO	—	—	—	0.93	—	—	—	0.10	—	—	0.19	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	0.28	0.30	0.13	0.75	0.26	1.56	0.30	0.72	1.40	4.19	3.43	4.27	0.10	0.19	0.12	0.08	0.06
SiO ₂	42.87	42.18	42.54	41.94	42.61	42.22	42.69	42.91	42.39	40.92	40.71	40.40	43.72	43.35	43.06	42.20	42.65
F	1.43	0.84	0.70	2.37	3.43	2.56	2.96	2.30	2.99	2.26	2.05	2.56	4.04	4.62	1.36	0.86	1.75
H ₂ O _{расч} *	12.77	12.18	12.26	11.46	11.04	12.02	11.17	11.66	11.27	11.74	11.62	11.41	11.01	10.69	12.17	12.16	11.80
O=F ₂	−0.60	−0.36	−0.29	−1.00	−1.45	−1.08	−1.25	−0.97	−1.26	−0.95	−0.86	−1.08	−1.70	−1.95	−0.57	−0.36	−0.74
Сумма	98.56	98.57	98.98	98.68	98.17	98.40	98.09	99.62	99.18	100.26	98.63	99.13	100.05	99.87	99.80	98.44	99.29
Формула в расчете на 7 атомов O																	
Mg	2.86	2.80	2.75	2.80	2.90	2.82	2.78	2.77	2.74	2.68	2.68	2.63	2.91	2.91	2.86	2.81	2.75
Mn	0.00	0.02	0.02	0.01	0.00	—	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	—	—	—	0.00	0.00
Fe ²⁺	0.05	0.14	0.18	0.11	0.04	0.05	0.12	0.13	0.13	0.14	0.15	0.16	0.03	0.04	0.10	0.15	0.19
Zn	—	—	—	0.03	—	—	—	0.00	—	—	0.01	—	—	—	—	—	—
Al	0.02	0.02	0.01	0.04	0.02	0.09	0.02	0.04	0.08	0.14	0.13	0.16	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00
ΣM	2.93	2.98	2.96	2.99	2.96	2.96	2.93	2.95	2.96	2.97	2.98	2.96	2.95	2.96	2.97	2.96	2.94
Al	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.09	0.06	0.08	—	—	—	—	—
Si	2.03	2.01	2.02	2.00	2.02	2.00	2.04	2.02	2.00	1.91	1.94	1.92	2.03	2.02	2.01	2.01	2.02
ΣT	2.03	2.01	2.02	2.00	2.02	2.00	2.04	2.02	2.00	2.00	2.00	2.00	2.03	2.02	2.01	2.01	2.02
F	0.21	0.13	0.10	0.36	0.51	0.38	0.45	0.34	0.45	0.33	0.31	0.38	0.59	0.68	0.20	0.13	0.26
OH	3.79	3.87	3.90	3.64	3.49	3.62	3.55	3.66	3.55	3.67	3.69	3.62	3.41	3.32	3.80	3.87	3.74
f _e	0.02	0.05	0.06	0.04	0.01	0.02	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	0.06	0.01	0.01	0.03	0.05	0.06

Примечание. *Содержание H₂O рассчитано по стехиометрии: (OH + F) = 4. Здесь и далее прочерк – содержание компонента ниже предела обнаружения. ΣM = Mg + Mn + Fe + Zn + ^MAl, ΣT = Si + ^TAl, f_e = Fe/(Fe + Mg). 1–4 – серпентин основной массы из пироксеновой зоны скарнов; 5 – серпентин в зеркале скопления; 6 – псевдоморфоза по флогопиту; 7–11 – основная масса в хризотил-ангитовых метасоматитах; 12 – сферолиты; 13,14 – прожилки в хризотил-ангитовой матрице, 15–17 – псевдоморфозы по минералам группы гюмита.

Note. *The content of H₂O is calculated by stoichiometry: (OH + F) = 4. Hereafter, the dash means the content of the component below the detection limit. ΣM = Mg + Mn + Fe + Zn + ^MAl, ΣT = Si + ^TAl, f_e = Fe/(Fe + Mg). 1–4 – serpentine of the bulk from the pyroxene skarn zone; 5 – serpentine in the “sliding mirror”; 6 – pseudomorphosis after phlogopite; 7–11 – the bulk in chrysotile-antigorite metasomatites; 12 – spherulites; 13,14 – veins in the chrysotile-antigorite matrix; 15–17 – pseudomorphs after the humite group minerals.

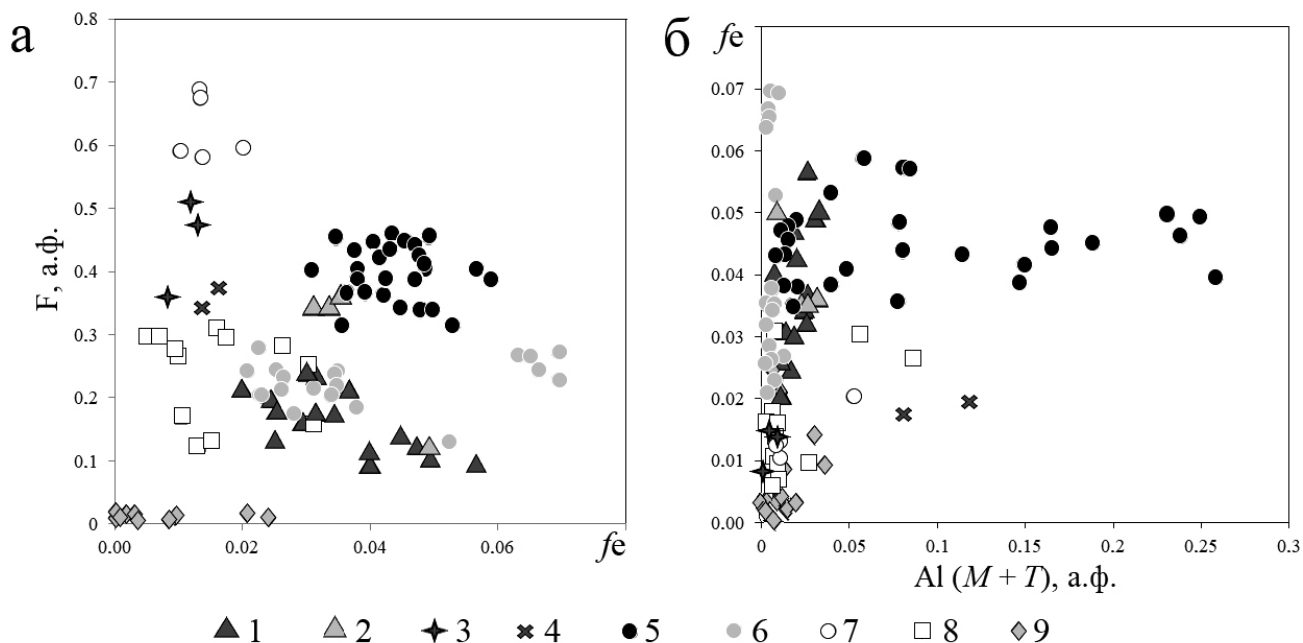


Рис. 5. Соотношения железистости fe и концентрации F (а), общего количества Al и железистости fe (б), в серпентине рудопрооявления Клара (1–8) и карьера Известковая ломка (9).

1 – лизардит и хризотил, развитые по пироксеновому скарну; 2 – лизардит-антигоритовый агрегат по пироксеновому скарну; 3 – серпентин в зеркалах скольжения; 4 – серпентин в псевдоморфозах по флогопиту; 5 – хризотил-антигоритовый агрегат по форстеритовому скарну; 6 – серпентин в псевдоморфозах по минералам группы гумита; 7 – хризотил в прожилках среди хризотил-антигоритовых серпентинитов; 8 – серпентин в псевдоморфозах по форстериту в кальцифирах; 9 – аподолмитовый серпентин (8, 9 – из работы (Булах и др., 2024)).

Fig. 5. The ratios of fe and F (apfu) (a), the total Al (apfu) and fe (б) for the serpentinite of the Klara mine (1–8) and the Izvestkovyi quarry (9).

1 – lizardite and chrysotile developed after pyroxene skarn; 2 – lizardite-antigorite aggregate after pyroxene skarn; 3 – serpentinite in “sliding mirrors”; 4 – serpentinite in pseudomorphs after phlogopite; 5 – chrysotile-antigorite aggregate after forsterite skarn; 6 – serpentinite in pseudomorphs after humite-group minerals; 7 – chrysotile in veins among chrysotile-antigorite serpentinites; 8 – serpentinite in pseudomorphs after forsterite in calciphyres; 9 – apo-dolomite serpentinite (8, 9 – from (Bulakh et al., 2024)).

ных глыбах из отвалов достигает 50–60 об. %, хотя встречаются куски породы с существенно меньшим содержанием магнетита – 10–15 об. %, а также практически безрудные разности.

Фарфоровидный серпентин темный серо-голубовато-зеленый или светлый бледно-голубовато-зеленый; насыщенная голубовато-зеленая окраска редка. Первая разновидность однозначно диагностирована как антигорит: в порошковой рентгенограмме отмечаются рефлексы с $d = 2.18, 1.48, 1.50, 1.55$ (Å), характерные только для этой полиморфной модификации (см. табл. 1), максимум эндотермического эффекта приходится на 780°C (см. рис. 4в). ИК-спектр (см. рис. 3г) тоже полностью соответствуют антигориту: отчетливо проявлена полоса 561 см^{-1} , соответствующая колебаниям связей $Mg-O$, максимум поглощения полосы валентных антисимметричных колебаний (ν_{as}) $Si-O$ смещен в высокочастотную сторону до $990-993\text{ см}^{-1}$, а в области валентных колебаний OH -групп регистрируется единственная мода 3678 см^{-1} . Светло-

голубовато-зеленые разности состоят из смеси антигорита и хризотила: в рентгенограммах наблюдается смешанная картина отражений с интенсивным рефлексом при $d = 2.44\text{ Å}$, в ИК-спектре (см. рис. 3д) появляется типичная для хризотила компонента при 1024 см^{-1} , соответствующим образом меняется положение и конфигурация других полос; максимум эндотермического эффекта смещается до 730°C (см. рис. 4з), что обычно для хризотил-антигоритовых смесей (Faust, Fahey, 1964). В наиболее бледно окрашенных агрегатах хризотил преобладает. В отношении химического состава как антигорит-, так и хризотил-доминантные разности характеризуются высокой концентрацией фтора – от 0.31 до 0.46 а.ф. (см. табл. 2, ан. 7–11; рис. 5). Содержание Fe^{2+} составляет 0.09–0.17 а.ф. ($fe = 0.03-0.06$). Количество Al варьируется в широких пределах – от 0.01 до 0.25 а.ф., причем высокоглиноземистый серпентин с 0.08–0.25 а.ф. Al находится, как правило, в ассоциации с флогопитом. Среди тонкокристаллической основной массы

Таблица 3. Химический состав флогопита, фторфлогопита и аннита из апоскарновых метасоматитов рудопроявления Клара, мас. %**Table 3.** Chemical composition of phlogopite, fluorophlogopite and annite from aposkarn serpentinites of the Klara mine, wt %

Компонент	Анализы													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
K ₂ O	10.63	10.75	9.57	10.53	10.53	10.08	8.11	9.93	10.38	10.74	10.54	10.24	9.66	9.77
Na ₂ O	0.10	0.11	0.06	0.18	0.15	0.07	0.15	0.13	0.13	0.11	0.12	0.12	0.11	0.15
CaO	–	–	0.14	0.10	0.05	–	–	–	0.05	–	–	–	–	–
BaO	1.64	1.28	–	0.19	–	–	–	0.49	0.55	0.29	0.50	–	–	–
MgO	27.31	27.23	22.19	26.34	27.52	26.26	8.36	25.96	25.39	26.22	26.34	27.29	25.32	24.42
MnO	–	–	0.05	0.05	–	–	0.59	–	0.05	–	–	–	–	–
FeO	0.64	0.68	8.20	2.76	2.58	3.38	28.58	0.68	0.62	0.59	0.80	3.29	5.12	7.42
Al ₂ O ₃	13.66	13.37	13.91	14.33	13.05	12.34	12.85	15.94	16.55	15.11	14.90	11.30	13.22	14.69
Cr ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–	–	0.31	0.25	0.68	0.52	–	–	–
SiO ₂	40.65	40.68	41.16	41.03	42.51	42.84	36.06	38.65	38.28	40.09	39.32	42.36	40.56	38.82
TiO ₂	0.41	0.40	–	–	0.08	–	–	2.83	3.10	2.59	2.66	–	–	–
F	3.09	3.36	3.35	4.14	4.79	4.98	**	1.48	1.28	1.66	2.10	4.23	3.68	2.96
Cl	–	–	0.16	–	–	–	0.56	0.10	0.08	0.05	–	–	–	–
H ₂ O _{расч} *	2.68	2.60	2.54	2.29	2.05	1.89	3.59	3.52	3.62	3.51	3.26	2.21	2.42	2.75
O=(F,Cl) ₂	–1.30	–1.41	–1.45	–1.74	–2.02	–2.10	–0.13	–0.65	–0.54	–0.71	–0.88	–1.78	–1.55	–1.25
Сумма	99.51	99.05	99.88	100.20	101.29	99.74	98.72	99.37	99.79	100.93	100.18	99.26	98.54	99.73
Формула в расчете на 11 атомов О														
K	0.97	0.98	0.88	0.95	0.93	0.91	0.83	0.89	0.93	0.95	0.95	0.93	0.89	0.90
Na	0.01	0.02	0.01	0.03	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
Ca	–	–	0.01	–	0.00	–	–	–	0.00	–	–	–	–	–
Ba	0.05	0.04	–	0.01	–	–	–	0.01	0.02	0.01	0.01	–	–	–
ΣI	1.03	1.04	0.90	0.99	0.96	0.92	0.85	0.92	0.97	0.97	0.98	0.95	0.91	0.92
Mg	2.90	2.91	2.38	2.77	2.85	2.76	1.00	2.73	2.67	2.72	2.76	2.89	2.72	2.62
Mn	–	–	0.00	0.00	–	–	0.04	–	0.00	–	–	–	–	–
Fe ²⁺	0.04	0.04	0.49	0.16	0.15	0.20	1.92	0.04	0.04	0.03	0.05	0.20	0.31	0.45
Al	0.05	0.04	0.14	0.08	0.02	0.05	0.11	0.06	0.08	0.03	0.01	–	0.04	0.05
Cr	–	–	–	–	–	–	–	0.02	0.01	0.04	0.03	–	–	–
Ti	0.02	0.02	–	–	0.00	–	–	0.15	0.16	0.14	0.14	–	–	–
ΣM	3.01	3.01	3.01	3.01	3.02	3.01	3.07	3.00	2.96	2.96	2.99	3.09	3.07	3.12
Al	1.10	1.09	1.04	1.11	1.05	0.98	1.11	1.27	1.30	1.21	1.23	0.95	1.08	1.20
Si	2.90	2.91	2.96	2.89	2.95	3.02	2.89	2.73	2.70	2.79	2.77	3.01	2.92	2.80
ΣT	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	3.98	4.00	4.00	4.00	3.96	4.00	4.00
F	0.70	0.76	0.76	0.92	1.05	1.11	–	0.33	0.29	0.37	0.47	0.95	0.84	0.67
Cl	–	–	0.02	–	–	–	0.08	0.01	0.01	0.01	–	–	–	–
OH	1.30	1.24	1.22	1.08	0.95	0.89	1.92	1.66	1.70	1.63	1.53	1.05	1.16	1.33
fe	0.01	0.01	0.17	0.05	0.05	0.07	0.66	0.01	0.01	0.01	0.02	0.06	0.10	0.15

Примечание. *Содержание H₂O рассчитано по стехиометрии: (OH + F + Cl) = 2. **Содержание фтора не определялось. ΣI = K + Na + Ca + Ba, ΣM = Mg + Mn + Fe + ^MAl + Ti + Cr, ΣT = Si + ^TAl. 1, 2 – флогопит I из серпентинизированного диопсидового скарна, 3–6 – флогопит II из прожилков в диопсидовом скарне, 7 – аннит из прожилков в диопсидовом скарне, 8–11 – флогопит I из хризотил-антигоритовых серпентинитов, 12–14 – флогопит II из прожилков в хризотил-антигоритовых серпентинитах.

Note. *The H₂O content is calculated by stoichiometry: (OH + F + Cl) = 2. **The fluorine content was not determined. ΣI = K + Na + Ca + Ba, ΣM = Mg + Mn + Fe + ^MAl + Ti + Cr, ΣT = Si + ^TAl. 1, 2 – phlogopite I from serpentinized diopside skarn, 3–6 – phlogopite II from veins in diopside skarn, 7 – annite from veins in diopside skarn, 8–11 – phlogopite I from chrysotile-antigorite serpentinites, 12–14 – phlogopite II from veins in chrysotile-antigorite serpentinites.

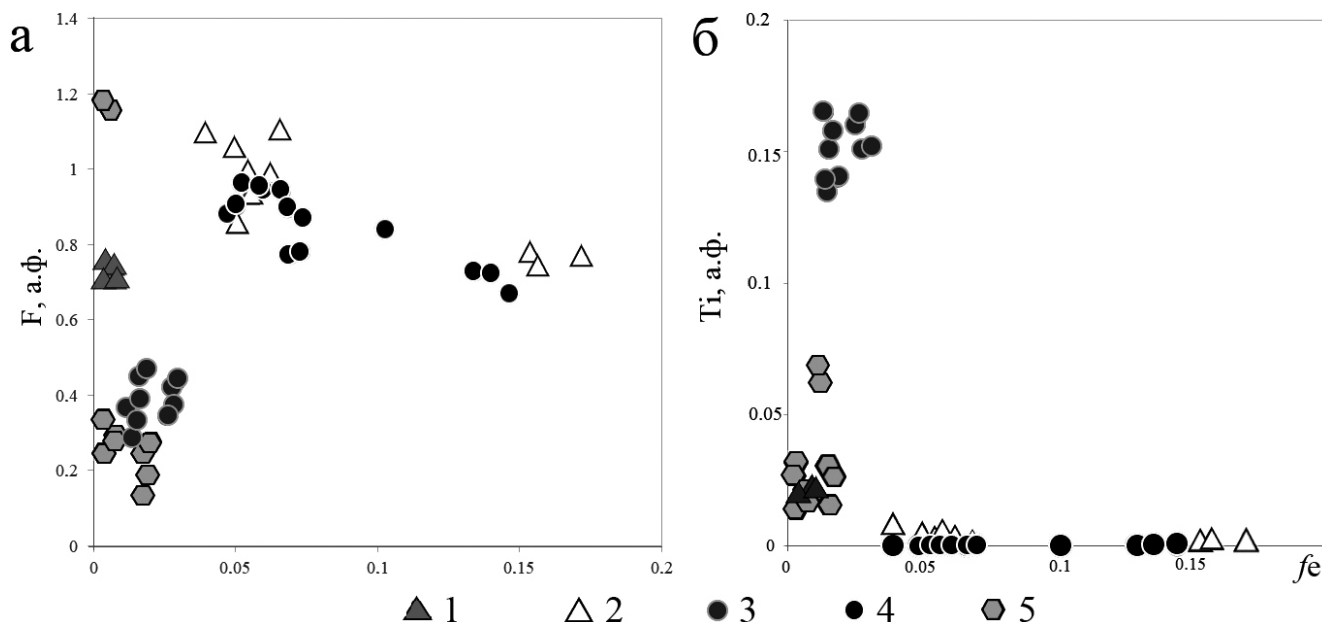


Рис. 6. Соотношения железистости fe и концентрации F (а), железистости fe и количества Ti (б) в слюдах ряда флогопит–фторфлогопит из серпентинитов рудопоявления Клара.

1 – флогопит I из диопсидовой зоны скарнов; 2 – флогопит II из диопсидовой зоны скарнов; 3 – флогопит I из хризотил-антигоритовых серпентинитов; 4 – флогопит II из хризотил-антигоритовых серпентинитов; 5 – флогопит из серпентинизированных форстеритовых кальцифиров (из работы (Булах и др., 2024)).

Fig. 6. The ratios of fe and F (apfu) (a), fe and Ti (apfu) (b) in micas of the phlogopite–fluorophlogopite series from serpentinites of the Klara mine.

1 – phlogopite I from the diopside skarn zone; 2 – phlogopite II from the diopside skarn zone; 3 – phlogopite I from chrysotile-antigorite serpentinites; 4 – phlogopite II from chrysotile-antigorite serpentinites; 5 – phlogopite from serpentinitized forsterite calciphyres (from (Bulakh et al., 2024)).

встречаются глиноземистые сферолиты антигорита диаметром 0.1–0.6 мм (см. табл. 2, ан. 12; рис. 8в). Отмечены также тонкие (<0.1 мм) белые прожилки позднего маложелезистого хризотила с наибольшей зафиксированной в серпентине концентрацией $F = 0.58–0.68$ а.ф. (см. табл. 2, ан. 13, 14).

В псевдоморфозах по минералам группы гумита (см. рис. 7к, 9а–в, 10а–г) серпентин другой – петельчатый, с меньшими концентрациями F (0.13–0.28 а.ф.) и Al (не более 0.02 а.ф.) (см. табл. 2, ан. 15–17). Железистость меняется от 0.02–0.04 (в псевдоморфозах по норбергиту) до 0.06–0.07 (в псевдоморфозах по хондродиту, который здесь содержит больше Fe , чем норбергит). Цвет варьируется от бледно-желтого до оливково-зеленого; нередко замещенные кристаллы выглядят красными или густо-малиновыми благодаря включениям флюорита и каймам позднего гематита. Морфология позволяет отнести такой серпентин к лизардиту, что подтверждается данными ИК-спектроскопии (см. рис. 3е). Рентгенографическая и термографическая диагностика в данном случае затруднена ввиду сложности отбора мономинеральной пробы, свободной от примеси серпентина основной массы.

Хондродит и норбергит (табл. 5) составляют медово-желтые или темно-оранжевые хорошо образованные кристаллы и субидiomорфные зерна размером от 0.1 до 2 мм. Эти фторсиликаты редко сохраняются неизмененными и обычно в значительной степени замещены серпентином и флюоритом, местами – доломитом. В метасоматитах без выраженной ритмичной полосчатости оба минерала встречаются в виде мелких гнезд среди хризотил-антигоритовой матрицы. В составе ритмичных полос отмечен только хондродит.

Доломит находится в породе не только в псевдоморфозах по фторсиликатам и в агрегатах с хондродитом, но и в виде гнезд из бесцветных ромбоэдрических кристаллов размером от 0.5 до 2 см; кроме того, он образует ветвистые тонкие прожилки (0.5–1.0 мм толщиной), секущие хризотил-антигоритовую матрицу, жилки высокофтористого хризотила, зерна магнетита и фторapatита (см. рис. 8г, 10е). Весь он обогащен Fe и Mn ; вариации его химического состава отражены в табл. 4. В доломит-хондродитовых агрегатах среди доломитовой массы встречаются неправильной формы участки, по составу отвечающие магнезиальному

Таблица 4. Химический состав доломита из апоскарновых серпентинитов рудопроявления Клара, мас. %**Table 4.** Chemical composition of dolomite from aposkarn serpentinites of the Klara mine, wt %

Компонент	Анализы											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
CaO	28.24	28.51	28.81	28.36	27.97	27.75	29.40	29.19	30.78	29.84	27.28	28.72
MgO	18.42	16.67	15.90	18.30	20.46	19.68	18.82	19.29	16.45	15.05	18.78	19.63
MnO	2.86	4.30	4.38	2.37	1.78	1.69	2.67	3.05	3.56	7.49	2.33	0.96
FeO	1.79	2.06	1.90	2.41	1.88	1.64	0.64	0.61	1.41	0.08	1.85	1.72
CO ₂ расч.*	47.21	47.25	45.85	47.24	48.67	47.39	47.74	48.35	47.26	46.57	47.34	47.71
Формула в расчете на сумму металлов, равную 2												
Сумма	98.51	98.78	98.84	98.69	100.76	98.15	99.28	100.49	99.46	99.03	98.59	98.74
Ca	0.982	0.990	1.031	0.985	0.943	0.961	1.010	0.991	1.069	1.051	0.980	0.988
Mg	0.891	0.836	0.792	0.884	0.960	0.948	0.900	0.911	0.795	0.738	0.906	0.940
Mn	0.079	0.118	0.124	0.065	0.047	0.046	0.072	0.085	0.098	0.209	0.064	0.046
Fe	0.048	0.056	0.053	0.066	0.049	0.044	0.017	0.016	0.038	0.002	0.050	0.026

Примечание. *Содержание CO₂ рассчитано по стехиометрии. 1 – из гнезда в пироксеновом скарне; 2–4 – из красно-бурых ритмов с хондритом; 5, 6 – из псевдоморфоз по норбергиту и хондриту; 7–10 – из прожилков в хризотил-антигоритовой породе; 11, 12 – крупнокристаллический из хризотил-антигоритовой породы.

Note. *The CO₂ content is calculated by stoichiometry. 1 – from pyroxene skarn; 2–4 – from red-brown rhythms with chondrodite; 5, 6 – from pseudomorphs after norbergite and chondrodite; 7–10 – from veins in chrysotile-antigorite rock; 11, 12 – large-crystalline from chrysotile-antigorite rock.

кальциту (Ca_{0.87}Mg_{0.09}Fe_{0.04})_{Σ1.00}CO₃ (см. рис. 10в). Такой кальцит (вероятно, реликтовый) отчасти замещается тонкозернистым флюоритом.

Флогопит, как и в пироксеновой зоне скарнов, представлен двумя генерациями. Флогопит I образует бесцветные и бледно-зеленые чешуйки размером от 0.1 до 2 мм, хаотично рассеянные в антигоритовой или хризотил-антигоритовой матрице (см. рис. 7м, 9г, 10е, ж). В разных участках породы количество такого флогопита существенно меняется – от полного отсутствия до 15–20 об. %. Эта слюда маложелезистая (fe = 0.01–0.03), обогащенная Ti (0.14–0.16 а.ф.) и Cr³⁺ (0.01–0.04 а.ф.); концентрация F составляет 0.29–0.48 а.ф. (см. табл. 3, ан. 8–11; рис. 6). Флогопит II составляет тонкие прожилки и гнезда из зеленовато-коричневых чешуек величиной до 0.2 мм (см. рис. 7л, 9д, е). Он характеризуется высоким содержанием F (0.67–0.95 а.ф.) (табл. 3, ан. 12–14). Железистость варьируется от 0.05 до 0.15 (см. рис. 6), количество Ti и Cr – ниже порога обнаружения электронно-зондовым методом. Вокруг прожилков флогопита II, как правило, развиты оторочки из мелких сферолитов высокоглиноземистого антигорита (см. рис. 9д, е).

Клинохлор отмечается в виде мелких (до 1 мм) темно-зеленых пластинок, единичных или собранных в веерообразные сростки. Местами он составляет гнезда до 3 см в поперечном сечении (см. рис. 7л). Состав клинохлора отвечает эмпирической формуле: (Mg_{4.75}Al_{0.90}Fe²⁺_{0.29}Mn_{0.01})_{Σ5.95}[Si_{3.21}Al_{0.79}O₁₀](OH)_{8.00}.

Флюорит наблюдается в псевдоморфозах по хондриту и норбергиту, где находится в тесном срастании с серпентином, а также образует многочисленные малиновые прожилки (в том числе совместно с флогопитом II) мощностью от 0.01 до 3 мм и хлопьевидные вроски до 0.5 мм в хризотил-антигоритовой матрице, придающие серпентиновому агрегату насыщенный сиреневый оттенок.

Фторапатит распределен в породе неравномерно, отдельными участками его количество достигает 10 об. %. Он образует вытянутые зеленовато-желтые зерна длиной до 0.5 мм, рассеянные как в хризотил-антигоритовом агрегате, так и среди скоплений доломита, минералов группы гумита, магнетита и флогопита. По химическому составу выделяются две его разновидности. Первая – высокофтористая, не содержащая примесных катионов в значимых количествах; ее эмпирическая формула близка к теоретической: Ca_{5.00}P_{3.00}O₁₂(F_{0.97}OH_{0.02}Cl_{0.01})_{Σ1.00}. Вторая разновидность, установленная в ассоциации с Cr- и Ti-содержащим флогопитом I, характеризуется меньшей концентрацией фтора, а также присутствием примесей Si, Sr и Fe; ее эмпирическая формула имеет вид: (Ca_{4.98}Sr_{0.01}Fe²⁺_{0.01})_{Σ5.00}(P_{2.97}Si_{0.03})_{Σ3.00}O₁₂(F_{0.75}Cl_{0.04}OH_{0.21})_{Σ1.00}.

Магнетит наблюдается в виде изометричных зерен и октаэдрических кристаллов величиной 0.01–0.5 мм, слагающих субпараллельные полосы, либо в виде единичных зерен, хорошо оформленных кристаллов величиной до 8 мм и их сростков, рассеянных в по-

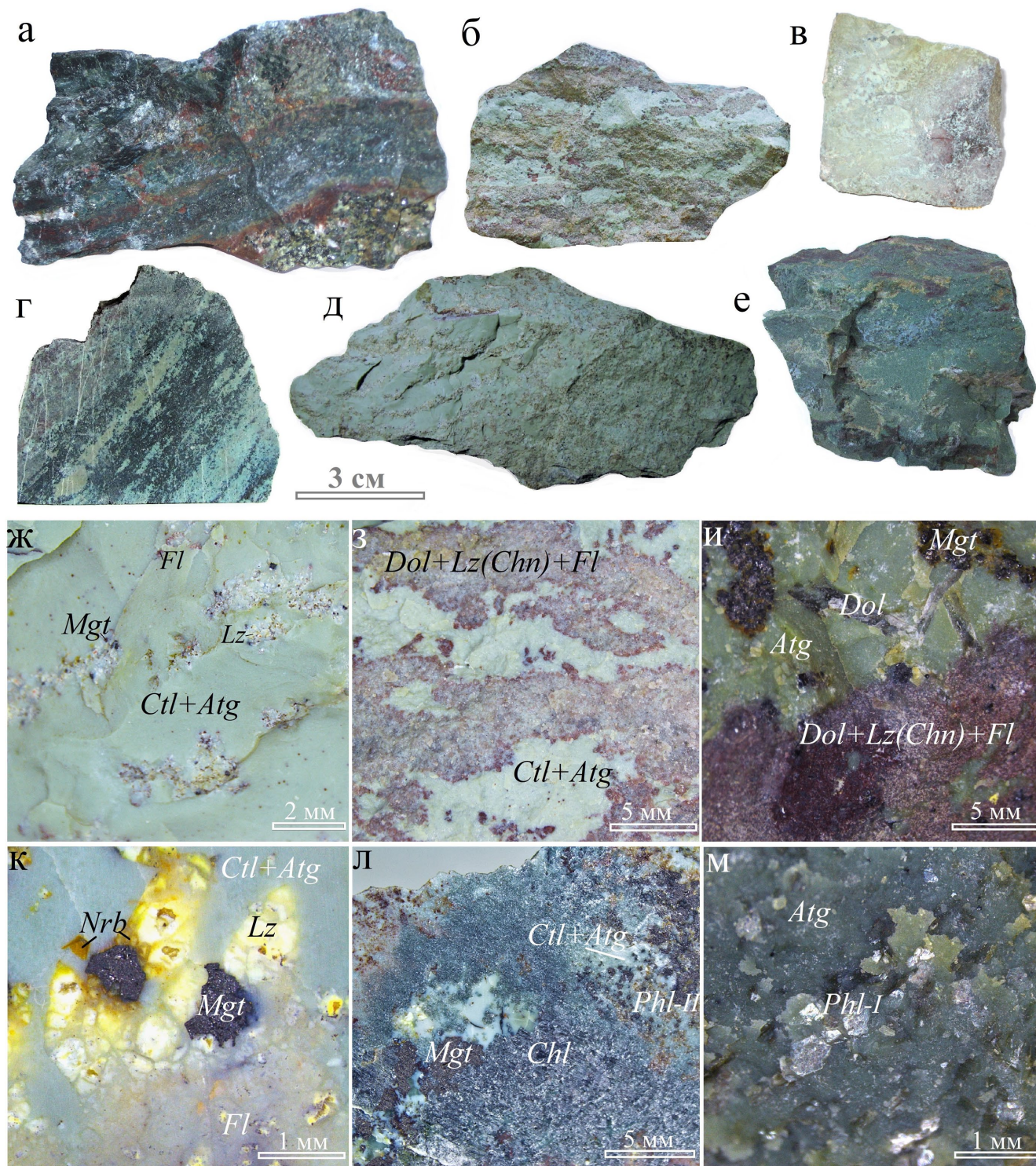


Рис. 7. Хризотил-антигоритовые серпентиниты, развитые по форстеритовой зоне скарнов рудопроявления Клара.

а – граница между апопироксеновым серпентин-тальковым агрегатом и апофорстеритовой магнетит-антигоритовой породой; б–е – текстурные разновидности хризотил-антигоритовых серпентинитов; ж – хризотил-антигоритовый агрегат с вкраплениями магнетита, флюорита и позднего лизардита, замещающего минералы группы гумита; з–и – полосы, состоящие из доломита, флюорита и лизардита, замещающего хондродит, среди антигоритового или хризотил-антигоритового агрегата; к – псевдоморфозы лизардита по норбергиту; л – хлорит, флогопит II и магнетит в хризотил-антигоритовой матрице; м – флогопит I среди антигорита. *Atg* – антигорит, *Ctl* – хризотил, *Lz* – лизардит, *Chn* – хондродит, *Nrb* – норбергит, *Dol* – доломит, *Fl* – флюорит, *Phl* – флогопит, *Chl* – хлорит, *Mgt* – магнетит.

Fig. 7. Chrysotile-antigorite serpentinites developed after the forsterite skarn zone of the Klara mine.

a – the boundary between the apo-pyroxene serpentine-talc aggregate and apo-forsterite magnetite-antigorite rock; б–е – textural varieties of the chrysotile-antigorite serpentinites; ж – chrysotile-antigorite aggregate with inclusions of magnetite, fluorite and late lizardite; з–и – bands consisting of dolomite, fluorite and lizardite, replacing chondrodite, among the antigorite or chrysotile-antigorite aggregate; к – pseudomorphs of lizardite after norbergite; л – chlorite, phlogopite II and magnetite in chrysotile-antigorite matrix; м – phlogopite I among the antigorite. *Atg* – antigorite, *Ctl* – chrysotile, *Lz* – lizardite, *Chn* – chondrodite, *Nrb* – norbergite, *Dol* – dolomite, *Fl* – fluorite, *Phl* – phlogopite, *Chl* – chlorite, *Mgt* – magnetite.

роде (см. рис. 7). В качестве примесей в нем фиксируются Mg (0.4–0.8 мас. % MgO), Mn (0.3–0.7 мас. % MnO) и Ti (0.2–0.4 мас. % TiO₂). В тесных сростаниях с магнетитом находится пиррофанит, размер зерен которого достигает 0.2 мм (см. рис. 10ж); состав этого оксида варьируется от $(\text{Mn}^{2+}_{0.54}\text{Fe}^{2+}_{0.45}\text{Mg}_{0.01})_{\Sigma 1.00}\text{Ti}_{1.00}\text{O}_3$ до $(\text{Mn}^{2+}_{0.91}\text{Fe}^{2+}_{0.07}\text{Mg}_{0.02})_{\Sigma 1.00}\text{Ti}_{1.00}\text{O}_3$.

Индивиды магнетита нередко покрыты тончайшими красноватыми корочками гематита. Гематит образует также мелкие хлопьевидные включения и прожилки в хризотил-антигоритовом агрегате, местами – тонкозернистые скопления по краям зерен доломита и измененных минералов группы гумита (см. рис. 10г).

Халькогениды редки. Из них наиболее распространен сфалерит в виде зерен неправильной формы величиной до 2 мм, которые либо вырастают в магнетит (см. рис. 10з), либо частично замещаются им. Количество Fe в сфалерите варьируется от 0.5 до 4.8 мас. % (0.01–0.08 а.ф.). Встречаются арсенопирит, галенит и висмутин, образующие кристаллы до 0.02 мм и тоже иногда вырастающие в магнетит, а также акантит в виде ветвистых тончайших (первые микроны) прожилков во флюорите и корочек на арсенопирите (см. рис. 10и).

В виде мелких (<0.01 мм) включений в магнетите отмечены касситерит (см. рис. 10з) и шеелит. Встречается бадделит (кристаллы до 0.1 мм), содержащий до 1.5 мас. % HfO₂ (рис. 10ж).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фтор в минералах подгруппы серпентина

Особенностью серпентина из апоскарновых метасоматитов рудопроявления Клара является постоянное присутствие в нем существенной примеси фтора. Стоит подчеркнуть, что концентрации этого галогена хорошо воспроизводятся при независимых измерениях электронно-зондовым методом с помощью энергодисперсионного и волнового спектрометров. При низком содержании Fe (<4 мас. % FeO в большинстве анализов) неточность в определении F, связанная с наложением линий FKα и FeLα, оказывается весьма незначительной: поправка в таком случае составляет не более 0.05 мас. % (Flemetakis et al., 2020). Появление примесного фтора нельзя объяснить присутствием включений флюорита, поскольку кальция в полу-

ченных анализах нет. Механические примеси магнезиальных F-содержащих фаз (например, селлаита MgF₂) тоже не зафиксированы ни одним из использованных методов.

Как показывают данные кристаллохимического моделирования (Figovy et al., 2021), в силу близости размеров ионов F[–] и (OH)[–] (1.33 и 1.37 Å соответственно (Shannon, 1976)) триоктаэдрические слоистые силикаты магнезия, в том числе члены подгруппы серпентина, могут выступать хорошими концентраторами фтора. Между тем фтористый серпентин в природе весьма редок. В серпентине офиолитовых комплексов концентрация фтора, как правило, составляет <0.03 мас. %, т. е. находится на уровне предела обнаружения электронно-зондовым методом (Debret et al., 2014; Flemetakis et al., 2022). Описанные в литературе находки образцов с более существенным содержанием этого компонента относятся к объектам магнезиально-скарновой формации, а также к апогипербазитовым изумрудоносным метасоматитам (слюдитам), которые принято рассматривать либо как десилицированные пегматиты (Власов, Кутукова, 1960), либо как темнослюдистые грейзены (цветитеры) по серпентинитам (Гинзбург, 1959; Беус, 1960; Спиридонов и др., 2000). Так, лизардит с содержанием 10.0 мас. % = 1.50 а.ф. F описан в виде жилок среди антигоритовых серпентинитов в экзоконтактах слюдитовых тел Мариинского месторождения (Изумрудные копи, Средний Урал) (Жернаков, 2009). В гидротермально измененных скарнах Сьерра-Невады (Калифорния, США) и Тейско-го железорудного месторождения (Хакасия) известен серпентин с 0.2–0.9 мас. % = 0.02–0.13 а.ф. F (Зубков и др., 1988; Myers, 1988), а в скарново-магнетитовом месторождении Сувангфен на севере Китая обнаружен антигорит с концентрацией фтора 2.5 мас. % = 0.37 а.ф. F (Pu, Shou-Tsuen, 1965). Искусственным путем удалось получить антигорит с содержанием лишь до 0.45 мас. % = 0.07 а.ф. F (Flemetakis et al., 2022). Физико-химические параметры образования фтористых разновидностей минералов подгруппы серпентина еще требуют изучения.

На рудопроявлении Клара наиболее богат фтором прожилковый хризотил из хризотил-антигоритовых серпентинитов; несколько меньшие, но тоже весьма значительные величины концентрации F характерны для тонкокристаллической ма-

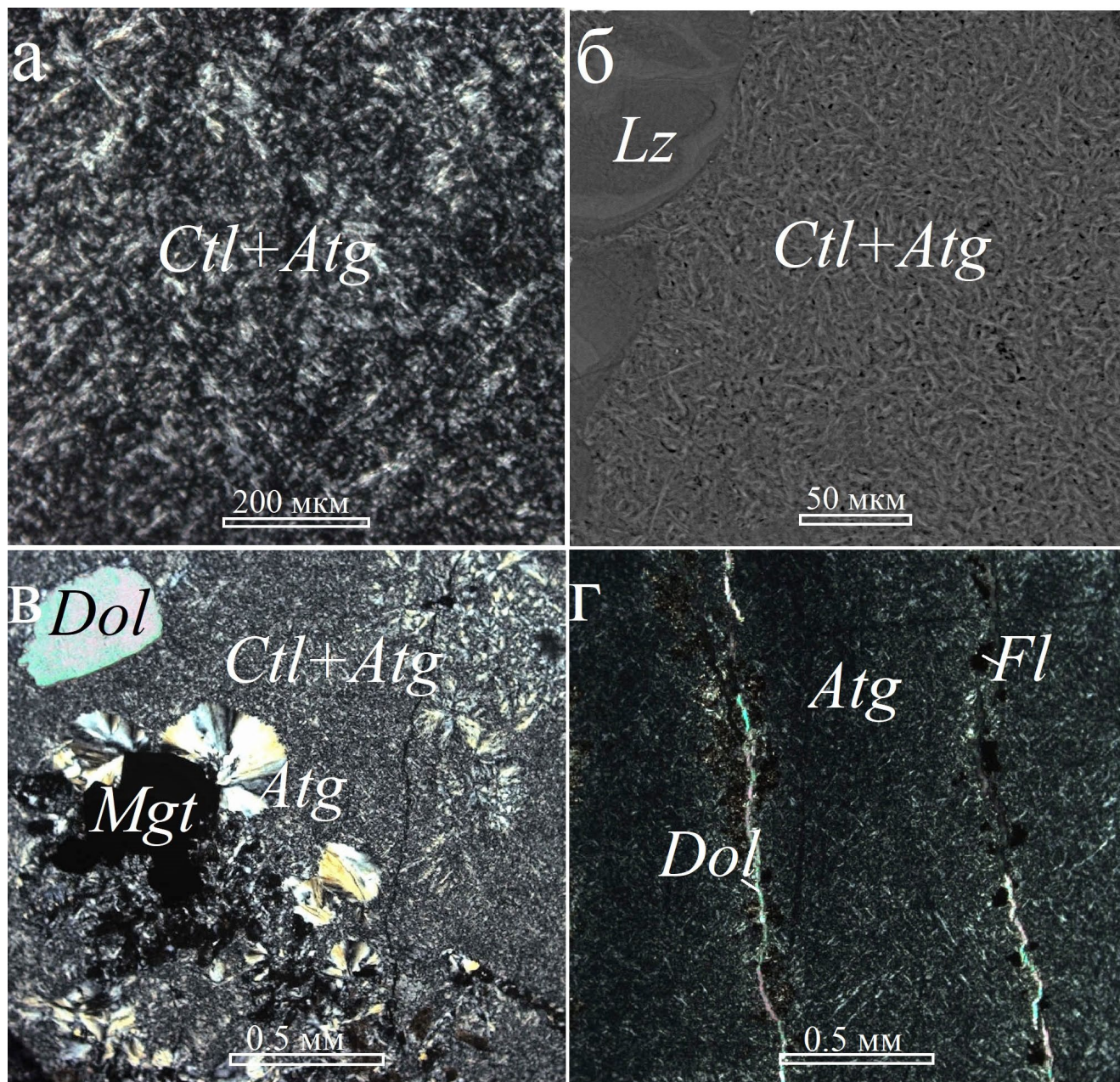


Рис. 8. Микростроение голубовато-зеленой основной массы хризотил-антигоритовых серпентинитов рудопроявления Клара.

а, б – тонкоперистый хризотил-антигоритовый агрегат; в – сферолиты антигорита, нарастающие на кристаллы магнетита; г – антигоритовый агрегат с прожилками доломита и флюорита. *Atg* – антигорит, *Ctl* – хризотил, *Lz* – лизардит, *Dol* – доломит, *Fl* – флюорит, *Mgt* – магнетит. а, в, г – фото в проходящем свете, николи скрещены, б – РЭМ-фото в отраженных электронах.

Fig. 8. Microstructure of the bluish-green bulk of chrysotile-antigorite serpentinites of the Klara mine.

а, б – fine-feathered chrysotile-antigorite aggregate; в – spherulites of antigorite growing on magnetite crystals; г – antigorite aggregate with veins of dolomite and fluorite. *Atg* – antigorite, *Ctl* – chrysotile, *Lz* – lizardite, *Dol* – dolomite, *Fl* – fluorite, *Mgt* – magnetite. а, в, г – in transmitted light with crossed nicols, б – SEM (BSE) images.

трицы этих метасоматитов и для серпентина в зеркалах скольжения (см. рис. 5а). Лизардит и хризотил из псевдоморфоз по форстериту, минералам

группы гумита и диопсиду менее обогащены этим галогеном, а аподоломитовые разности почти не содержат фтора.

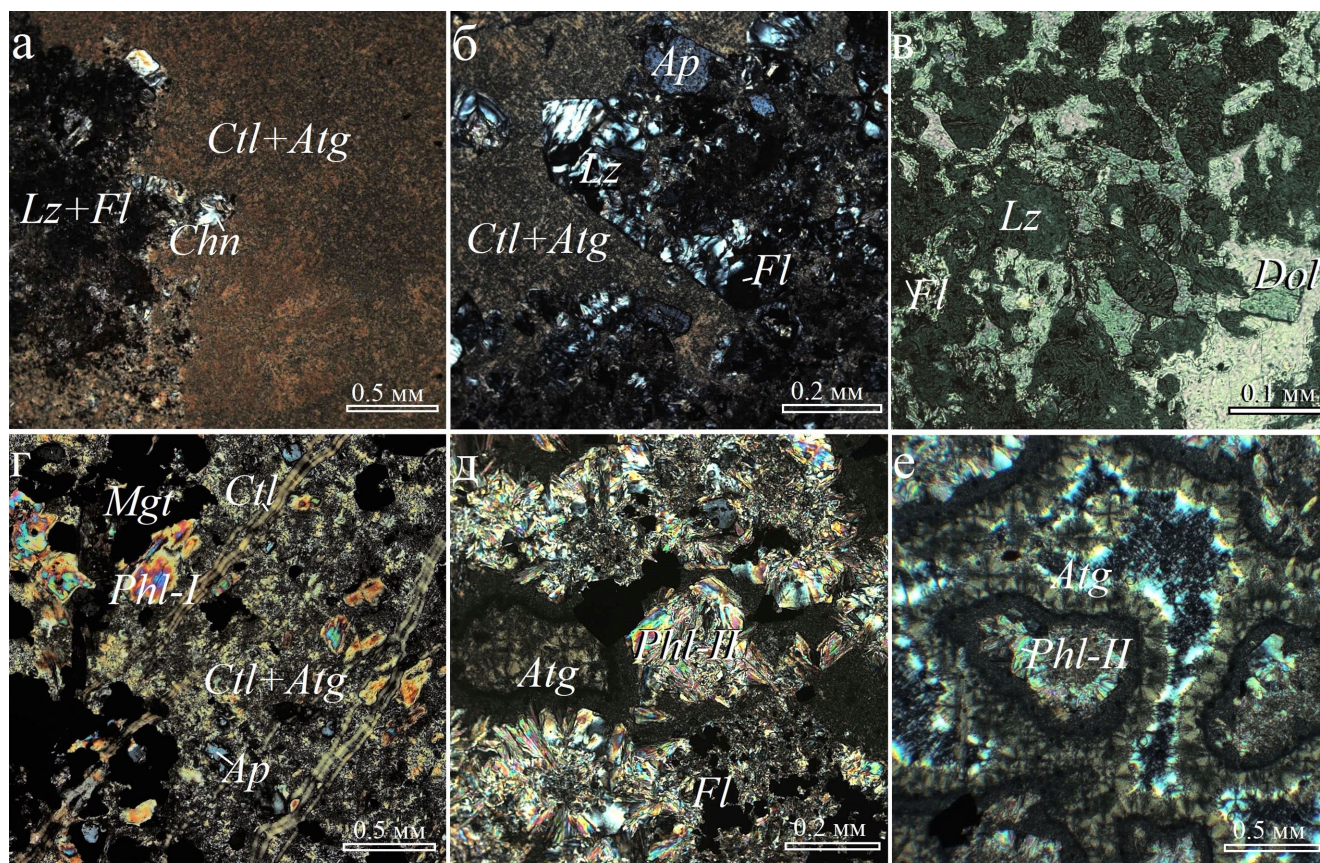


Рис. 9. Хризотил-антигоритовые серпентиниты рудопроявления Клара.

а, б – скопления кристаллов хондродита, замещенных лизардитом и флюоритом, в хризотил-антигоритовой матрице; в – псевдоморфозы лизардита и флюорита по хондродиту среди доломита; г – магнетит, флогопит I и фторапатит в хризотил-антигоритовом агрегате с прожилками хризотила; д, е – каймы сферолитов вокруг агрегатов флогопита II в антигоритовой матрице. *Atg* – антигорит, *Ctl* – хризотил, *Lz* – лизардит, *Chn* – хондродит, *Dol* – доломит, *Fl* – флюорит, *Phl* – флогопит, *Mgt* – магнетит, *Ap* – апатит. Фото в проходящем свете, николи скрещены.

Fig. 9. Chrysotile-antigorite serpentinites of the Klara mine.

а, б – clusters of chondrodite crystals replaced by lizardite and fluorite in a chrysotile-antigorite matrix; в – pseudomorphs of lizardite and fluorite after chondrodite among dolomite; г – magnetite, phlogopite I and fluorapatite in a chrysotile-antigorite aggregate with chrysotile veins; д, е – rims of spherulites around phlogopite II aggregates in antigorite matrix. *Atg* – antigorite, *Ctl* – chrysotile, *Lz* – lizardite, *Chn* – chondrodite, *Dol* – dolomite, *Fl* – fluorite, *Phl* – phlogopite, *Mgt* – magnetite, *Ap* – apatite. Images in transmitted light with crossed nicols.

Генезис хризотил-антигоритовых серпентинитов

Хризотил-антигоритовые серпентиниты выделяются не только повышенной концентрацией F в серпентине, но и значительной интенсивностью переработки исходной породы, приведшей к утрате ее структурных особенностей. Положение в метасоматической колонке между пироксеновой зоной и кальцифирами, хорошо заметная ритмичная полосчатость и ряд других признаков позволяют считать протолитом этих серпентинитов форстеритовую зону скарнов. Между тем, согласно многочисленным петрографическим опи-

саниям (Лодочников, 1936; Шабынин, 1973; Myers, 1988; Jesus et al., 2003; Yao et al., 2014; Jansson et al., 2021), типичные серпентиновые гидротермалиты, развивающиеся на регрессивном этапе скарнообразования по существенно форстеритовым зонам скарнов, наследуют зернистую структуру последних и характеризуются выраженным гребенчато-петельчатым микростроением агрегатов. На рудопроявлении Клара таков офикальцит, в составе которого резко преобладает лизардит (Булах и др., 2024). Обширные материалы изучения офиолитовых комплексов (Штейнберг, Чашухин, 1977; Mellini et al., 1987; Юркова, 1991; Peretti et al., 1992; O'Hanley, 1996; Варлаков, 1999; Макеев, Брянчани-

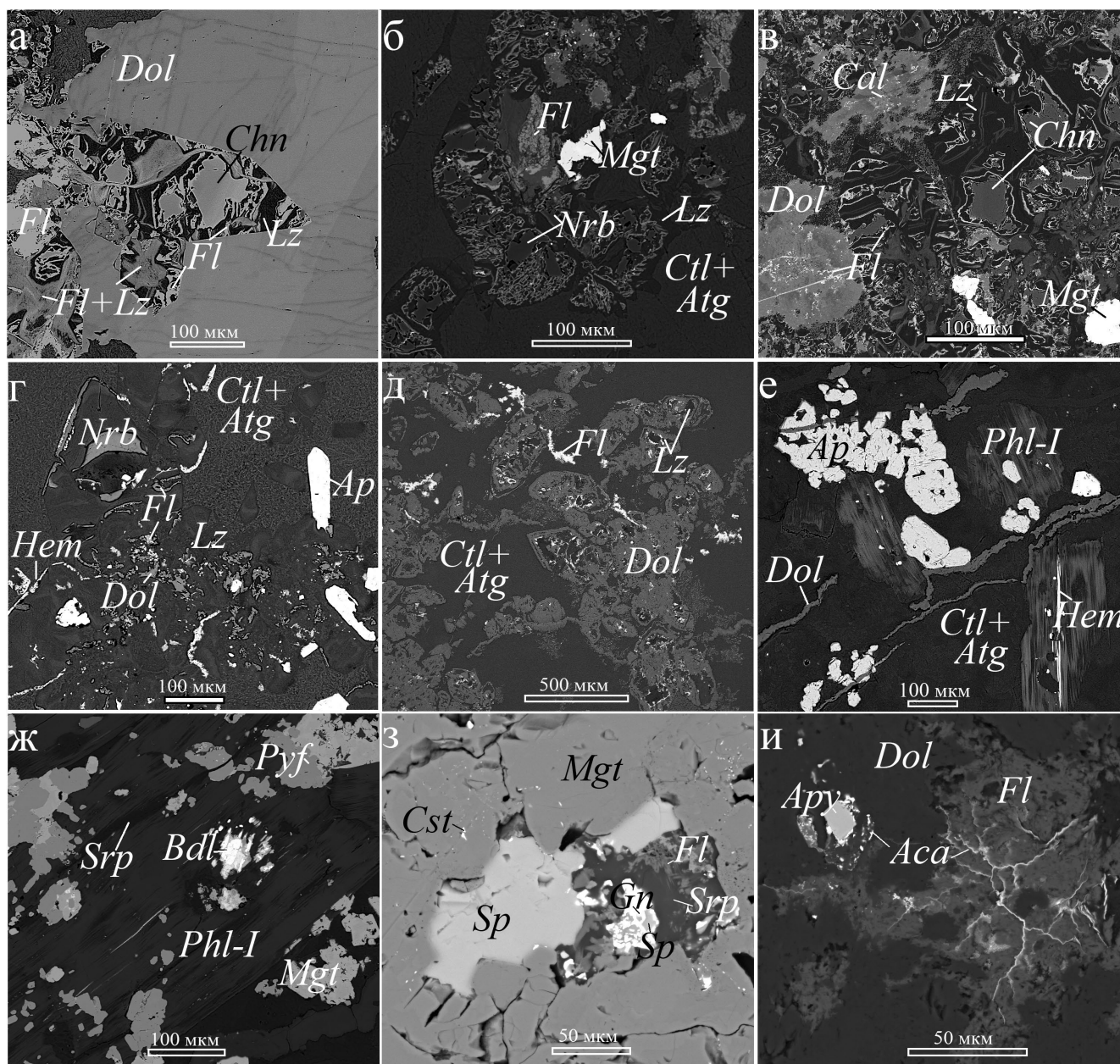


Рис. 10. Хризотил-антигоровые серпентиниты рудопроявления Клара.

а–г – частичные псевдоморфозы лизардита и флюорита по кристаллам хондродита и норбергита; д – полные лизардит-доломитовые псевдоморфозы по минералу группы гумита; е – прожилки доломита, фторапатит и флогопит I в хризотил-антигоровом агрегате; ж – пиррофанит-магнетитовые сростки в ассоциации с флогопитом I и бадделейтом; з – вросстки сфалерита, галенита и касситерита в магнетите; и – арсенопирит и акантит среди флюорита и доломита. Atg – антигорит, Ctl – хризотил, Lz – лизардит, Chn – хондродит, Nrb – норбергит, Dol – доломит, Fl – флюорит, Phl – флогопит, Ap – апатит, Mgt – магнетит, Hem – гематит, Pyf – пиррофанит, Bdl – бадделейт, Sp – сфалерит, Gn – галенит, Apy – арсенопирит, Aca – акантит. РЭМ-фото в отраженных электронах.

Fig. 10. Chrysotile-antigorite serpentinites of the Klara mine.

а–г – partial pseudomorphs of lizardite and fluorite after chondrodite and norbergite; д – complete lizardite-dolomite pseudomorphs after humite-group minerals; е – veins of dolomite, fluorapatite and phlogopite I in a chrysotile-antigorite aggregate; ж – pyrophanite-magnetite clusters in association with phlogopite I and baddeleyite; з – inclusions of sphalerite, galena and cassiterite in magnetite; и – arsenopyrite and acanthite among fluorite and dolomite. Atg – antigorite, Ctl – chrysotile, Lz – lizardite, Chn – chondrodite, Nrb – norbergite, Dol – dolomite, Fl – fluorite, Phl – phlogopite, Ap – apatite, Mgt – magnetite, Hem – hematite, Pyf – pyrophanite, Bdl – baddeleyite, Sp – sphalerite, Gn – galena, Apy – arsenopyrite, Aca – acanthite. SEM (BSE) images.

Таблица 5. Химический состав минералов группы гумита из хризотил-антигоритовых серпентинитов рудопроявления Клара, мас. %**Table 5.** Chemical composition of the humite-group minerals from chrysotile-antigorite serpentinites of the Klara mine, wt %

Компонент	Норбергит				Хондродит			
MgO	59.49	59.14	59.49	60.12	53.11	50.83	54.83	54.15
MnO	0.28	0.26	0.30	0.30	0.80	1.23	0.73	0.84
FeO	1.58	1.50	1.70	1.49	6.82	8.62	5.45	6.02
SiO ₂	28.57	28.28	27.91	28.11	33.22	32.33	33.49	33.32
TiO ₂	0.22	0.09	0.31	0.19	0.13	0.09	—	—
P ₂ O ₅	—	—	0.18	0.09	—	—	—	—
F	15.67	15.41	14.33	17.49	6.44	6.74	6.75	6.58
H ₂ O _{расч} *	1.75	1.66	2.26	0.84	2.08	1.85	2.01	2.11
O=F ₂	−6.60	−6.49	−6.03	−7.36	−2.71	−2.84	−2.84	−2.73
Сумма	100.96	99.86	100.45	101.25	99.89	98.85	100.42	100.19
Формула в расчете на сумму M-катионов, равную								
	3				5			
Mg	2.94	2.95	2.93	2.95	4.62	4.51	4.70	4.67
Mn	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.06	0.04	0.04
Fe ²⁺	0.04	0.04	0.05	0.04	0.33	0.43	0.26	0.29
Ti	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	—	—
ΣM	3.00	3.00	3.00	3.00	5.00	5.00	5.00	5.00
Si	0.95	0.94	0.92	0.92	1.94	1.92	1.93	1.93
P	—	—	0.01	0.00	—	—	—	—
ΣT	0.95	0.94	0.93	0.92	1.94	1.92	1.93	1.93
OH	0.36	0.37	0.50	0.18	0.81	0.73	0.77	0.81
F	1.64	1.63	1.50	1.82	1.19	1.27	1.23	1.19

Примечание. *Содержание H₂O рассчитано по стехиометрии: (OH + F) = 2. ΣM = Mg + Mn + Fe + Ti, ΣT = Si + P.

Note. *The H₂O content is calculated by stoichiometry: (OH + F) = 2. ΣM = Mg + Mn + Fe + Ti, ΣT = Si + P.

нова, 1999; Evans, 2004) свидетельствуют, что при гидротермальной переработке ультраосновных пород на фоне снижения температуры образуются исключительно лизардитовые серпентиниты, доля раннего антигорита в которых редко превышает 5 об. %; антигоритизация же развивается по частично или полностью лизардитизированным породам в ходе прогрессивного регионального или контактового метаморфизма в температурном диапазоне 300–500°C. Породообразующий хризотил тоже характерен для серпентинитов, в той или иной мере претерпевших рекристаллизацию (Evans, 2004).

На основании сказанного можно заключить, что хризотил-антигоритовые серпентиниты рудопроявления Клара сформировались в результате преобразования существенно лизардитовых серпентинитов, возникших на поздних этапах скарнового процесса за счет гидратации форстерита. Обилие флюорита, присутствие высокофтори-

стого флогопита и минералов группы гумита, значительная концентрация фтора в самом серпентините позволяют предположить, что такое преобразование связано с грейзеновым процессом. Здесь стоит пояснить, что в отечественной литературе термин “грейзенизация скарнов” употребляется в двух значениях. Во-первых, в соответствии с теорией кислотно-основной эволюции магматогенных флюидов Д.С. Коржинского (1969), под ним подразумевается начало кислотной стадии регрессивного этапа скарнообразования, характеризующееся развитием богатых фтором минералов и ростом содержания SiO₂ в породе. Смена минеральных ассоциаций в этом случае обусловлена эволюцией химического состава того самого флюида, который вызвал скарнирование исходной породы, при его охлаждении до температуры, приблизительно соответствующей условиям развития “классических” грейзенов, – 400–500°C (Александров, 1990; Шабынин, 1973). Во-вторых, грейзени-

зация может быть самостоятельным процессом, связанным с воздействием на скарны, в том числе уже полностью “остывшие”, более поздних плутоногенных фторводородных флюидов. Ярким примером апоскарновых грейзенов такого типа в пределах Питкярантского рудного района являются метасоматиты рудного поля Люпикко, формирующие единую пространственную систему с топаз-кварц-мусковитовыми грейзеновыми телами, развитыми по алюмосиликатным породам (Никольская, Ларин, 1972).

Наложение грейзенового процесса на магнезиальные скарны, вероятно, происходило и в районе рудопрооявления Клара. По данным геологического картирования (Ларин и др., 1991; Ладожская..., 2020), метаосадочные толщи в районе проявления прорываются биотит-амфиболовыми гранитами I фазы внедрения и литий-фтористыми (топаз-содержащими Li-сидерофиллитовыми (Коньшев и др., 2020)) гранитами III фазы Салминского батолита. Внедрение последних, очевидно, не могло не оказать воздействия на ранние скарны, сопряженные с гранитами I фазы. Известно, что в непосредственной близости к выработкам группы Клара, в зоне контакта карбонатного горизонта с дайкой Li-F гранитов, геологоразведочными работами 1960–1970-х гг. действительно выявлены тела апоскарновых грейзенов с Sn-Be-Zn минерализацией (Ладожская..., 2020). Детальные минералогические описания этих метасоматитов не опубликованы, поэтому неясно, как они соотносятся с ассоциациями, описанными в нашей работе. На соседнем рудном поле Люпикко главные минералы апоскарновых грейзенов представлены фтористыми слюдами ряда флогопит-аннит, флюоритом, фтористым везувианом, бериллосиликатами группы гельвина, магнетитом, касситеритом, сфалеритом, арсенопиритом; встречаются редкие минералы Be и B – фенакит, хризоберилл, бромеллит, бехоит, тааффеит, гамбергит, берборит (Gerasimova, 2007; Иващенко, Голубев, 2015; Ivashchenko, 2021). Добавим, что присутствует там и антигорит, хотя его существенно меньше, чем на рудопрооявлении Клара.

В целом грейзенизация как кислотный процесс протекает с накоплением в породе SiO_2 и Al_2O_3 , концентрация которых при достаточной степени однородности протолита возрастает от фронта замещения к тыловым зонам грейзеновой метасоматической колонки. Так, для апогипербазитовых изумрудноносных слюдитов типичная зональность имеет вид: мусковит-плагиоклазовая зона → флогопитовая зона → амфиболовая зона → актинолит-хлоритовая зона → тальковая зона → серпентиниты (Жернаков, 2009). Рассматриваемые хризотил-антигоритовые серпентиниты, таким образом, можно отнести только к краевой зоне апоскарновых грейзенов. Атомная доля Si относительно Mg в серпентине (2 : 3) возрастает только относительно

форстерита, где $\text{Si} : \text{Mg} = 1 : 2$, а в минералах группы гумита она даже уменьшается (1 : 3 для норбергита и 2 : 5 для хондродита). Возможно также, что антигоритизация была вызвана не собственно воздействием кислотного флюида, отделившегося от Li-F гранитов, а нагревом поровых растворов до температуры не менее $\approx 300^\circ\text{C}$ (начало перехода лизардита в антигорит (Evans, 2004)), но и не выше 480°C (далее при $P = 1$ кбар из антигорита образуются тальк и форстерит) при высокой концентрации фтора в среде. Пневматолито-гидротермальный процесс с привнесением вещества, выраженный в образовании прожилков флюорита и фтористого флогопита, в таком случае локально накладывался на уже антигоритизированные породы. Породообразующий хризотил развивался либо в результате изменения антигорита при последующем снижении температуры, либо одновременно с антигоритом в участках с повышенной pH среды: поля стабильности антигорита и хризотила перекрываются в температурном диапазоне $250\text{--}400^\circ\text{C}$, но для кристаллизации последнего более благоприятна повышенная щелочность флюидов (Варлаков, 1999; Evans, 2004). Замещение минералов группы гумита лизардитом относится уже, очевидно, к сравнительно низкотемпературным поздним этапам процесса.

Особенности серпентинизации в пироксеновой скарновой зоне

В пироксеновой зоне антигоритизация, несомненно, тоже имела место, однако существенная часть серпентина здесь представлена низкотемпературной полиморфной модификацией – лизардитом. Объяснить это можно исходя из нескольких фактов. Во-первых, в процессах серпентинизации диопсид существенно более устойчив по сравнению с оливином (Шабынин, 1973), т. е. ко времени повторного повышения температуры флюидов значительный объем пироксеновой породы мог сохраняться почти не измененным. Во-вторых, если серпентинизация форстерита – процесс кислотной направленности, сопровождающийся увеличением доли Si относительно Mg, то при замещении диопсида количество Si, напротив, уменьшается. Из этого следует, что развитие серпентина по диопсиду под действием флюидов высокой кислотности маловероятно; в этой обстановке, скорее, будут образовываться фазы, более богатые Si – тальк и амфиболы. Таким образом, можно предположить, что в прогрессивном пневматолито-гидротермальном процессе антигорит возникал только в тех участках, которые уже были замещены лизардитом, а непосредственно по пироксену развивались фтористый тальк и антофиллит. Приблизительно в это же время происходила кристаллизация серпентина внутри тектонических нарушений (появившихся

ся, вероятно, в связи с внедрением дайки Li-F гранитов III фазы), на что указывает высокая концентрация в нем фтора. В ходе последующего гидротермального процесса на фоне падения температуры и роста основности флюидов началось повторное образование лизардита с замещением остатков диопсида и отчасти талька и антофиллита.

Парагенетические минеральные ассоциации апоскарновых серпентинитов

Наиболее ранняя высокотемпературная магнезиально-скарновая ассоциация, включающая форстерит, диопсид, шпинель и кальцит, здесь практически не сохраняется – к ней относится только реликтовый диопсид.

Следующий этап становления магнезиальных скарнов – ранняя щелочная стадия скарнообразования – характеризуется, согласно (Шабынин, 1973; Александров, 1990), интенсивной флогопитизацией шпинель-пироксеновых скарнов и замещением форстерита минералами группы гумита в существенно оливиновых зонах; в это же время появляется фторапатит. В серпентинитах по диопсидовым скарнам реликтовые минералы данной стадии представлены в первую очередь умеренно фтористым маложелезистым флогопитом I и фторапатитом. Апатит-биотитовый геотермометр (Zhu, Sverjensky, 1992) при заданном давлении 1 кбар дает для этого парагенезиса значения температуры в диапазоне 580–610°C.

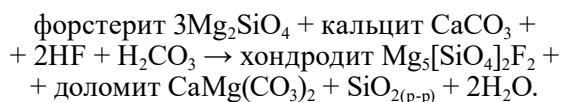
Флогопит I из хризотил-антигоритовых серпентинитов отличается повышенной концентрацией Ti и существенной примесью Cr, кроме того, он более богат глиноземом. Все это в совокупности указывает на возможную его принадлежность к силикатно-карбонатной ассоциации, возникшей в период свекофеннского регионального метаморфизма; однако в таком случае приходится констатировать, что в период скарнообразования при внедрении салминских гранитов этот флогопит сохранялся практически неизменным. Более вероятно, что его развитие все же связано со скарновым процессом. Источником Cr, вероятно, были графитовые прослои в мраморах. Оценка температуры кристаллизации этой слюды затруднена: применение апатит-биотитовых геотермометров, основанных на распределении фтора между слюдой и апатитом, в данном случае некорректно, поскольку входение Ti в структуру флогопита обычно сопровождается замещением части OH-групп на O²⁻ (Чуканов и др., 2008), а геотермометр (Hengry et al., 2005) откалиброван для метапелитов, сформировавшихся при $P = 4–6$ кбар.

Высокофтористые и железистые разности флогопита II, аннит и большая часть флюорита, по-видимому, являются продуктами грейзенового процесса.

Этап, на котором происходила кристаллизация хондродита и норбергита, достоверно определить сложно. С одной стороны, появление минералов группы гумита, как уже было сказано, связывают с ранней щелочной стадией скарнообразования; с другой стороны, они встречаются и в апогипербазитовых слюдитах (Герасимова, 2011). Надо заметить, что серпентин, замещающий хондродит и норбергит, в нашем случае представлен лизардитом, т. е. процесс псевдоморфизации этих фторсиликатов явно был поздним по отношению к антигоритизации основной массы и приуроченным к сравнительно низкотемпературной (<250–300°C) стадии минералообразования. Маловероятно, что минералы группы гумита скарнового происхождения так долго сохранялись неизменными. Данный факт свидетельствует в пользу их появления уже на этапе антигоритизации апоскарновых серпентинитов. С иной стороны, опубликованные петрографические описания (Синяков, 1967; Шабынин, 1973, 1974) показывают, что эти фторсиликаты действительно более устойчивы к замещению серпентином, чем форстерит. Кроме того, в доломит-лизардитовых участках с реликтами гумитов в рассматриваемых породах присутствуют голубовато-зеленые гнезда хризотил-антигоритового агрегата; встречаются неправильные фрагменты измененных кристаллов, погруженные в массу такого тонкопериостого серпентина. Подобную картину можно интерпретировать как результат антигоритизации раннего лизардита, частично заместившего кристаллы фторсиликатов. Таким образом, есть два альтернативных, но не взаимоисключающих варианта образования минералов группы гумита – в скарновом процессе и при наложенной позднее антигоритизации. Учитывая, что в составе полос с ксеноморфным доломитом встречены реликты только хондродита, а в виде мелких гнезд среди хризотил-антигоритовой матрицы наблюдаются как хондродит, так и норбергит, можно предложить двухэтапную модель развития гумитовой минерализации.

I. Ранний хондродит, совместно с доломитом составляющий ритмичные полосы, появился на ранней щелочной стадии скарнообразования. Ритмично-полосчатая текстура породы унаследована от предшествующей стадии становления скарновой зональности, на это указывает отсутствие закономерностей в ориентировке кристаллов хондродита: непосредственно при формировании ритмичных агрегатов головки кристаллов оказываются ориентированы в направлении разрастания ритмов (Васильева, 1970; Александров, 1990). Наиболее вероятно, что скарновая порода здесь изначально имела кальцит-форстеритовый состав, что подтверждается присутствием реликтов кальцита в массе доломита. Замещение кальцита доломитом, по-видимому, происходило одновременно с образованием хондродита: если бы кальцит со-

хранился в породе до кислотной стадии, когда резко возрастает активность фтора, он бы подвергся существенному замещению флюоритом (что и наблюдается в кальцифирах, описанных в первой статье), тогда как в условиях ранней щелочной стадии фтористые гумиты возникают в парагенезисе с карбонатами без участия флюорита (Маракушев, Полин, 1960; Franz, Ackermann, 1980). Преобразование кальцит-форстеритовой породы можно описать такой схемой:



Процесс происходил преимущественно внутри и по краям карбонатных ритмов, что привело к размытию ритмичной полосчатости; в существенно оливиновых участках преобладающая часть форстерита сохранилась. Объем минерального агрегата при такой реакции практически не меняется.

II. Второй этап кристаллизации минералов группы гумита связан с антигоритизацией лизардитовых серпентинитов. Как известно, в силу структурных различий между лизардитом и антигоритом при развитии последнего за счет первого возникает некоторый избыток Mg, в результате чего при температуре выше $\approx 380^\circ\text{C}$ антигоритизация нередко сопровождается образованием форстерита (Peretti et al., 1992; Evans, 2004). Вероятно, под действием фтористых флюидов вместо оливина могли кристаллизоваться норбергит и хондродит. Образование норбергита, имеющего существенно меньший молярный объем по сравнению с серпентинитом, приводило к появлению в породе мелких пустот и трещин, которые позднее заполнялись другими минералами (в частности, доломитом).

Развитие большей части магнетитового оруденения относят к наиболее высокотемпературным стадиям скарнообразования (Шабынин, 1973), хотя магнетит возникает, предположительно, и в начале процесса грейзенизации скарнов (Ivashchenko, 2021). Как отмечено в работе Л.И. Шабынина (1973), ранний скарновый магнетит нередко содержит микроворстки шпинели или ильменита, появляющиеся в результате распада высокотемпературного твердого раствора. В нашем случае подобных вростков нет, а включения представлены, в частности, сульфидами, типичными для поздней – гидротермальной – стадии скарнообразования. Вместе с тем обилие пиррофанита в сростаниях с магнетитом (притом, что в мраморах рассматриваемого объекта минералы Ti крайне редки) указывает на высокую температуру и щелочной характер флюидов, с которыми был связан привнос рудного вещества, именно в такой обстановке Ti наиболее подвижен (Александров, Тронева, 2003). Вероятно, антигоритизация серпентинизированных скарнов сопровождалась переотложением ранних скарновых оксидов.

Халькогенидная минерализация могла развиваться в течение двух периодов: 1) в ходе регрессивного скарного процесса и 2) при последующем наложении пневматолито-гидротермального процесса. В целом активность сульфидной серы здесь была весьма низкой, о чем свидетельствует отсутствие пирита и пирротина.

К заключительным стадиям минералообразования относится образование карбонатных и гематитовых прожилков, флюорит-лизардитовых и доломитовых псевдоморфоз по минералам группы гумита и развитие хлорита по слюдам грейзенового парагенезиса.

ВЫВОДЫ

Апоскарновые серпентиниты рудопроявления Клара формировались в два этапа. На первом этапе – на поздних стадиях регрессивного процесса скарнообразования, генетически связанного с биотит-амфиболовыми гранитами Салминского интрузива, – в результате изменения форстерита и отчасти диопсида возникли существенно лизардитовые серпентиниты, типичные для большинства магнезиально-скарновых объектов. Второй этап начался с внедрением дайки Li-F гранитов, вызвавшим повторное развитие пневматолито-гидротермального процесса. Воздействие фторводородных флюидов температурой $\approx 300\text{--}480^\circ\text{C}$ привело к замещению лизардита антигоритом и хризотилом с высокой концентрацией фтора. С этим же этапом связано появление прожилков флюорита, высокофтористых темных слюд, развитие талька и антофиллита в пироксеновой зоне, а также, возможно, кристаллизация норбергита и хондродита. При последующем снижении температуры за счет сохранившегося скарного диопсида и минералов группы гумита образовался поздний лизардит.

Благодарности

Авторы благодарны Д.А. Ксенофонтову за съемку порошковых рентгенограмм и Л.В. Мельчаковой за выполнение дифференциально-термического анализа. Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного по программе развития МГУ им. М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Александров С.М. (1990) Геохимия скарно- и рудообразования в доломитах. М.: Наука, 344 с.
Александров С.М., Тронева М.А. (2003) Геохимия титана и формы его нахождения в метасоматитах скарновых месторождений. *Геохимия*, (1), 25–42.
Беус А.А. (1960) Геохимия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений. М.: Изд-во АН СССР, 333 с.
Булах М.О., Бакшеев И.А., Япаскурт В.О. (2024) Минералогия и генезис апокарбонатных серпентинитов.

- тов 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>
- Варлаков А.С. (1999) Серпентины ультраосновных пород Урала. *Уральский минералог. сб.*, (9), 78-101.
- Васильева А.И. (1970) Морфогенетические особенности ритмических текстур и их роль в выяснении условий рудообразования (на примере ряда железорудных месторождений Сибири). М.: Наука, 126 с.
- Власов К.А., Кутукова Е.И. (1960) Изумрудные копи. М.: Недра, 251 с.
- Герасимова Е.И. (2011) Магнезиальные минералы группы гумита: химико-структурные вариации и их связь с обстановками формирования. Дисс. ... канд. г.-м.н. М., МГУ, 283 с.
- Гинзбург А.И. (1959) Пневматолито-гидротермальные месторождения бериллия. *Геол. месторождений редких элементов*, вып. 4. М.: Недра, 4-13.
- Жернаков В.И. (2009) Изумрудные копи Урала. *Минералог. альманах*, **14**(2), 128 с.
- Жухлистов А.П., Звягин П.П. (1998) Кристаллическая структура лизардита по данным электронной дифрактометрии. *Кристаллография*, **43**(6), 1009-1014.
- Зубков А.А., Князев Г.Б., Банников О.Л. (1988) К минералогии гидросиликатов железорудных месторождений магнезиально-скарновой формации. *Взаимосвязь процессов магматизма, метаморфизма и рудообразования в складчатых областях юга Сибири*. Новосибирск: АН СССР, 114-135.
- 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/geol49>
- Коннышев А.А., Чевычелов В.Ю., Шаповалов Ю.Б. (2020) Два типа высокодифференцированных топазсодержащих гранитов Салминского батолита, Южная Карелия. *Геохимия*, **65**(1), 14-30. <https://doi.org/10.31857/S0016752520010070>
- Коржинский Д.С. (1969) Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 114 с.
- Ладожская протерозойская структура (геология, глубинное строение и металлогения). (2020) (Под. ред. Н.В. Шарова). Петрозаводск: КарНЦ РАН, 435 с.
- Ларин А.М., Амелин Ю.В., Неймарк Л.А. (1991) Возраст и генезис комплексных скарновых руд Питкярантского рудного района. *Геол. руд. месторождений*, (6), 15-32.
- Лодочников В.Н. (1936) Серпентины и серпентиниты ильчирские и другие, и петрологические вопросы, с ними связанные. *Тр. ЦНИГРИ*, **38**, 817.
- Макеев А.Б., Брянцининова Н.И. (1999) Топоминералогия ультрабазитов Полярного Урала. СПб.: Наука, 252 с.
- Маракушев А.А., Полин Ю.К. (1960) Об условиях образования белых флогопитов в доломитовых мраморах Алданского щита. *Геология и геофизика*, (8), 73-81.
- Никольская Ж.Д., Ларин А.М. (1972) Грейзеновые образования Питкярантского рудного поля. *Зан. ВМО*, **101**(5), 291-297.
- Синяков В.И. (1967) Особенности формирования магнезиально-скарновых магнетитовых месторождений Горной Шории. Новосибирск: Наука, 112 с.
- Спиридонов Э.М., Жернаков В.И., Бакшеев И.А., Савина Д.Н. (2000) Типоморфизм талька апогипербазитовых метасоматитов Урала. *Докл. АН*, **272**(3), 378-380.
- Чуканов Н.В., Розенберг К.А., Расцветаева Р.К., Меккель Ш. (2008) Новые данные о высокотитановом биотите. Проблема "воданита". *Новые данные о минералах*, (43), 72-77.
- Шабынин Л.И. (1974) Рудные месторождения в формации магнезиальных скарнов. М.: Недра, 288 с.
- Шабынин Л.И. (1973) Формация магнезиальных скарнов. М.: Наука, 214 с.
- Штейнберг Д.С., Чашухин И.С. (1977) Серпентинизация ультрабазитов. М.: Наука, 312 с.
- Юркова Р.М. (1991) Минеральные преобразования офиолитовых и вмещающих вулканогенно-осадочных комплексов северо-западного обрамления Тихого океана. М.: Наука, 166 с.
- Andreani M., Baronnet A., Boullier A.-M., Gratier J.-P. (2004) A microstructural study of a "crack-seal" type serpentine using SEM and TEM techniques. *Eur. J. Miner.*, **16**, 585-595. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2004/0016-0585>
- 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>
- Debret B., Koga K.T., Nicollet C., Andreani M., Schwartz S. (2014) F, Cl and S via serpentinite in subduction zones: implications for the nature of the fluid released at depth. *Terra Nova*, **26**, 96-101. <https://doi.org/10.1111/ter.12074>
- 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>
- Faust G.T., Fahey J.J. (1964) The serpentine-group minerals. Washington: Geol. Survey Professional Paper, 92 p.
- Figovy S., Dubacq B., d'Arko P. (2021) Crystal chemistry and partitioning of halogens in hydrous silicates. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **176**(12). <https://doi.org/10.1007/s00410-021-01860-y>
- 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>
- Flemetakis S., Tiraboschi C., Berndt A., Klemme S. (2022) The stability of antigorite in subduction zones revisited: the effect of F on antigorite stability and its breakdown reactions at high pressures and high temperatures, with implications for the geochemical cycles of halogens. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **177**. <https://doi.org/10.1007/s00410-022-01934-5>
- Franz G., Ackermann D. (1980) Phase relations and metamorphic history of a clinohumite-chlorite-serpentine-marble from the Western Tauern Area (Austria). *Contrib. Mineral. Petrol.*, **75**, 97-110.
- Gerassimova 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. sympos., 67-74.
- Henry D.J., Guidotti C.V., Thomson J.A. (2005) The Ti-saturation surface for low-to-medium pressure metapelitic biotites: Implications for geothermometry and Ti-substitution mechanisms. *Amer. Miner.*, **90**, 316-328. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1498>

- 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>
- Jansson N.F., Allen R.L., Skogsmo G., Turner T. (2021) Origin of Paleoproterozoic, sub-seafloor Zn-Pb-Ag skarn deposits, Sala area, Bergslagen, Sweden. *Miner. Dep.*, **57**, 455-480. <https://doi.org/10.1007/s00126-021-01071-2>
- Jesus A., Mateus A., Oliveira V. (2003) Geological setting and magnetite-ore genesis at the Corujeiras prospect (Beja district, Portugal). Congresso Nacional Geologia (Portugal), Ciências da Terra, F45–F48.
- Mellini M., Fuchs Y., Lemaire C., Linares J. (2002) Insights into the antigorite structure from Mössbauer and FTIR spectroscopies. *Eur. J. Miner.*, **14**, 97-104. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/02/0014-0097>
- Mellini M., Trommsdorff V., Compagnoni R. (1987) Antigorite polysomatism: Behaviour during progressive metamorphism. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **97**, 147-155.
- Middleton A.P., Whittaker E.J.W. (1976) The structure of Povlen-type chrysotile. *Canad. Miner.*, **14**(3), 301-306.
- Myers B.E. (1988) The formation of zoned metasomatic veins and massive skarn in dolomite, Southern Sierra Nevada, California: Master's thesis. The University of Arizona, 125 p.
- O'Hanley D.S. (1996) Serpentinites: Records of Tectonic and Petrologic History. Oxford, UK, Oxford Univ. Press, 277 p.
- Peretti A., Dubessy J., Mullis J., Frost B., Trommsdorff V. (1992) Highly reducing conditions during Alpine metamorphism of the Malenco peridotite (Sondrio, Northern Italy) indicated by mineral paragenesis and H₂ in fluid inclusions. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **112**, 329-340.
- Post J.L., Borer L. (2000) High-resolution Infrared spectra, physical properties, and micromorphology of serpentines. *Appl. Clay Sci.*, **16**, 73-85. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(99\)00047-2](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00047-2)
- Pu W., Shou-Tsuen J. (1965) Fluorantigorite – a new variety of serpentine minerals. *Scientia Sinica*, **14**(2), 327-328.
- Ristić M., Czakó-Nagy I., Musić S., Vértés A. (2011) Spectroscopic characterization of chrysotile asbestos from different regions. *J. Molec. Struct.*, **993**(1), 120-126. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.10.005>
- Shannon R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767.
- 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.
- Zhu C., Sverjensky D.A. (1992) F-Cl-OH partitioning between biotite and apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 1837-1858.
- Zussman J. (1954) Investigation of the crystal structure of antigorite. *Miner. Mag.*, **30**, 498-512.
- titanium and its modes of occurrence in metasomatically altered rocks. *Geochem. Int.*, **41**(1), 21-37.
- Andreani M., Baronnet A., Boullier A.-M., Gratier J.-P. (2004) A microstructural study of a “crack-seal” type serpentine using SEM and TEM techniques. *Eur. J. Miner.*, **16**, 585-595. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2004/0016-0585>
- 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>
- Beus A.A. (1960) Beryllium Geochemistry and Genetic Types of Beryllium Deposits. Moscow, AN SSSR Publ., 333 p. (In Russ.)
- Bulakh M.O., Baksheev I.A., Yapaskurt V.O. (2024) Mineralogy and genesis of apocarbonate serpentinites of the Pitkäranta mining district, Northern Ladoga region. Pt 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>
- Chukanov N.V., Rozenberg K.A., Rastsvetaeva R.K., Mekkel S. (2008) New data on high titanium biotite. The problem of “vodanite”. *Novye Dannye o Mineralakh*, (43), 72-77. (In Russ.)
- Debret B., Koga K.T., Nicollet C., Andreani M., Schwartz S. (2014) F, Cl and S via serpentinite in subduction zones: implications for the nature of the fluid released at depth. *Terra Nova*, **26**, 96-101. <https://doi.org/10.1111/ter.12074>
- 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>
- Faust G.T., Fahey J.J. (1964) The serpentine-group minerals. Washington, Geol. Survey Professional Paper, 92 p.
- Figovy S., Dubacq B., d'Arko P. (2021) Crystal chemistry and partitioning of halogens in hydrous silicates. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **176**(12). <https://doi.org/10.1007/s00410-021-01860-y>
- 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>
- Flemetakis S., Tiraboschi C., Berndt A., Klemme S. (2022) The stability of antigorite in subduction zones revisited: the effect of F on antigorite stability and its breakdown reactions at high pressures and high temperatures, with implications for the geochemical cycles of halogens. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **177**. <https://doi.org/10.1007/s00410-022-01934-5>
- Franz G., Ackermann D. (1980) Phase relations and metamorphic history of a clinohumite-chlorite-serpentine-marble from the Western Tauern Area (Austria). *Contrib. Mineral. Petrol.*, **75**, 97-110.
- Gerasimova E.I. (2011) Magnesian minerals of the humite group: Chemical and structural variations and their relation to the conditions of formation. PhD thesis, Moscow State University, 283 p. (In Russ.)
- 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. Sympos., 67-74.
- Ginzburg A.I. (1959) Pneumatolite-hydrothermal beryllium deposits. *Geologiya Mestorozhdenii Redkikh Elementov*,

REFERENCES

- Aleksandrov S.M. (1998) Geochemistry of Skarn and Ore Formation in Dolomites. VSP (Utrecht, Tokyo), 300 p.
- Aleksandrov S.M., Troneva M.A. (2003) Geochemistry of

- vyp. 4. Moscow, Nedra Publ., 4-13. (In Russ.)
- Henry D.J., Guidotti C.V., Thomson J.A. (2005) The Ti-saturation surface for low-to-medium pressure metapelitic biotites: Implications for geothermometry and Ti-substitution mechanisms. *Amer. Miner.*, **90**, 316-328. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1498>
- 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. *Trudy KarNTs RAN*, **7**, 127-148. (In Russ.) <https://doi.org/10.17076/geo149>
- Jansson N.F., Allen R.L., Skogsmo G., Turner T. (2021) Origin of Paleoproterozoic, sub-seafloor Zn-Pb-Ag skarn deposits, Sala area, Bergslagen, Sweden. *Miner. Dep.*, **57**, 455-480. <https://doi.org/10.1007/s00126-021-01071-2>
- Jesus A., Mateus A., Oliveira V. (2003) Geological setting and magnetite-ore genesis at the Corujeiras prospect (Beja district, Portugal). Congresso Nacional Geologia (Portugal), Ciências da Terra, F45-F48.
- Konyshov A.A., Chevychev V.Yu., Shapovalov Yu.B. (2020) Two types of highly differentiated topaz-bearing granites of the Salmi batholith, Southern Karelia. *Geochem. Int.*, **58**(1), 11-26. <https://doi.org/10.1134/S0016702920010073>
- Korzhinskii D.S. (1969) Theory of Metasomatic Zonality. Moscow, Nauka Publ., 114 p. (In Russ.)
- Larin A.M., Amelin Yu.V., Neymark L.A. (1991) Age and genesis of complex skarn ores from the Pitkäranta mining district. *Geol. Rud. Mestorozhdenii*, (6), 15-33. (In Russ.)
- Lodochnikov V.N. (1936) Ilchir Serpentes and Serpentinities, and petrological issues related to them. *Tr. TsNI-GRI*, vyp. 38, 817. (In Russ.)
- Makeev A.B., Bryanchaninova N.I. (1999) Topomineralogy of Ultrabasites of the Polar Urals. St.Petersburg, Nauka Publ., 252 p. (In Russ.)
- Marakushev A.A., Polin Yu.K. (1960) On the conditions of formation of white phlogopites in dolomite marbles of the Aldan shield. *Geol. Geoph.*, (8), 73-81. (In Russ.)
- Mellini M., Fuchs Y., Lemaire C., Linares J. (2002) Insights into the antigorite structure from Mössbauer and FT-IR spectroscopies. *Eur. J. Miner.*, **14**, 97-104. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/02/0014-0097>
- Mellini M., Trommsdorff V., Compagnoni R. (1987) Antigorite polysomatism: Behaviour during progressive metamorphism. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **97**, 147-155.
- Middleton A.P., Whittaker E.J.W. (1976) The structure of Povlen-type chrysotile. *Canad. Miner.*, **14**(3), 301-306.
- Myers B.E. (1988) The formation of zoned metasomatic veins and massive skarn in dolomite, Southern Sierra Nevada, California: Master's thesis. The University of Arizona, 125 p.
- Nikol'skaya Z.D., Larin A.M. (1972) Greisens of the Pitkäranta Ore Field. *Zap. VMO*, **101** (5), 291-297. (In Russ.)
- O'Hanley D.S. (1996) Serpentinities: Records of Tectonic and Petrologic History. Oxford, UK, Oxford Univ. Press, 277 p.
- Peretti A., Dubessy J., Mullis J., Frost B., Trommsdorff V. (1992) Highly reducing conditions during Alpine metamorphism of the Malenco peridotite (Sondrio, Northern Italy) indicated by mineral paragenesis and H₂ in fluid inclusions. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **112**, 329-340.
- Post J.L., Borer L. (2000) High-resolution Infrared spectra, physical properties, and micromorphology of serpentines. *Appl. Clay Sci.*, **16**, 73-85. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(99\)00047-2](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00047-2)
- Proterozoic Ladoga Structure (Geology, Deep Structure and Mineral Genesis). (2020) (Ed. N.V. Sharov). Petrozavodsk, KarNTs RAN Publ., 435 p. (In Russ.)
- Pu W., Shou-Tsuen J. (1965) Fluorantigorite – a new variety of serpentine minerals. *Scientia Sinica*, **14**(2), 327-328.
- Ristić M., Czakó-Nagy I., Musić S., Vértés A. (2011) Spectroscopic characterization of chrysotile asbestos from different regions. *J. Molec. Struct.*, **993**(1), 120-126. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.10.005>
- 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.)
- Shannon R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767.
- Shteinberg D.S., Chashchukhin I.S. (1977) Serpentinization of Ultrabasites. Moscow, Nauka Publ., 312 p. (In Russ.)
- Sinyakov V.I. (1967) Features of the Formation of Magnesia-Skarn Magnetite Deposits of the Mountain Shoria. Novosibirsk, Nauka Publ., 112 p. (In Russ.)
- Spiridonov E.M., Zhernakov V.I., Baksheev I.A., Savina D.N. (2000) Typomorphism of talc from apoultamaphic metasomatites of the Urals. *Dokl. Earth Sci.*, **372**, 737-739.
- Varlakov A.S. (1999) Serpentinities of ultrabasic rocks of the Urals. *Uralskii Mineralogicheskii Sbornik*, **9**, 78-101. (In Russ.)
- Vasil'eva A.I. (1970) Morphogenetic Features of Rhythmic Textures and Their Role in Clarifying the Conditions of Ore Formation. Moscow, Nauka Publ., 126 p. (In Russ.)
- Vlasov K.A., Kutukova E.I. (1960) Emerald Mines. Moscow, Nedra Publ., 251 p. (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.
- Yurkova R.M. (1991) Mineral Transformations of the Ophiolite and Associated Volcanic-Sedimentary Complexes in the Northwestern Pacific Fringing. Moscow, Nauka Publ., 166 p. (In Russ.)
- Zhernakov V.I. (2009) Ural Emerald Mines. *Mineral. Al'manakh*, **14** (2), 128. (In Russ.)
- Zhu C., Sverjensky D.A. (1992) F-Cl-OH partitioning between biotite and apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 1837-1858.
- Zhukhlistov A.P., Zvyagin P.P. (1998) Crystal structure of lizardite according to electronic diffractometry data. *Crystallografiya*, **43**(6), 1009-1014 (In Russ.)
- Zubkov A.A., Knyazev G.B., Bannikov O.L. (1988) On the mineralogy of hydrosilicates of iron ore deposits of the magnesia-skar formation. *The interrelation of magmatism, metamorphism and ore formation processes in the folded regions of southern Siberia*. Novosibirsk, AN SSSR Publ., 114-135. (In Russ.)
- Zussman J. (1954) Investigation of the crystal structure of antigorite. *Miner. Mag.*, **30**, 498-512.