

УДК 553.323+550.42:553.3/.9

## ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОРОДАХ И РУДАХ ПОРОЖИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ МАРГАНЦА (ЕНИСЕЙСКИЙ КРЯЖ, КРАСНОЯРСКИЙ КРАЙ)

© 2022 г. В. Н. Кулешов<sup>а</sup>, \*, А. Ю. Бычков<sup>б</sup>, \*\*, Л. И. Свиридов<sup>с</sup>, \*\*\*

<sup>а</sup>Геологический институт РАН,

Пыжневский пер., 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия

<sup>б</sup>Геологический факультет Московского государственного университета  
им. М.В. Ломоносова, Ленинские Горы, 1, Москва, 119991 Россия

<sup>с</sup>Сибирский федеральный университет (Институт нефти и газа),  
Свободный просп., 82, стр. 6, корп. 25, Красноярск, 660041 Россия

\*e-mail: vnkuleshov@mail.ru

\*\*e-mail: andrewbychkov@rambler.ru

\*\*\*e-mail: Sviridov@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 28.11.2020 г.

После доработки 30.03.2021 г.

Принята к публикации 25.02.2022 г.

Изучен состав редкоземельных элементов (РЗЭ) во вмещающих породах (доломиты, подъемская свита, неопротерозой) и марганцевых рудах (оксиды и карбонаты марганца зоны гипергенеза) Порожинского месторождения марганца. Подъемская свита подразделяется на нижне- и верхне-подъемскую подсвиты; последняя характеризуется повышенным содержанием марганца и, как считается, служит источником Mn для гипергенных руд месторождения. В доломитах нижнеподъемской подсвиты не отмечается выраженных аномалий в содержании церия ( $Ce/Ce_{NASC}^*$ ); они были образованы при отсутствии или низких концентрациях свободного кислорода в морской воде. Также не исключается, что доломиты этой подсвиты претерпели постседиментационные преобразования, в результате которых могло произойти перераспределение РЗЭ. Доломиты верхнеподъемской подсвиты из карстовой депрессии (положительная аномалия  $Ce/^*Ce_{NASC}$ ) образовались в аноксидных условиях, в гидродинамически слабоактивной мелководно-морской обстановке. Повышенные концентрации церия в доломитах могли быть также связаны с привносом в бассейн седиментации окисленного Ce с речными коллоидами. Положительная европиевая аномалия в доломитах подъемской свиты ( $Eu/Eu_{NASC}^*$ : 1.22–2.16) могла быть следствием поставки европия субаквальными гидротермальными растворами (вероятно, обогащенными железом и марганцем) или возникла в результате привноса европия с веществом речных стоков. Марганец в позднепротерозойский бассейн седиментации во время накопления доломитов поступал, по-видимому, с гидротермальными растворами и в результате материкового стока. В оксидных марганцевых рудах отмечается резкое обогащение тяжелыми лантаноидами (на порядок величины), что могло происходить на поздней (кислой) стадии гипергенного выветривания в результате выноса легких лантаноидов и фиксации тяжелых и иттрия в коре выветривания.

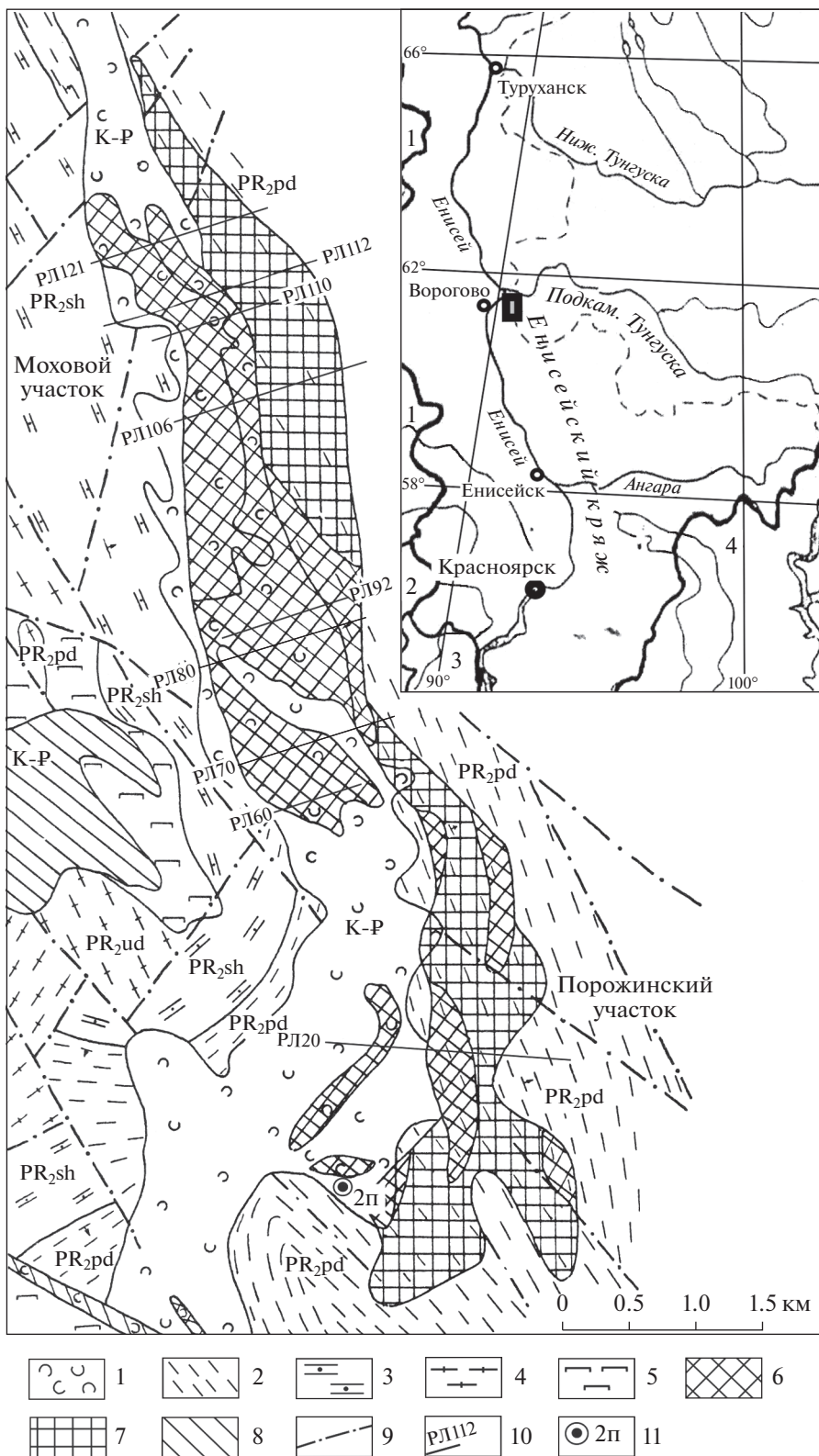
**Ключевые слова:** марганцевые руды, карбонаты, оксиды, РЗЭ, карстовые депрессии, неопротерозой, кора выветривания, Енисейский кряж.

**DOI:** 10.31857/S0024497X22040036

Порожинское месторождение марганца расположено в 650 км к северу от г. Красноярска и является одним из наиболее крупных в России. В геологическом отношении оно принадлежит северо-западной части Енисейского кряжа (рис. 1, врезка) и находится в пределах неопротерозойского Вороговского прогиба [Мстиславский,

Потконен, 1990; Sovetov, Le Heron, 2016; Вишневская и др., 2017].

В пределах Вороговского прогиба в результате поисковых, предварительных разведочных (1972–1984 гг.) и детальных разведочных работ с подсчетом запасов (2002–2004 гг.) получен значительный объем фактического материала по геологии,



минералогии и геохимии руд марганца Порожинского месторождения. В то же время прецизионные исследования химического состава пород и руд проведены далеко не полно. Это касается, прежде всего, детальных изотопных ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) и геохимических исследований, включая распределение РЗЭ, которые здесь до сих пор не проводились.

Имеющиеся данные по изотопному составу углерода и кислорода ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) в карбонатных и карбонатно-оксидных рудах марганца этого месторождения [Рахманов и др., 1994; Кулешов, 2018; Кулешов и др., 2021] позволяют считать, что карбонаты (доломиты, карбонатные руды марганца) Порожинского месторождения были образованы в различных условиях и в результате разных процессов (осадочный, диагенетический, гипергенное карбонатообразование). Изучение особенностей распределения РЗЭ в породах и рудах позволит получить ценную информацию об условиях их образования и, возможно, об источнике рудного вещества.

В настоящей работе приводятся новые данные по химическому составу (главные, рассеянные и редкоземельные элементы) карбонатных и оксидных руд марганца и вмещающих доломитов подъемской свиты Порожинского месторождения.

## ОБЩИЕ ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ О СТРОЕНИИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ И СОСТАВЕ РУД

Вороговский прогиб выполнен породами вороговской и чапской серий среднего-верхнего протерозоя и лебяжинской свиты нижнего кембрия [Усталов, 1982; Цыкин, 1984, 1992, 1994; Цыкин, Свиридов, 1993, 2012]. Вороговская серия включает северореченскую, мутнинскую и сухореченскую свиты, представленные в разном соотношении терригенными и карбонатными породами. Чапская серия подразделена на подъемскую (марганценосную) и немчанскую свиты. В разрезе подъемской свиты выделены две подсвиты: нижне- и верхнеподъемская. Первая из них выдержана по составу и мощности; она представлена доломитами, и лишь в кровле появляются прослои аргиллитов и известняков. Полная мощность подсвиты — 360–400 м.

Верхнеподъемская подсвита является марганценосной, подразделяется на шесть пачек (вулканогенно-терригенную марганценосную, туфосилицитовую, алевролитово-туфоалевролитовую, карбонатно-туфогенно-терригенную, алевро-песчаную с линзами строматолитовых известняков, известково-песчаную), строение которых в пределах месторождения варьирует в связи с фациальной изменчивостью [Усталов, 1982; Цыкин, Свиридов, 1993, 2012].

Основной продуктивной пачкой на марганец является первая, содержащая стратиформные родохрозитовые туфоалевролиты, псаммитовые туфы и туффиты со средним содержанием марганца 8–10%, иногда выше [Головко и др., 1982]. Здесь в составе псаммитовых туфов установлено большое количество конкреционных доломит-родохрозитовых и родохрозитовых стяжений и обломков, которые образуют отдельные стратиформные рудные слои с содержанием этих образований 20–60% от объема вмещающей породы.

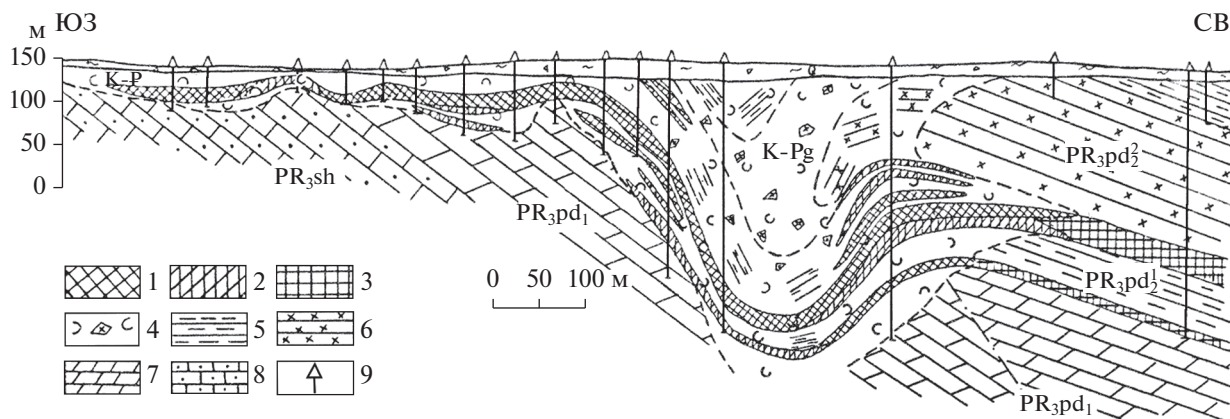
На породах верхнеподъемской подсвиты согласно залегают толща терригенных пород, представленная чередованием аргиллитов, алевролитов и песчаников, которая выделяется как немчанская свита.

Фанерозойские отложения в районе месторождения представлены нижнепалеозойскими, мезозойско-раннекайнозойскими породами и рыхлыми четвертичными образованиями. Нижнепалеозойские относятся к лебяжинской свите, которая преимущественно сложена фаунистически охарактеризованными карбонатными породами, которые со структурным несогласием залегают на подстилающих образованиях, и относится к нижнему кембрию. В ее составе преобладают доломиты с редкими горизонтами алевролитов, аргиллитов и гипса [Усталов, 1982; Цыкин, Свиридов, 1993, 2012]. Общая мощность свиты составляет 350 м.

Мезозойско-раннекайнозойские образования континентального происхождения слагают площадные и линейные коры выветривания, которые часто выполняют полости карстовых депрессий, широко развитых в породах верхнеподъемской свиты (рис. 2). Присутствуют также фрагментарно сохранившиеся угленосно-терригенные и терригенные образования средней и верхней юры,

**Рис. 1.** Схема геологического строения Мохового и Порожинского рудных участков (по [Горшков, 1994] с дополнениями).

1 — образования кор выветривания; 2 — вулканогенно-осадочные породы подъемской свиты; 3 — карбонатные отложения сухореченской свиты; 4 — сланцы удерейской свиты; 5 — гипербазиты; 6–8 — площади распространения руд: 6 — оксидные марганцевые, 7 — карбонатные марганцевые, 8 — силикатные и никелевые в корях выветривания гипербазитов; 9 — разрывные нарушения; 10 — разведочные профили; 11 — положение разведочной скважины 2п. На врезке — положение Порожинского месторождения марганца (черный четырехугольник, вне масштаба). Цифрами обозначены: 1 — Томская обл., 2 — Кемеровская обл., 3 — Республика Хакасия, 4 — Иркутская обл.



**Рис. 2.** Геологический разрез по профилю 112 Мохового участка Порожинского месторождения [Горшков, 1994]. 1–3 – руды: 1 – оксидные, 2 – оксидно-карбонатные, 3 – карбонатные; 4 – щебнисто-глинистые образования (кора выветривания); 5 – алевролиты, туфоалевролиты, туфопесчаники; 6 – силициты, фтаниты; 7 – доломиты; 8 – известняки песчанистые; 9 – положение буровых скважин.

нижнего мела и палеогена и продукты их выветривания [Цыкин и др., 1987].

Комплекс образований кор выветривания (включая заполнение карстовых депрессий) представлен глинистыми, глинисто-щебнистыми породами и содержит гипергенные оксидные и карбонатные марганцевые руды; этот комплекс распространен в пределах всей территории Порожинского месторождения [Цыкин, 1992, 1994].

Интрузивные породы (гипербазитового и габброидного комплексов, плагиогранит-порфиры, гранитоиды) слагают до 10% площади района, но все они распространены за пределами марганцевых площадей.

Порожинское месторождение объединяет ряд участков (Кожевенский, Моховой, Порожинский, Центральный, Хребтовый, Северный, Михеево-Мутнинский и Кривинский) с марганцевыми рудами в пределах Михеевской впадины Вороговского прогиба, но основные запасы марганца заключены в карстовых депрессиях Мохового и Порожинского участков, где проявлена максимальная интенсивность процессов выветривания и закарстования [Горшков, 1994; Цыкин, Свиридов, 2012]. Границы участков проведены условно (см. рис. 1).

Характерной особенностью рассматриваемого месторождения является проявление двух этапов образования марганцевых пород и руд. Первый из них (первичные руды) приурочен к позднему венду (подъемская свита), в разрезе представлен карбонатными породами (марганцовистый доломит и др.) с повышенным содержанием марганца (до 6% MnO, редко выше), а также родохрозитовыми туфоалевролитами, псаммитовыми туфами и туффитами (со средним содержанием марганца 8–10%).

Второй этап (наложенный), связан с мезозойско-раннекайнозойскими корами выветривания, в разрезе месторождения преимущественно оксидными рудами (карбонаты марганца – до 3%).

Карбонаты марганца слагают как первичные руды, образованные на стадии диагенеза марганецсодержащих осадков верхнепротерозойского палеобассейна, так и наложенные, сформированные в результате псевдоморфного метасоматического замещения доломита родохрозитом, манганокальцитом и развития прожилков и гнезд родохрозита. Процесс этот вторичный и связан с инфильтрацией обогащенных марганцем подземных вод через трещиноватые кавернозные доломиты и метасоматическим замещением последних с образованием гипергенных минералов – родохрозита и манганокальцита [Цыкин и др., 1987; Головки и др., 1982; Цыкин, 1984, 1992; Горшков, 1994; Цыкин, Свиридов, 2012].

Минералогия и химический состав марганцевых руд и вмещающих пород детально обсуждались в работах [Головки, Наседкина, 1982; Цыкин и др., 1987; Мстиславский, Потконен, 1990; Цыкин, Свиридов, 2012]. Доломиты слагают в основном нижнеподъемскую подсвиту; в составе верхнеподъемской подпиты они ограниченно распространены. Доломиты хорошо окристаллизованные, довольно однообразные по составу (табл. 1, 2) и характеризуются в основном тонкозернистой гранобластовой и гетерогранобластовой структурами, местами в них отмечаются крупнокристаллические участки. Силикатная примесь преимущественно представлена редкими зернами кварца.

Следует отметить, что наряду с доломитами, практически неомарганцованными, или с незначительным присутствием оксидов марганца,

**Таблица 1.** Химический (главные – мас. %; редкие и редкоземельные – г/т) и изотопный состав ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) доломитов подъемской свиты Порожинского месторождения (Енисейский край)

Компонент	Номер пробы					
	7325	7336	7425	7428	7432	7436
SiO <sub>2</sub>	0.25	0.76	3.47	1.88	4.75	1.09
TiO <sub>2</sub>	0.011	0.006	0.04	0.01	0.02	<ПО
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.14	0.30	1.42	0.71	0.94	0.48
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ	0.47	0.12	1.36	0.67	1.10	1.14
MnO <sub>общ</sub>	1.07	0.15	0.51	0.16	0.31	0.43
MgO	20.5	20.9	19.20	20.29	19.33	15.85
CaO	31.3	31.9	28.19	29.98	28.19	34.65
Na <sub>2</sub> O	0.045	0.038	0.09	0.08	0.07	0.05
K <sub>2</sub> O	<0.03	<0.03	0.31	0.18	0.17	0.13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.042	0.019	0.06	0.05	0.08	0.29
S	<0.01	0.01	–	–	–	–
П.п.п.	45.5	45.39	45.28	45.94	44.97	45.83
Сумма	99.3	99.6	99.95	99.97	99.98	99.96
$\delta^{13}\text{C}$ , ‰ (PDB)	1.8	–1.9	0.6	0.1	1.2	–0.4
$\delta^{18}\text{O}$ , ‰ (SMOW)	24.3	25.3	28.5	27.6	28.3	27.7
Sr	24.6	26.8	72	46	43	77
Y	0.559	0.222	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0
Mo	<ПО	<ПО	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
Ba	2	9	<50	<50	<50	68
Pb	No	No	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0
Th	0.039	No	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
U	0.136	0.076	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
La	0.390	0.262	1.9	1.4	1.4	0.85
Ce	1.795	1.355	4.0	3.0	3.2	2.0
Pr	0.107	0.064	0.45	0.30	0.36	0.21
Nd	0.434	0.253	1.6	1.1	1.4	0.81
Sm	0.157	0.074	0.38	0.26	0.29	0.21
Eu	0.036	0.040	0.077	0.062	0.082	0.067
Gd	0.125	0.088	0.29	0.18	0.30	0.19
Tb	0.020	0.009	0.049	0.034	0.041	0.032
Dy	0.086	0.039	0.27	0.16	0.24	0.17
Ho	0.020	0.008	0.053	0.042	0.052	0.045
Er	0.052	0.022	0.15	0.11	0.12	0.11
Tm	0.008	0.003	0.022	0.014	0.18	0.019
Yb	0.049	0.027	0.16	0.10	0.12	0.12
Lu	0.010	0.006	0.024	0.014	0.019	0.019
La/Lu	39.0	43.67	79.17	100.00	73.68	44.74
Y/Ho	27.95	27.75	–	–	–	–
Ce/*Ce	1.94	2.34	1.02	1.07	1.02	1.07
Eu/*Eu	1.13	2.16	1.01	1.25	1.22	1.47

Примечание. Верхнеподъемская подсвита: 7325 – Порожинский участок, скв. 2п-2, гл. 45.0 м; 7336 – Моховой участок, РЛ92, проба ТП\*\*\* – 1–4. Нижнеподъемская подсвита: Порожинский участок: 7425 – пр. 20, скв. 19, гл. 278.2 м; 7428 – пр. 20, скв. 21, гл. 200.0 м; Моховой участок: 7432 – пр. 121, скв. 5, гл. 301.4 м; 7436 – пр. 70, скв. 1, гл. 249.0 м.

Прочерк – нет данных, <ПО – ниже предела обнаружения.

Сокращения: РЛ – разрез линии; ПК – пикет; ТП – технологическая проба; пр. – профиль (для буровых скважин).

Цериевая (Ce/Ce\*) и европиевая (Eu/Eu\*) аномалии рассчитаны по формулам:  $\text{Ce}/\text{Ce}^* = (\text{Ce}/\text{Ce}_{\text{NASC}})/0.5(\text{La}/\text{La}_{\text{NASC}} + \text{Nd}/\text{Nd}_{\text{NASC}})$ ;  $\text{Eu}/\text{Eu}^* = (\text{Eu}/\text{Eu}_{\text{NASC}})/0.5(\text{Sm}/\text{Sm}_{\text{NASC}} + \text{Gd}/\text{Gd}_{\text{NASC}})$ ; [Дубинин, 2006].

**Таблица 2.** Химический (главные – мас. %, редкие и редкоземельные – г/т) и изотопный ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) состав руд марганца Порожинского месторождения (Енисейский край)

Компонент	Номер пробы*							
	7318	7319	7321	7332	7335	7386	7387-1	7430
SiO <sub>2</sub>	29.1	13.0	35.3	18.7	37.3	12.1	13.9	46.11
TiO <sub>2</sub>	0.25	0.33	0.3	0.19	0.28	0.34	0.41	0.25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.6	8.7	10.0	4.2	9.5	7.4	8.7	6.08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ	5.8	13.8	4.2	6.2	4.1	2.23	0.74	3.66
MnO <sub>общ</sub>	27.2	28.2	19.7	36.6	18.0	63.5	58.3	15.38
MgO	1.73	1.40	1.12	1.96	1.21	0.61	0.56	2.95
CaO	3.4	4.5	1.23	4.2	1.22	0.56	0.68	10.00
Na <sub>2</sub> O	0.14	0.12	0.072	0.040	0.051	0.053	0.10	0.60
K <sub>2</sub> O	0.88	0.8	1.06	0.54	1.06	1.30	3.03	0.81
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.41	0.91	0.37	0.58	0.34	0.69	0.97	0.31
SO <sub>3</sub>	0.24	0.60	8.8	2.1	9.3	0.12	0.065	15.38
П.п.п.	23.55	27.47	17.67	24.66	17.48	11.35	12.7	13.50
Сумма	100.2	99.8	99.8	99.9	99.8	100.2	100.2	99.71
$\delta^{13}\text{C}$ , ‰ (PDB)	-14.2	-14.6	-9.8	-9.5	-10.3	–	–	-9.8
$\delta^{18}\text{O}$ , ‰ (SMOW)	22.1	21.3	19.5	19.4	18.8	–	–	26.4
Li	<ПО	2.908	9.962	28.239	<ПО	0.100	<ПО	–
B	34.154	8.558	72.472	17.013	52.373	3.907	26.188	37
Sr	28.9	43.0	22.1	18.3	19.4	617.6	9.579	97
Y	8.490	6.447	14.743	11.099	13.348	35.231	71.677	13
Mo	0.843	0.833	<ПО	1.277	<ПО	6.575	9.579	<2.0
Ba	68	86	66	30	55	2462	16654	149
Pb	2.75	4.12	5.18	3.42	4.26	0.42	3.12	13
Th	2.207	3.368	3.291	1.590	3.225	1.012	1.768	<2.0
U	1.21	2.612	0.905	0.711	0.718	3.076	4.457	<2.0
La	8.554	6.629	12.923	7.630	12.341	4.805	9.819	9.4
Ce	18.273	15.014	29.563	16.845	26.276	11.151	22.537	19
Pr	1.773	1.634	3.281	1.860	3.198	1.233	2.520	2.0
Nd	6.841	6.302	13.281	7.617	13.070	5.056	10.633	7.7
Sm	1.417	1.184	2.620	1.479	2.674	1.192	2.337	1.7
Eu	0.301	0.207	0.577	0.332	0.567	0.219	0.100	0.40
Gd	1.285	1.089	2.422	1.530	2.383	1.178	2.413	1.3
Tb	0.218	0.172	0.385	0.242	0.362	0.236	0.453	0.23
Dy	1.313	1.029	2.186	1.400	1.971	1.986	3.480	1.4
Ho	0.258	0.193	0.434	0.287	0.397	0.657	1.175	0.28
Er	0.757	0.622	1.246	0.867	1.105	2.521	4.424	0.85
Tm	0.102	0.084	0.164	0.108	0.150	0.423	0.719	0.12
Yb	0.764	0.666	1.149	0.687	1.060	2.933	4.665	0.97
Lu	0.117	0.088	0.168	0.110	0.150	0.503	0.803	0.14
La/Lu	73.1	75.3	76.9	69.36	82.27	9.55	12.23	67.14
Y/Ho	32.91	33.40	33.97	38.67	33.62	53.62	61.00	46.43
Ce/*Ce	1.08	1.07	1.00	0.98	0.92	1.01	0.98	1.00
Eu/*Eu	0.98	0.80	1.01	0.97	1.03	0.81	0.18	1.18

Примечание. \*Карбонатные руды из керна куста (группы) скважин 2п, Порожинский участок: 7318 – скв. 2п-3, гл. 38.5 м; 7319 – там же, гл. 50.0 м; 7321 – скв. 2п-5, гл. 5.5–6.0 м, руда карбонатная, развитая по песчаникам; 7332 – скв. 2п-4, гл. 5.4 м, песчаник с карбонатно-марганцевым цементом; 7335 – там же, гл. 6.5–7.5 м, тоже. Пробы 7386 и 7387-1 – оксидные руды марганца, Моховой участок, профиль 110 (технологическая проба 11009/55-35.18); 7430 – Моховой участок, профиль 106, скв. 14, гл. 190.9 м.

Прочерк – нет данных, <ПО – ниже предела обнаружения.

Цериевая (Ce/Ce\*) и европиевая (Eu/Eu\*) аномалии рассчитаны по формулам – см. примечание к табл. 1.

встречаются доломиты, в которых наблюдается сильное омарганцевание. Это происходит как по всему объему породы, так и по отдельным трещинам; может быть проявлено в карбонатной цементирующей массе и по периферии доломитовых обломков в обломочных разностях доломитовых пород [Кулешов и др., 2021].

Первичные карбонатные руды марганца (седиментационно-диагенетические, по [Цыкин, Свиридов, 2012]) сложены родохрозитом, манганодоломитом, доломитом, олигонитом и анкеритом, реже манганокальцитом, сидеритом и кутнагоритом. Обломочный нерудный материал представлен преимущественно кварцем (20–25%), присутствуют обломки полевых шпатов, литокласты кислых эффузивов и вулканического стекла, частично или полностью замещенного глинисто-карбонатными или слюдисто-карбонатными агрегатами.

Вторичные (остаточно-инфильтрационные) карбонатные марганцевые руды карстовых депрессий представлены в основном родохрозитом [Цыкин, Свиридов, 2012], в них присутствуют также кальцит и доломит, редко – обугленные растительные остатки. Карбонаты марганца бывают частично окислены; это позволило выделить их в самостоятельную группу окисно-карбонатных марганцевых руд [Цыкин, Свиридов, 2012].

Таким образом, окисное марганцевое оруденение представлено остаточной корой выветривания или является наложенным на образование карстовых депрессий. Основная масса руд представляет собой интенсивно пропитанные оксидами и гидроксидами марганца суглинки и паттумы; имеет буровато-черную пятнистую окраску. Главными рудными минералами являются манганит, пиролюзит, криптомелан, псиломелан, вернадит. В незначительных количествах присутствуют также родохрозит, доломит, кальцит, каолинит, тодорокит, гетит и гидрогетит [Цыкин, Свиридов, 2012].

#### МАТЕРИАЛЫ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изученная коллекция проб представлена карбонатными и окисными рудами марганца и вмещающими их доломитами (см. табл. 1, 2); материал преимущественно был отобран из керна разведочных и поисковых скважин, расположенных на участках Порожинский и Моховой.

Окисные марганцевые руды и вмещающие доломиты также представлены образцами из шурфов и канав, которые проходились при отборе технологических проб на участке Моховой.

Определение химического состава пород и руд проводилось на рентгенфлуоресцентном

спектрометре в ГИН РАН (S4 PIONEER, Германия) и на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) в МГУ имени М.В. Ломоносова (Element-2, Thermo Finnigan).

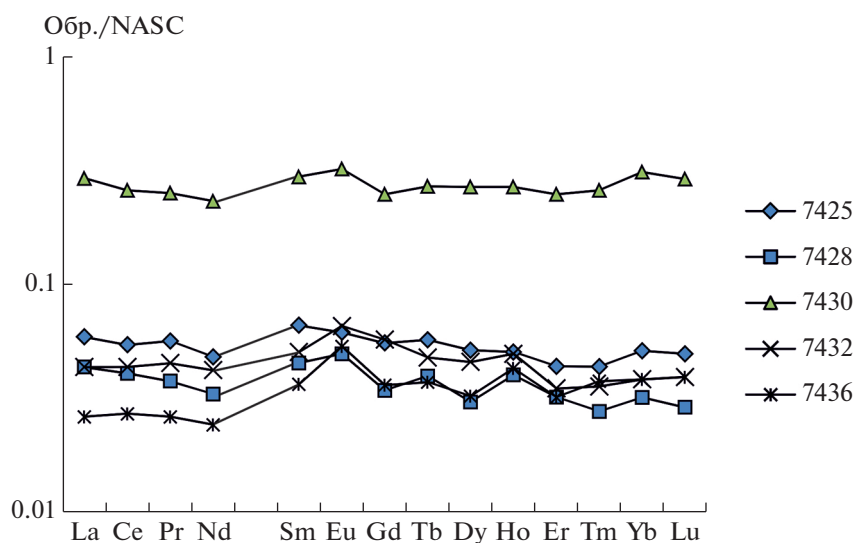
Образцы для анализа ИСП-МС готовили спеканием с карбонатом натрия. Для этого 0.1 г образца смешивали с 0.3 г безводного карбоната натрия (Merck, Suprapur®) в агатовой ступке и переносили в корундовый тигель. Спекание проводили при 800°C в течение часа в муфельной печи. Полученные таблетки из спеченного материала обрабатывали 5 мл смеси HNO<sub>3</sub> : HCl : HF (10 : 2 : 1) и после растворения разбавляли до 50 мл деионизированной водой (EasyPure®). Для измерения раствор разбавляли 3%-ной азотной кислотой. Метод спекания был протестирован и сравнен с многокислотным микроволновым разложением нескольких стандартных образцов, включая донные отложения и марганцевые конкреции [Бычкова и др., 2020]. Оба метода показали хорошее согласие, но спекание предпочтительнее для пород с магнетитом, гематитом и минералами марганца.

#### АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения химического состава и концентраций РЗЭ в изученных породах и рудах приведены в таблицах 1 и 2, а концентрации относительно североамериканского стандарта NASC (North American Shale Composite [Gromet et al., 1984]) показаны на рис. 3, 4. Из них следует, что распределение РЗЭ и концентрации, отнесенные к стандарту, во вмещающих доломитах и рудах марганца существенно различаются. Наиболее низкие концентрации РЗЭ отмечаются в доломитах, где они ниже на порядок и более относительно стандарта NASC (см. рис. 3, рис. 4а), в то время как в карбонатах марганца содержание РЗЭ возрастает (см. рис. 3, рис. 4б). Максимальное обогащение тяжелыми редкоземельными элементами отмечается в окисных марганцевых рудах (см. рис. 4в).

Для выяснения условий образования и источников вещества пород и руд Порожинского месторождения наиболее информативными являются данные о содержании церия и европия. Эти элементы относятся к редокс-чувствительным и способны отражать окислительно-восстановительные условия среды, которые устанавливаются по характерным изменениям относительной доли трехвалентных форм этих элементов [Piper, 1974; Liu et al., 1988; German, Elderfield, 1990; Koeppenkastrop, DeCarlo, 1992; MacLeod, Irving, 1996; Frimmel, 2009].

Церий. В современных окисленных водах Мирового океана растворенный Ce<sup>3+</sup> окисляется до



**Рис. 3.** Распределение редкоземельных элементов в доломитах и карбонатной марганцевой руде (родохрозит?) нижнеподъемской подсвиты (Моховой участок) Порожинского месторождения марганца (Енисейский край, Красноярский край).

Доломиты – обр. 7425, 7428, 7432, 7436); руды (родохрозит?) – обр. 7430.

$Ce^{4+}$  и практически необратимо удаляется из растворов, что приводит к возникновению отрицательной цериевой аномалии. Как следствие, скелетное вещество планктона (карбонаты, силикаты) [Дубинин, 2006] и арагонит кораллов [Sholkovitz, Shen, 1995; Northdurft et al., 2000; Webb, Kamber, 2000; Vi et al., 2019], обитающих в этих водах, также характеризуются дефицитом церия. Отрицательная цериевая аномалия отмечается и в речных водах [Sholkovitz, 1992, 1995; Чудаева, Чудаев, 2011; Вах и др., 2013; Харитоновна, Вах, 2015; Чудаев и др., 2015].

В то же время, практически нерастворимые соединения четырехвалентного церия ( $CeO_2$ ) накапливаются на взвешенном веществе, где формируют положительную цериевую аномалию [Masuzawa, Koyama, 1989; Sholkovitz et al., 1994]. При попадании окисленных соединений церия в осадок, а также за счет сорбции, например, на оксигидроксидах железа и марганца, во многих случаях в железо-марганцевых конкрециях и гидротенных корках осадков отмечается положительная цериевая аномалия [Vau et al., 1996; Дубинин, 2006].

Таким образом, можно полагать, что наличие или отсутствие цериевой аномалии в изученных пробах может дать дополнительную информацию об условиях образования вмещающих доломитов и руд марганца Порожинского месторождения.

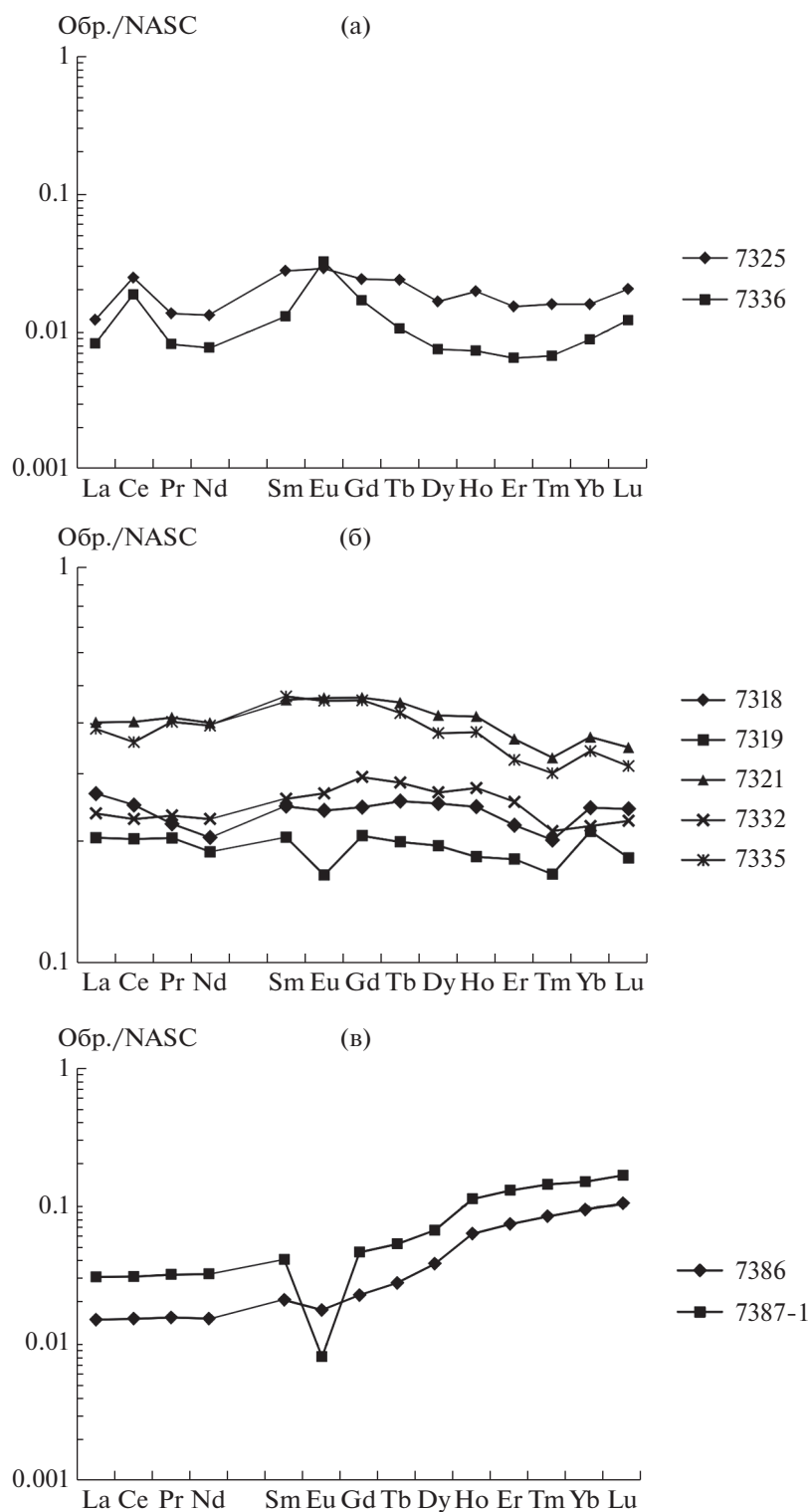
В доломитах нижнеподъемской подсвиты (см. рис. 3) не отмечается выраженных аномалий в содержании церия. Это характерно для многих карбонатов палео- и неопротерозоя различных районов мира [Mazumdar et al., 2003; Frimmel, 2009;

Nogueira et al., 2017; Paula-Santos et al., 2018], а также, довольно часто, и для карбонатов палеозоя [Занин и др., 2011; Abedini, Calagari, 2015; Ozkan, 2019]. Однако, в близких по возрасту рассматриваемого месторождения карбонатных породах неопротерозоя, развитых, например, в районе Янгце Джорджес (платформа Янгце, Южный Китай) [Ling et al., 2013], в провинции Шанкси (формация Денгинг) [Zhang et al., 2014] и в бассейне Бхима (формация Шахабад, Карнатака, южная Индия [Nagarajan et al., 2011] обнаруживаются отрицательные аномалии Ce. Это же характерно и для многих карбонатов палеозоя [Bellanca et al., 1997; Madhavaraju, González-León, 2012].

Следовательно, можно полагать, что отсутствие отрицательной Ce-аномалии в доломитах нижнеподъемской подсвиты свидетельствует об отсутствии или низких концентрациях свободного кислорода в морской воде во время их формирования;  $Ce^{3+}$  оставался в растворе и участвовал в формировании доломитов. Также не исключается, что доломиты этой подсвиты претерпели постседиментационные преобразования, в результате которых произошло перераспределение РЗЭ.

В то же время, в доломитах верхнеподъемской подсвиты карстовой депрессии Порожинского участка (см. рис. 4а) наблюдается положительная аномалия церия ( $Ce/Ce_{NASC}^*$ : 1.94 и 1.13). Примером карбонатов с положительными аномалиями этого элемента в переходных толщах от неопротерозоя к раннему палеозою могут служить разрезы Сан-Францисканского бассейна Бразилии





**Рис. 4.** Распределение редкоземельных элементов в породах и рудах карстовой депрессии Порожинского месторождения марганца (Енисейский край, Красноярский край). а – доломиты карстовой депрессии (Порожинский участок, верхнеподъемская подсвета); б – карбонатные руды карстовой депрессии (Порожинский участок, верхнеподъемская подсвета); в – оксидные руды (технологические пробы разведочных каналов, Моховой участок).

[Paula-Santos et al., 2018]. Можно предполагать, что повышенные содержания растворенного  $Ce^{3+}$  в иловых и придонных водах были обусловлены аноксидными условиями [German, Elderfield, 1990] мелководного бассейна седиментации с неэффективной для поддержания нормального кислородного режима циркуляцией морской воды. Также не исключается, что повышенное содержание церия могло быть обусловлено привносом в бассейн седиментации окисленного  $Ce$  с речными коллоидами [Frimmel, 2009].

В качестве одной из возможных причин появления положительной  $Ce$ -аномалии могло быть также и то, что доломиты были образованы в мелководном морском бассейне с высокими концентрациями растворенного атмосферного кислорода в воде и повышенным содержанием в ней железа и марганца. Образующиеся в таких условиях оксигидроксиды  $Fe$  и  $Mn$  сорбировали на своей поверхности оксиды  $Ce^{4+}$  [DeCarlo, McMurtry, 1992; Pattan, Vanakar, 1993; Sholkovitz et al., 1994; Дубинин, 2006], попадали в карбонатный осадок и обогащали последний этим элементом. В восстановительных условиях последующих стадий литогенеза (ранний диагенез?) происходило восстановление как железа и марганца, так и церия, без выноса его из системы (возможно, с вхождением в кристаллическую решетку доломита и марганцовистого доломита; например, обр. 7325 содержит 1.07 вес. %  $MnO$ ).

Следует отметить, что *карбонаты марганца*, отобранные как из глубокозалегающих горизонтов (нижнеподъемская свита) и образованные в раннем (?) диагенезе (см. рис. 3), так и карбонаты марганца из карстовой депрессии (верхнеподъемская подсвита), образованные в зоне гипергенеза (см. рис. 4б) не обнаруживают значимых отрицательных и положительных аномалий по церию, что может свидетельствовать об отсутствии свободного кислорода в поровых растворах также и в момент формирования  $Mn$ -содержащих карбонатов (родохрозита, манганокальцита).

В то же время, в научной литературе известны примеры с положительными аномалиями церия. Например, в марганцевых и  $Mn$ -содержащих карбонатах (родохрозит, манганокальцит) палеопротерозойского марганцевого месторождения Серра ду Навио (провинция Амапа, Бразилия), образованных в диагенезе, установлены положительные аномалии  $Ce/Ce_{SN}^*$  [Chisonga, 2005]. Как уже отмечалось выше, это могло быть обусловлено обогащением исходных карбонатно-терригенных и карбонатных осадков оксигидроксидами  $Fe$  и  $Mn$ , которые на своей поверхности сорбировали оксиды  $Ce^{4+}$ . В восстановительных условиях диагенеза (раннего?) происходило восстановление железа и марганца, а также церия

без выноса из системы, с обогащением образующихся аутигенных карбонатов марганца церием.

**Европий.** Важной особенностью изученных пород Порожинского месторождения (доломиты и карбонатные марганцевые руды) является положительная европиевая аномалия (см. табл. 1, 2, 3). Это характерно как для доломитов нижнеподъемской подсвиты ( $Eu/Eu_{NASC}^*$ : 1.22–1.47; см. рис. 3), так и для доломитов из карстовой депрессии ( $Eu/Eu_{NASC}^*$ : 1.13–2.16; см. рис. 4а).

Хорошо известно, что концентрации РЗЭ на 1–2 порядка (иногда больше) более высокие, чем в водах современных океанов, характерны для гидротермальных растворов, например, в районах срединно-океанических хребтов, где гидротермы обогащены легкими РЗЭ и  $Eu$  [German et al., 1990; Mills, Elderfield, 1995; James et al., 1995; Bau, Dulski, 1999; Douville et al., 1999, 2002; Дубинин, 2006 и др.].

Европий в гидротермальных растворах при высоких температурах (300–400°C) и низких pH (~3) находится в подвижном двухвалентном состоянии ( $Eu^{2+}$ ). В результате разгрузки этих растворов в подводных условиях и их смешения с окисленными морскими водами, европий окисляется (до  $Eu^{3+}$ ) и удаляется из раствора, обогащая взвешенное вещество европием (путем сорбции преимущественно на частицах оксигидроксилов железа и марганца) и формируя в них положительную европиевую аномалию [Klinkhammer et al., 1994; German et al., 2002]. При попадании таких частиц в карбонатный осадок, последний может также приобретать положительную  $Eu$ -аномалию.

Присутствие в современных морских водах взвеси оксигидроксилов  $Mn$  и  $Fe$  с положительными значениями  $Eu$  аномалии свидетельствует о том, что  $Eu^{2+}$  поступал из восстановленных гидротермальных флюидов. Диапазон аномалии сопоставим с ее значениями в  $Fe$ - (в том числе и  $Mn$ -)гидроксидных взвесах, полученными вблизи гидротермального очага и на некотором удалении от него, и отражает разбавление этих взвесей окружающей морской водой [German et al., 1990, 2002; Klinkhammer et al., 1994; Sherrell et al., 1999; Mills et al., 2001; Douville et al., 1999, 2002; Prakash et al., 2012].

Редкоземельные элементы в бассейн седиментации могли поставляться также с растворенным и взвешенным (преимущественно) веществом речных стоков. Состав РЗЭ взвешенного вещества в целом отражает усредненный состав этих элементов в породах дренируемой территории. При этом если в пределах водосбора преобладают магматические породы, состав РЗЭ может характеризоваться резко выраженной  $Eu$ -аномалией

[Goldstein, Jacobsen, 1988; Racholdet al., 1996; Дубинин, 2006; Гусева и др., 2013].

Таким образом, повышенные концентрации европия в изученных доломитах подъемской свиты Порожинского месторождения могли быть следствием его поставки субаквальными гидротермальными растворами (вероятно, обогащенными железом и марганцем) или поступать с продуктами разрушения ультрабазитов с окружающей территории, растворенными или взвешенными, в составе речного стока. Подтверждением последнего служит распространение среднепротерозойского сурнихинского комплекса ультраосновных пород (серпентинизированных гипербазитов) к западу и северо-западу от рассматриваемого месторождения [Цыкин, Свиридов, 2012].

Поведение РЗЭ при формировании остаточных кор выветривания и образовании аутигенных карбонатов в зоне гипергенеза, т.е. в процессах, протекающих в среде атмосферных (метеорных) вод, имеет свои особенности, по сравнению с морскими условиями. Во всех типах поверхностных вод обычно отмечается дефицит церия, который задерживается в корях выветривания благодаря гидролизу (переходу  $Ce^{3+}$  в  $Ce^{4+}$ ) [Балашов, 1976]. Это приводит к появлению положительной цериевой аномалии, примером которой могут служить разрезы различных типов кор выветривания в области развития карста в провинции Гуйчжоу (юго-запад Китая) [Han et al., 2017].

Концентрации церия в карбонатных рудах карстовой депрессии Порожинского участка не показывают цериевой аномалии. Это может свидетельствовать о том, что при заполнении карстовых депрессий не всегда проявлены процессы выноса и концентрации церия, характерные для кор выветривания.

В оксидных рудах зоны гипергенеза (см. рис. 4в) отмечается отрицательная европиевая аномалия (обр. № 73-87-1), что может свидетельствовать о выносе этого элемента из системы рудообразования.

В целом концентрации легких и тяжелых РЗЭ во вмещающих доломитах и карбонатных рудах карстовой депрессии остаются примерно на одном уровне. В то же время в оксидных рудах отмечается резкое обогащение тяжелыми лантаноидами (на порядок) относительно легких. Это характерно для поздней (кислой) стадии выветривания, для которой свойственен вынос легких лантаноидов, а тяжелые и иттрий фиксируются в коре [Балашов, 1976]. Такое обогащение тяжелыми РЗЭ отмечается также и в корях выветривания области развития карста в провинции Гуйчжоу (юго-запад Китая) [Han et al., 2017].

Важным геохимическим показателем среды формирования осадков служит величина отношения  $Y/No$ . Например, воды рек и эстуариев харак-

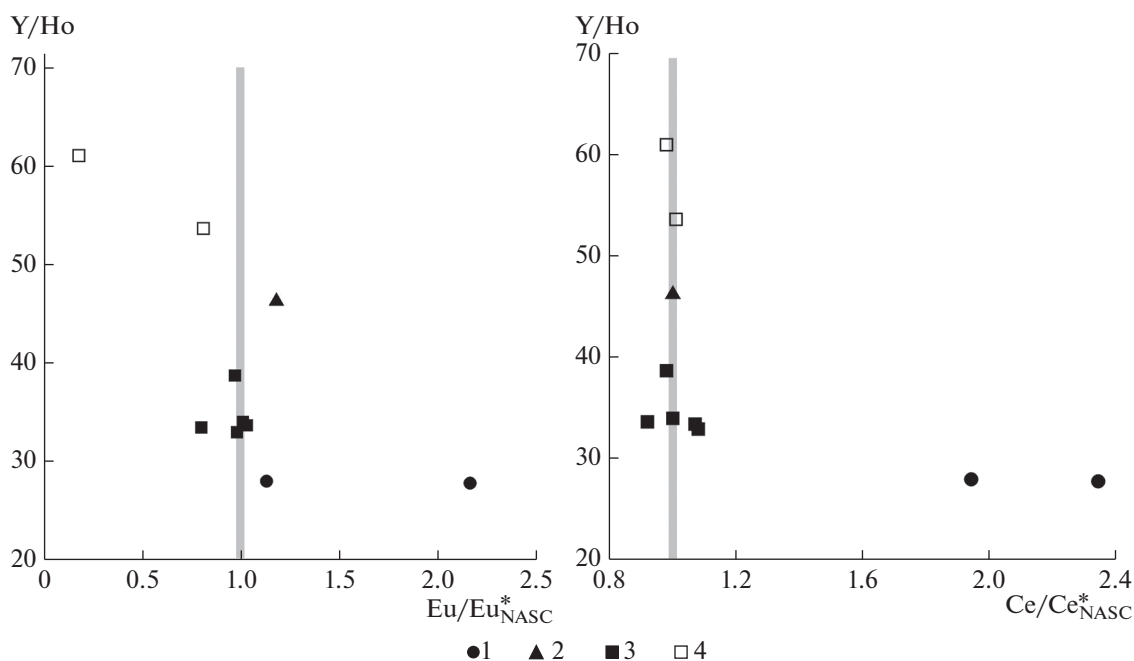
теризуются величинами этого отношения от 75 до 120, и занимают промежуточное положение между морскими водами, в которых это отношение составляет 87–142 (в среднем около 105), и породами континентальной коры, в которых усредненное значение  $Y/No$  – около 52 [Bau et al., 1995; Nozaki et al., 1997]. Следует отметить, что величина  $Y/No$  в морской воде существенно изменяется с глубиной. Например, в профиле вод южной части Тихого океана на “фоне” вариаций этого отношения в толще воды (98–119), максимальные величины  $Y/No$  (113–142) характерны для верхней части толщи воды (до глубины 400 м), а минимальные – отмечены на глубинах 1600 м (87) и 2400 м (88) [Bau et al., 1995]. Это может быть связано, по мнению указанных авторов, с разной растворимостью карбонатов и фосфатов  $Y$  и  $No$ .

В то же время в морских гидрогенных железомарганцевых и в захороненных марганцевых желваках Индийского океана отношение  $Y/No$  существенно ниже, чем в толще воды и составляет 19–43 [Bau et al., 1995; Pattan, Vanakar, 1993]. Вероятно, это обусловлено преимущественной сорбцией  $No$  (относительно  $Y$ ) на поверхности частиц оксигидроксидов железа и марганца и меньшей растворимостью фосфатов и карбонатов  $No$  [Bau et al., 1995].

В доломитах карстовой депрессии Порожинского месторождения отношение  $Y/No$  составляет 27.7 и 27.9, в то время как в карбонатных марганцевых рудах этой депрессии это отношение немного выше – варьирует от 32.9 до 38.7, а в карбонате марганца диагенетического происхождения оно составляет 46.4. Максимально высокие величины отношения  $Y/No$  характерны для оксидных руд зоны гипергенеза: 53.6 и 61.0.

Наблюдаемый разброс величин отношения  $Y/No$  в изученных типах пород Порожинского месторождения обусловлен разными обстановками и геохимическими условиями их образования – морскими (осадочные доломиты) и континентальными гипергенными (вторичные карбонаты марганца и оксиды), в которых поведение  $Y$  и  $No$  существенно различается. В доломитах верхнеподъемской подсвиты из карстовой депрессии значения отношения  $Y/No$  в целом являются характерными для морских карбонатов [Webb, Kamber, 2000; Mazumdar et al., 2003; Madhavaraju et al., 2017]). Такие величины свидетельствуют об отсутствии в составе морских карбонатов значимой доли вещества материкового сноса.

В образованиях зоны гипергенеза значения  $Y/No$  существенно выше по сравнению с исходными доломитами, что может быть следствием зависимости процессов растворения и выноса  $Y$  и  $No$  от колебаний параметров  $Eh$  и  $pH$  среды (окислительные – восстановительные условия, в которых были образованы оксиды и карбонаты



**Рис. 5.** Соотношение  $Y/No$ ,  $Eu/Eu_{NASC}^*$  и  $Ce/Ce_{NASC}^*$  в породах и рудах Порожинского месторождения. 1 – доломиты карстовой депрессии (верхнеподъемская подсвита); 2 – карбонатные диагенетические руды (нижнеподъемская подсвита); 3 – карбонат марганца карстовой депрессии; 4 – оксидные руды. Серая полоса соответствует стандарту NASC.

марганца) [Коеппенкаструп, De Carlo, 1992; Quin et al., 2006]. В процессах выветривания Ho образует более устойчивые комплексы с органическим веществом и  $HCO_3^-$  по сравнению с Y. В тоже время Y более активно адсорбируется на поверхности твердых частиц в процессе взаимодействия вода/порода и легче выщелачивается. Все это приводит к увеличению отношения  $Y/No$  в профилях кор выветривания [Han et al., 2017].

Таким образом, разное поведение Y и Ho в осадочном и гипергенном процессах и особенности источников вещества определили характер зависимости между величиной отношения  $Y/No$  и аномалиями европия и церия в исследованных породах. Можно видеть, что для доломитов верхнеподъемской подсвиты характерны наиболее низкие значения отношения  $Y/No$  и наиболее высокие значения  $Eu/Eu_{NASC}^*$  и  $Ce/Ce_{NASC}^*$ . При этом оксидные руды показывают обратную зависимость – пробы с наиболее высокими  $Y/No$  характеризуются наиболее низкими  $Eu/Eu_{NASC}^*$  (рис. 5).

#### ОСОБЕННОСТИ ГЕНЕЗИСА ПОРОД И РУД

Относительно происхождения марганцевых руд Порожинской группы месторождений практически все исследователи едины во мнении, что

оксидные руды марганца промышленных скопленений карстовых депрессий являются вторичными и образовались под воздействием гипергенных процессов; первичные оксиды марганца (манганит) верхнеподъемской подсвиты в строении месторождения играют резко подчиненную роль. При этом, карбонаты марганца имеют различное происхождение: первичные в отложениях верхнеподъемской подсвиты позднего докембрия, и вторичные, образованные в зоне гипергенеза и приуроченные к образованиям карстовых депрессий.

Генезис первичных руд марганца (оксидных и карбонатных) является предметом дискуссий. Большинство исследователей [Мкртычян и др., 1980; Усталов, 1982; Головкин, Наседкина, 1982; Цыкин, 1984; Цыкин и др., 1987; Цыкин, Свиридов, 1993, 2012] считает, что первичные концентрации марганца в карбонатной (преимущественно) и оксидной формах, были образованы на седиментационной и диагенетической стадиях литогенеза. Марганец мог поступать в бассейн седиментации, по-видимому, из разных источников. В одном случае это могли быть продукты разрушения вулканитов, развитые на окружающей суше (материковый сносы), и синхронные с накоплением рудных горизонтов вулканогенно-осадочные породы (вулканические выбросы, прошедшие осадочный процесс) рудных пачек

[Мкртычян и др., 1980; Цыкин, Свиридов, 1993]; в другом – поствулканические растворы, с которыми могло быть связано образование пластовых марганитовых руд [Головки, Наседкина, 1982]. Близкая точка зрения была высказана в работе [Мстиславский, Потконен, 1990], согласно которой образование первичных родохрозитовых и оксидных (марганитовых) руд обязано проявлению вулканической и гидротермальной деятельности, в результате чего образовались руды вулканогенно-гидротермально-осадочного генетического типа. Источником марганца могли быть марганценозные гидротермальные растворы.

Изотопные исследования карбонатных руд марганца, проведенные на известных месторождениях мира (суммированы в работах [Кулешов, 2013; Kuleshov, 2017]) показали, что главной особенностью формирования карбонатных руд марганца является активное участие изотопно-легкой углекислоты рудообразующей среды (иловых растворов зоны диагенеза или поровых вод литифицированных осадков на стадиях позднего диагенеза или катагенеза). Облегченный изотопный состав углерода такой углекислоты объясняется присутствием (иногда в преобладающем количестве) в ее составе окисленного углерода органического вещества ( $\delta^{13}\text{C} = -25...-30\text{‰}$ ).

Относительно источника марганца для Порожинского месторождения, на основании имеющихся изотопных ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) данных [Кулешов, 2018; Кулешов и др., 2021], мы не имеем возможности сделать однозначный вывод. Однако приведенные в настоящей работе данные о содержании и распределении РЗЭ изученных доломитов позволяют сделать некоторые важные генетические заключения.

Как уже отмечалось выше, характер распределения  $\text{Ce}/\text{Ce}_{\text{NASC}}^*$  позволяет предполагать, что доломиты подъемской свиты были образованы как в анаэробной (см. рис. 3; отсутствие цериевой аномалии), так и в аэробной (см. рис. 4а; положительная аномалия церия) среде. Также не исключается, что положительная цериевая аномалия могла быть обусловлена присутствием в исходных осадочных доломитах частиц оксигидроксидов Fe и Mn с сорбированным на их поверхности (в условиях нормального кислородного режима морской воды) церием, которые в восстановительных условиях диагенеза – при восстановлении как железа и марганца, так и церия – не были удалены из карбонатного осадка (возможно, входили в кристаллическую решетку доломита и марганцовистого доломита: например, в обр. 7325 содержится 1.07 вес. % MnO).

Следует отметить, что важной особенностью доломитов подъемской свиты является их повышенная марганценозность. По-видимому, твердая взвесь и морская вода палеобассейна характери-

зовались повышенным содержанием марганца, что не было связано с процессами концентрации марганца в карбонатах при участии углерода окисленного органического вещества [Кулешов, 2018]. Такой вывод следует из высоких величин  $\delta^{13}\text{C}$ , характерных для вмещающих доломитов (см. табл. 1).

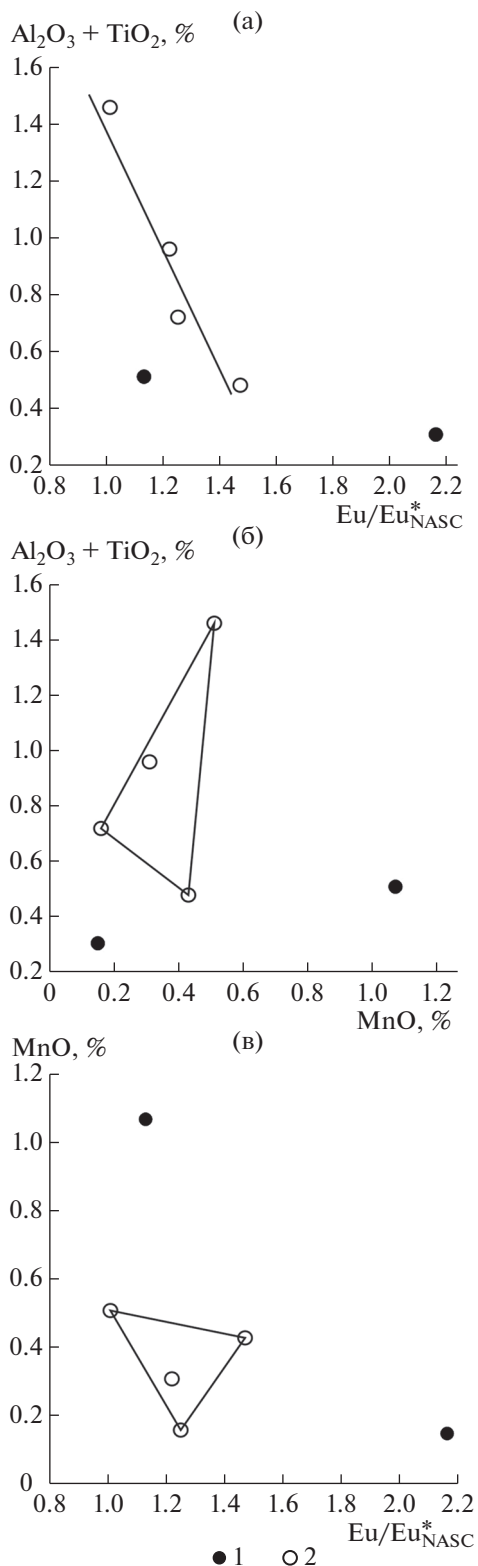
Источником марганца, поступающего в бассейн седиментации, помимо материкового сноса, могли быть гидротермальные растворы, для которых характерны повышенные концентрации Eu [Дубинин, 2006]. Высокие значения отношения  $\text{Eu}/\text{Eu}_{\text{NASC}}^*$  в изученных доломитах (см. табл. 1, 2, рис. 3, 4) могут служить подтверждением присутствия глубинной (гидротермальной) составляющей в составе доломитов.

Важным геохимическим показателем происхождения изученных пород может служить характер связи аномалий европия с суммарным содержанием алюминия и титана ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ ) (рис. 6а). На рисунке видно, что в доломитах нижнеподъемской подсвиты между ними наблюдается обратная зависимость. Такой характер связи свидетельствует о том, что повышение величины  $\text{Eu}/\text{Eu}_{\text{NASC}}^*$  в доломитах нижнеподъемской подсвиты связано, скорее всего, с внутрибассейновым гидротермальным источником, а не с приливом в палеобассейн обломков вулканических сопредельных территорий (материковым сносом).

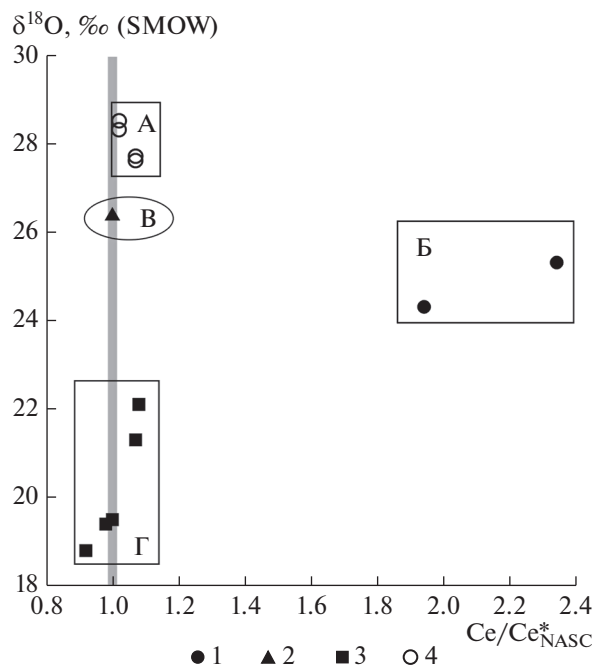
В тоже время в доломитах не отмечается отчетливо выраженной связи между концентрациями марганца (MnO) и значениями литохимического коэффициента ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ ), хотя иногда и намечается близкая к положительной зависимость (см. рис. 6б). Также не наблюдается какой-либо зависимости между концентрациями марганца в доломитах и значениями  $\text{Eu}/\text{Eu}_{\text{NASC}}^*$  (см. рис. 6в).

По-видимому, характер связи вышеперечисленных химических компонентов может свидетельствовать о том, что марганец в позднепротерозойский палеобассейн во время образования доломитов привносился как с гидротермальными растворами, так и в результате материкового сноса (продукты разрушения ультрабазитов, расположенных к западу и северо-западу от марганцеворудной площади [Цыкин, Свиридов, 2012]). Причем, на основании имеющихся данных, можно предполагать, что доля марганца, поступавшего в составе материкового стока, существенно преобладала.

Важной особенностью изученных карбонатов Порожинского месторождения являются существенные различия изотопного состава кислорода и концентраций церия ( $\text{Ce}/\text{Ce}_{\text{NASC}}^*$ ) (рис. 7). Обломки доломитов карстовой депрессии (отнесенные к верхнеподъемской подсвите) по сравне-



**Рис. 6.** Соотношение  $Al_2O_3 + TiO_2$  и  $Eu/Eu_{NASC}^*$  (а),  $Al_2O_3 + TiO_2$  и MnO (б), MnO и  $Eu/Eu_{NASC}^*$  (в) в доломитах подъемской свиты. 1 – доломиты карстовой депрессии (верхнеподъемская подсвита), 2 – доломиты нижнеподъемской подсвиты.



**Рис. 7.** Соотношение  $\delta^{18}O$  и  $Ce/Ce_{NASC}^*$  в породах и рудах Порожинского месторождения. 1 – доломиты карстовой депрессии (верхнеподъемская? подсвита), 2 – диагенетический карбонат Mn (нижнеподъемская? подсвита), 3 – Mn-карбонаты карстовой депрессии, 4 – доломиты глубокозалегающих горизонтов (нижнеподъемская подсвита). Области: А – неизменные доломиты глубокого залегания (нижнеподъемская подсвита), Б – область доломитов поверхностного залегания (верхнеподъемская подсвита?), В – область диагенетических морских карбонатов марганца, Г – область гипергенных карбонатов марганца (карстовая депрессия). Серая полоса соответствует стандарту NASC.

нию с доломитами нижнеподъемской подсвиты, характеризуются более легким составом кислорода, с низкими значениями  $\delta^{18}O$ , и наиболее высокими значениями отношения  $Ce/Ce_{NASC}^*$ . Это свидетельствует о разных условиях образования разновозрастных доломитов, и, возможно, о незначительном преобразовании их химического состава в обстановке образования карстовой депрессии, поскольку отсутствует связь изменений изотопного состава кислорода и углерода с интенсивностью проявления наложенной окисдно-марганцевой минерализацией [Кулешов и др., 2021].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные о содержании и распределении РЗЭ в породах и рудах Порожинского месторождения дают дополнительную информацию об условиях его образования и источниках рудного и нерудного вещества.

Особенности распределения концентраций Се и Еu (аномалий  $Se/Se_{NASC}^*$  и  $Eu/Eu_{NASC}^*$ ) позволяют прийти к следующему выводу.

Отсутствие отрицательной Се-аномалии в доломитах нижнеподъемской подсвиты свидетельствует о низких концентрациях свободного кислорода в морской воде во время их формирования. Не исключено, что доломиты претерпели постседиментационные преобразования, в результате которых произошло перераспределение РЗЭ. В то же время положительная цериевая аномалия в доломитах верхнеподъемской подсвиты (доломиты карстовой депрессии) позволяет предполагать, что они образовались в аноксидных условиях, в гидродинамически слабоактивной мелководно-морской обстановке. Повышенные концентрации церия в доломитах могли быть связаны также с привносом в бассейн седиментации окисленного Се с речными коллоидами.

Положительная европиевая аномалия в доломитах подъемской свиты ( $Eu/Eu_{NASC}^*$ : 1.22–2.16) могла быть следствием поставки европия субаквальными гидротермальными растворами (вероятно, обогащенными железом и марганцем) и привноса европия вместе с веществом речных стоков.

В оксидных марганцевых рудах отмечается резкое обогащение тяжелыми лантаноидами (на порядок величины) по сравнению с легкими, что могло происходить на поздней (кислой) стадии гипергенного выветривания в результате выноса легких и фиксации тяжелых лантаноидов и иттрия в коре выветривания [Балашов, 1976].

Для доломитов нижнеподъемской подсвиты характерны наиболее низкие значения Y/No и наиболее высокие значения  $Eu/Eu_{NASC}^*$  и  $Se/Se_{NASC}^*$ . В то же время оксидные руды показывают обратную зависимость между Y/No и  $Eu/Eu_{NASC}^*$ . Такие взаимоотношения обусловлены разным поведением Y и No в осадочном и гипергенном процессах и особенностями источника вещества пород исследованного месторождения.

Марганец в верхнепротерозойский бассейн седиментации в момент образования доломитов (высокие значения отношения  $Eu/Eu_{NASC}^*$ ) привносился, по-видимому, как с гидротермальными растворами, так и с материковым стоком.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность Г.В. Горшкову и Е.Г. Пилипчук за консультации по геологии Порожнинского месторождения и неоценимую помощь при отборе образцов.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 1.48 и Российского Научного Фонда (проект № 19-17-00200) и в соответствии с планом НИР Геологического института РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Балашов Ю.А.* Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука, 1976. 267 с.
- Бычкова Я.В., Стародымова Д.П., Шайхутдинова К.В. и др.* Особенности химической подготовки проб донных отложений для мультиэлементного анализа методом ИСП-МС // Вестник МГУ. Серия 4. Геология. 2020. № 3. С. 45–54.
- Вах Е.А., Харитоновна Н.А., Вах А.С.* Основные закономерности поведения редкоземельных элементов в поверхностных водах Приморья // Вестник ДВО РАН. 2013. № 2. С. 90–97.
- Вишневская И.А., Летникова Е.Ф., Прошенкин А.И. и др.* Вороговская серия венда Енисейского кряжа: хемостратиграфия и данные U–Pb-датирования детритовых цирконов // Докл. РАН. 2017. Т. 476. № 3. С. 311–315.
- Головкин В.А., Наседкина В.Х.* Состав и генезис марганцевых руд Порожнинского месторождения (Енисейский кряж) // Геология и геохимия марганца / Гл. ред. В.И. Смирнов. М.: Наука, 1982. С. 104–109.
- Горшков Г.В.* Порожнинское месторождение марганцевых руд // Отечественная геология. 1994. № 10. С. 58–61.
- Гусева Н.В., Копылова Ю.Г., Леушина С.К.* Распространенность редкоземельных элементов в природных водах Хакасии // Известия Томского политехнического университета. 2013. Т. 322. № 1. С. 141–146.
- Дубинин А.В.* Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
- Занин Ю.Н., Замирайлова А.Г., Эдер В.Г., Красавчиков В.О.* Редкоземельные элементы в баженовской свите Западно-Сибирского осадочного бассейна // Литосфера. 2011. № 6. С. 38–54.
- Кулешов В.Н.* Изотопные особенности ( $\delta^{13}C$ ,  $\delta^{18}O$ ) карбонатов марганца Порожнинского месторождения (Енисейский кряж, Красноярский край) // Литология и полез. ископаемые. 2018. № 6. С. 576–584.
- Кулешов В.Н.* Марганцевые породы и руды: геохимия изотопов, генезис, эволюция рудогенеза. М.: Научный мир, 2013. 508 с.
- Кулешов В.Н., Свиридов Л.И., Петров О.Л.* Особенности генезиса карбонатов марганца Порожнинского месторождения (Енисейский кряж, Красноярский край) // Литология и полез. ископаемые. 2021. № 3. С. 257–276.
- Мкртычян А.К., Цыкин Р.А., Саваньяк Ю.В.* Марганценосность Енисейского кряжа // Новые данные по марганцевым месторождениям СССР. М.: Наука, 1980. С. 205–210.
- Мстиславский М.М., Потконен Н.И.* Порожнинское месторождение марганца в Енисейском кряже // Геология рудных месторождений. 1990. № 3. С. 82–95.
- Рахманов В.П., Грибов Е.М., Медведовская Н.И.* Изотопные особенности карбонатных и окисных руд мар-

- ганцевых месторождений // Известия вузов. Геология и разведка. 1994. № 4. С. 91–98.
- Усталов В.В. Структуры, формации и марганценосность Вороговского прогиба (Енисейский край) / Автореф. дисс. ...канд. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 1982. 16 с.
- Харитоновна Н.А., Вах Е.А. Редкоземельные элементы в поверхностных водах Амурской области. Особенности накопления и фракционирования // Вестник Томского государственного университета. 2015. № 396. С. 232–244.
- Цыкин Р.А. Об этапности формирования Порожинского месторождения марганца (Енисейский край) // Петрология и полезные ископаемые Красноярского края // Под ред. Г.Н. Бровкова. Новосибирск: Наука, 1984. С. 99–104.
- Цыкин Р.А. Особенности мезозойско-кайнозойского гипергенеза в марганцево-рудном Порожинском районе (Енисейский край) // Геология рудных месторождений. 1992. Т. 34. № 5. С. 73–79.
- Цыкин Р.А. Рудоносные коры выветривания и палеокарст центральных и южных районов Красноярского края // Отечественная геология. 1994. № 10. С. 39–44.
- Цыкин Р.А., Свиридов Л.И. Состав и условия образования марганценовой пачки подъемской свиты верхнего рифея (Енисейский край) // Литология и полез. ископаемые. 1993. № 5 С. 27–33.
- Цыкин Р.А., Свиридов Л.И. Порожинский марганценовый узел // Монография. Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2012. 108 с.
- Цыкин Р.А., Свиридов Л.И., Костененко Л.П. Марганцевые руды месторождения Моховое (Енисейский край) // Геология рудных месторождений. 1987. № 1. С. 112–117.
- Чудаев О.В., Челноков Г.А., Брагин И.В., Харитоновна Н.А., Блохин М.Г., Александров И.А. Фракционирование редкоземельных элементов в реках Восточного и Южного Сихотэ-Алиня в условиях природных и антропогенных аномалий // Тихоокеанская геология. 2015. Т. 34. № 6. С. 34–44.
- Чудаева В.А., Чудаев О.В. Особенности накопления и фракционирования редкоземельных элементов в поверхностных водах Дальнего Востока в условиях природных и антропогенных аномалий // Геохимия. 2011. № 5. С. 523–549.
- Abedini A., Calagari A.A. Rare earth elements geochemistry of the Upper Permian limestone: the Kanigorgeh mining district, NW Iran // Turk. J. Earth Sci. 2015. V. 24. P. 365–382.
- Bau M., Dulski P., Möller P. Yttrium and Holmium in South Pacific Seawater: Vertical Distribution and Possible Fractionation Mechanisms // Chem. Erde-Geochem. 1995. V. 55. P. 1–15.
- Bau M., Dulski P. Comparing yttrium and rare earth in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: Implication for Y and REE behaviour during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater // Chem. Geol. 1999. V. 155. P. 77–90.
- Bau M., Koschinsky A., Dulsky P., Heinz J.R. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater // Geochim. Cosmochim. Acta. 1996. V. 60. № 10. P. 1709–1725.
- Bellanca A., Masetti D., Ned R. Rare earth elements in limestone/marlstone couplets from the Albian-Cenomanian Cison section (Venetian region, northern Italy) assessing REE sensitivity to environmental changes // Chem. Geol. 1997. V. 141. P. 141–152.
- Bi D., Zhai S., Zhang D., Xiu Ch., Liu Xin., Liu Xiao., Jiang L., Zhang A. Geochemical Characteristics South China Sea: Geochemical Characteristics of the Trace and Rare Earth Elements in Reef Carbonates from the Xisha Islands (South China Sea): Implications for Sediment Provenance and Paleoenvironment // J. Ocean Univ. China. 2019. V. 18. № 6. P. 1291–1301.
- Chisonga B.C. Metasedimentary manganese ores of the Serra do Navio deposit, Amapa Province, Brazil // Unpublished MSc Thesis, University of Johannesburg, Johannesburg, South Africa. 2005. 121 p. (<https://ujcontent.uj.ac.za/vital/access/manager/Repository/uj:14828>)
- DeCarlo E.H., McMurtry G.M. Rare-earth element geochemistry of ferromanganese crusts from the Hawaiian Archipelago, Central Pacific // Chem. Geol. 1992. V. 95. № 3/4. P. 357–389.
- Douville E., Bienvenu P., Charlou J.L. et al. Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. V. 63. № 4. P. 627–643.
- Douville E., Charlou J.L., Oelkers E.H. et al. The Rainbow vent fluids (36°14' N MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids // Chem. Geol. 2002. V. 184. № 1–2. P. 37–48.
- Frimmel H.E. Trace element distribution in Neoproterozoic carbonates as palaeoenvironmental indicator // Chem. Geol. 2009. V. 258. P. 338–353.
- German Ch.R., Elderfield H. Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: The ground rules // Paleoceanography. 1990. V. 5. № 5. P. 823–833.
- German C.R., Klinkhammer G.P., Edmond J.M., Mitra A., Elderfield H. Hydrothermal scavenging of rare-earth elements in the ocean // Nature. 1990. V. 345. № 6275. P. 516–518.
- German C.R., Colley S., Palmer M.R., Khrpounoff A., Klinkhammer G.P. Hydrothermal plum-particle fluxes at 13° N on the East Pacific Rise // Deep-Sea Research. 2002. V. 49. P. 1921–1940.
- Goldstein S.J., Jacobsen S.B. Rare earth elements in river waters // Earth Planet. Sci. Lett. 1988. V. 89. P. 35–47.
- Gromet L.P., Dymek R.F., Haskin L.A., Korotev R.L. The “North American shale composite”: Its compilation, major and trace element characteristics // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. № 12. P. 2469–2482.
- Han G., Song Zh., Tang Y. Geochemistry of rare earth elements in soils under different land uses in a typical karst area, Guizhou Province, Southwest China // Can. J. Soil Sci. 2017. V. 97. № 4. P. 606–612.
- James R.H., Elderfield H., Palmer M.R. The geochemistry of hydrothermal fluids from the Broken Spur site, 29° N Mid-Atlantic Ridge // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. № 4. P. 651–659.
- Klinkhammer G., German C.R., Elderfield H., Greaves M.J., Mitra A. Rare earth elements in hydrothermal fluids and plum particulates by inductively coupled plasma mass spectrometry // Mar. Chem. 1994. V. 45. P. 179–186.



- Koepenkastrup D., De Carlo E.H.* Sorption of rare-earth elements from seawater onto synthetic mineral particles: An experimental approach // *Chem. Geol.* 1992. V. 95. P. 251–263.
- Kuleshov V.* Isotope Geochemistry: The Origin and Formation of Manganese Rocks and Ores / Ed. J. Barry Maynard. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo: Elsevier, 2016. 427 p.
- Ling H.-F., Chen X., Li D., Wang D., Shields-Zhou G.A., Zhu M.* Cerium anomaly variations in Ediacaran-earliest Cambrian carbonates from the Yangtze Gorges area, South China: Implications of oxygenation of coeval shallow seawater // *Precambrian Res.* 2013. V. 225. P. 110–127.
- Liu Y.-G., Mian M.R., Schmitt R.A.* Cerium: A chemical tracer for paleo-oceanic redox conditions // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1988. V. 52, P. 1361–1371.
- MacLeod K.G., Irving A.J.* Correlation of cerium anomalies with indicators of paleoenvironment // *J. Sediment. Res.* 1996. V. 66. № 5. P. 948–955.
- Madhavaraju J., González-León C.M.* Depositional conditions and source of rare earth elements in carbonate strata of the Aptian-Albian Mural Formation, Pitaycachi section, northeastern Sonora, Mexico // *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas.* 2012. V. 29. № 2. P. 478–491.
- Madhavaraju J., Löser H., Scott R.W., Sandeep S.* Petrography, geochemistry and stable isotopes of carbonate rocks, Lower Cretaceous Alisitos Formation, Los Torotes section, Baja California, Mexico // *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas.* 2017. V. 34. № 2. P. 63–77.
- Mazumdar A., Tanaka K., Takanashi T., Kawabe I.* Characteristics of rare earth element abundances in shallow marine continental platform carbonates of Late Neoproterozoic successions from India // *Geochem. J.* 2003. V. 37. P. 277–289.
- Masuzawa T., Koyama M.* Settling particles with positive Ce anomalies from the Japan sea // *Geophysical Researches.* 1989. V. 16. № 6. P. 503–506.
- Mills R.A., Wells D.M., Roberts S.* Genesis of ferromanganese crusts from the TAG hydrothermal field // *Chem. Geol.* 2001. V. 176. P. 283–293.
- Mills R.A., Elderfield H.* Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26° N Mid-Atlantic Ridge // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1995. V. 59. № 17. P. 3511–3524.
- Nagarajan R., Madhavaraju J., Armstrong-Altrin J.S., Nagendra R.* Geochemistry of Neoproterozoic limestones of the Shahabad Formation, Bhima Basin, Karnataka, southern India // *Geosci. J.* 2011. V. 15. № 1. P. 9–25.
- Nogueira L.B., Oliveira V.Q., Sampaio G.M., Leite M.P.G., Ali A., Abreu A.T., Nalini Jr. H.A., Banerjee N.R.* Elemental and stable isotopes geochemistry of Paleoproterozoic dolomites from Fecho do Funil Formation, Quadrilátero Ferrífero – Brazil // *J. S. Am. Earth Sci.* 2017. V. 79. P. 525–536.
- Northdurft L.D., Webb G.E., Kamber B.S.* Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, Western Australia: Confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2000. V. 68. № 2. P. 263–283.
- Nozaki Y., Zhang J., Amakaw H.* The fractionation between Y and Ho in the marine environment // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1997. V. 148. P. 329–267.
- Ozkan A.M.* Geochemical Features of Rare Earth Elements in the Dolomites of the Bozdağ Formation (Early Silurian–Middle Devonian) from Söğütözü-Ladik (Konya/Turkey) Area // *International Journal of Engineering and Science.* 2019. V. 8. P. 30–46.
- Pattan J.N., Banakar V.K.* Rare earth element distribution and behaviour in buried manganese nodules from the Central Indian Basin // *Mar. Geol.* 1993. V. 112. P. 303–312.
- Paula-Santos G.M., Caetano-Filho S., Babinski M., Enzweiler J.* Rare earth elements of carbonate rocks from the Bambuí Group, southern São Francisco Basin, Brazil, and their significance as paleoenvironmental proxies // *Precambrian Res.* 2018. V. 305. P. 327–340.
- Piper D.* Rare earth elements in the sedimentary cycle: A summary // *Chem. Geol.* 1974. V. 14. P. 285–304.
- Prakash L.S., Ray D., Paropkari A.L., Mudholkar A.V., Sattianarayanan M., Sreenivas B., Chandrasekharam D., Kota D., Raju K.A.R., Kaisary S., Balaram V., Gurav V.* Distribution of REEs and yttrium among major geochemical phases of marine Fe-Mn-oxides: Comparative study between hydrogenous and hydrothermal deposits // *Chem. Geol.* 2017. V. 312–313. P. 127–137.
- Quinn K.A., Byrne R.H., Schiff J.* Sorption of yttrium and rare earth elements by amorphous ferric hydroxide: Influence of pH and ionic strength // *Mar. Chem.* 2006. V. 99. P. 128–150.
- Rachold V., Alabayan A., Hubberten H.-W., Korotaev V.N., Zaitsev A. A.* Sediment transport to Laptev Sea – hydrology and geochemistry of the Lena River // *Polar Res.* 1996. V. 15. № 2. P. 183–196.
- Sherrell R.M., Field M.P., Ravizza G.* Uptake and fractionation of rare earth elements on hydrothermal plume particles at 9°45' N, East Pacific Rise // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1999. V. 63. № 11/12. P. 2561–2561.
- Sholkovitz E.R.* Chemical evolution of rare earth elements: Fractionation between of rare earth elements and solution phases of filtered river water // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1992. V. 114. P. 77–84.
- Sholkovitz E.R.* The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries // *Aquatic Geochem.* 1995. V. 1. P. 1–34.
- Sholkovitz E.R., Shen G.T.* The incorporation of rare earth elements in modern corals // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1995. V. 59. № 13. P. 2749–2756.
- Sholkovitz E.R., Landing W.M., Lewis B.L.* Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1994. V. 58. № 6. P. 1567–1579.
- Sovetov J.K., Le Heron D.P.* Birth and evolution of a Cryogenian basin: Glaciation, rifting and sedimentation in the Vorogovka Basin, Siberia // *Sedimentology.* 2016. V. 63. P. 498–522.
- Webb G.E., Kamber B.S.* Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: A new shallow seawater proxy // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2000. V. 64. № 9. P. 1557–1565.
- Zhang P., Hua Y., Liu W.* Isotopic and REE evidence for the paleoenvironmental evolution of the late Ediacaran Dengying Section, Ningqiang of Shaanxi Province, China // *Precambrian Res.* 2014. V. 242. P. 96–111.

## Specific Features of Rare Earth Elements Distribution in Rocks and Ores of Porozhinsk Manganese Deposit (Yenisey Ridge, Krasnoyarsk Region)

V. N. Kuleshov<sup>1, \*</sup>, A. Yu. Bychkov<sup>2, \*\*</sup>, L. I. Sviridov<sup>3, \*\*\*</sup>

<sup>1</sup>Geological Institute, Russian Academy of Sciences, Pyzhevsky lane, 7, bld. 1, Moscow, 119017 Russia

<sup>2</sup>Faculty of Geology Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1, Moscow, 119991 Russia

<sup>3</sup>Siberian Federal University (Institute of Oil and Gas), Svobodny prosp., 82, bld. 6, bld. 25, Krasnoyarsk, 660041 Russia

\*e-mail: vnkuleshov@mail.ru

\*\*e-mail: andrewbychkov@rambler.ru

\*\*\*e-mail: Sviridov@sfu-kras.ru

Rare earth elements (REE) of host rocks (dolomites, Pod''emsk Formation, Neoproterozoic) and manganese ores (oxides and manganese carbonates of hypergene zone) were studied. The Pod''emsk Formation is subdivided into the lower and upper subformations; the latter is characterized by increased content of manganese and considered to be a source of Mn for the supergene ores of the deposit. Dolomites of the Lower Pod''emsk Subformation don't show pronounced anomalies in the content of cerium ( $Ce/Ce_{NASC}^*$ ); they were formed in the absence or low concentrations of free oxygen in seawater. It is also not excluded that the dolomites of this subformation underwent post-sedimentary transformations, which could have resulted in a redistribution of REE. Dolomites of the Upper Pod''emsk Subformation from a karst depression (positive  $Ce/Ce_{NASC}^*$  anomaly) were formed under anoxic conditions, in a hydrodynamically weakly active shallow-marine setting. Elevated concentrations of cerium in dolomites could also be associated with the introduction of oxidized Ce into the sedimentation basin with colloids of river waters. The positive europium anomaly in the dolomites of the Pod''emsk Formation ( $Eu/Eu_{NASC}^*$ : 1.22–2.16) could result from the supply of europium by subaquatic discharge of hydrothermal solutions (probably enriched in iron and manganese) or result from the supply of europium with the material of river runoff. Apparently, manganese was supplied in the Late Proterozoic sedimentation basin in the time of dolomite accumulation together with hydrothermal solutions and continental ablation. Oxide manganese ores show a sharp enrichment in heavy lanthanides (by an order of magnitude), which could occur at the late (acidic) stage of hypergene weathering as a result of the removal of light lanthanides and the fixation of heavy lanthanides and yttrium in the weathering crust.

*Keywords:* manganese ores, carbonates, oxides, REE, karst depressions, Neoproterozoic, weathering crust, Yenisei Ridge.