УДК 551.3+552.5

DOI: 10.24930/1681-9004-2023-23-5-809-819

Глеевый катагенез девонских красноцветных пород Среднего Тимана

И. Х. Шумилов

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 167000, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54, e-mail: shumilov@geo.komisc.ru
Поступила в редакцию 07.03.2023 г., принята к печати 02.05.2023 г.

Объект исследования. В статье приводятся результаты исследования морфологических, минеральных и геохимических зон оглеения в девонских красноцветных отложениях Среднего Тимана. Цель и задачи. Определение времени протекания глеевых процессов в истории становления девонской осадочной толщи, выявление морфологических, минералогических и геохимических особенностей зон оглеения. Методы. Макроскопическое исследование морфологии зон оглеения в последовательных срезах отложений в полевых условиях. Изучение петрографических шлифов проводилось с помощью поляризационного микроскопа Nikon eclipse LV100 ND с фотокамерой Nikon DS Fi2; полированных образцов - на электронном микроскопе TESCAN VEGA3 с энергодисперсионной приставкой Oxford instruments X-Max; химический состав определялся рентгено-флуоресцентным силикатным методом на спектрометре MESA-500W; рентгеноструктурный анализ выполнен с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-6000, излучение - CuKα. Результаты. По размерам и морфологическим особенностям зоны оглеения разделены на четыре типа: точечные, прожилковидные, линзообразные и пластообразные. Установлено подобие форм зон оглеения и фрагментов порождающей их органики как в плане, так и по вертикали. Литологическая неоднородность пород (слоистость) не оказывает какого-либо влияния на развитие процессов оглеения. Изменения содержания породообразующих элементов при оглеении сводятся к интенсивному выносу железа, незначительному снижению содержания калия, содержание кремнезема остается почти неизменным. Отмечается увеличение содержания алюминия, титана, магния. Среди содержаний малых элементов заметны тенденции к накоплению Y и Yb, выносу Ga, V, Co, Ni. Выводы. Процесс оглеения протекал длительное время вплоть до полного становления и уплотнения осадочной толщи; основным механизмом миграции химических элементов была диффузия.

Ключевые слова: оглеение, красноцветные породы, девон, Средний Тиман

Gley catagenesis of Devonian red-colored rocks on the Middle Timan

Igor Kh. Shumilov

Institute of Geology, FRC Komi SC UB RAS, 54 Pervomaiskaya st., Syktyvkar 167000, Russia, e-mail: shumilov@geo.komisc.ru Received 07.03.2023, accepted 02.05.2023

Research subject. The article presents the results of morphological, mineralogical, and geochemical studies into gley zones in the Devonian red-colored sediments of the Middle Timan. Aim. Determination of the timing of gleization processes in the formation history of the Devonian sedimentary strata; identification of morphological, mineralogical and geochemical features of gley zones. Methods. A macroscopic study of the morphology of gley zones in successive sections of the sediments was carried out in field conditions. Thin sections were studied using a Nikon eclipse LV100 ND polarization microscope with a Nikon DS Fi2 camera; polished samples were characterized using a TESCAN electron microscope VEGA3 with an Oxford instruments X-Max energy dispersion attachment; the chemical composition was determined by an X-ray fluorescent silicate method on a MESA-500W spectrometer; X-ray diffraction analysis was performed using a Shimadzu XRD-6000 diffractometer under the CuKα radiation. Results. In terms of size and morphological features, the gley zones under study are divided into four types: point, veined, lens-shaped, and bed-shaped. The similarity between the forms of gley zones and core organics fragments was established both in plan and vertically. The lithological heterogeneity of rocks (stratification) does not have any effect on the development of gley processes. Changes in the content of rock-forming elements during gleization are confined to intensive iron removal and a slight decrease in the potassium content; the silica content remains almost unchanged. An increase in the content of aluminum, titanium, and magnesium was observed. Among the contents of microelements, trends towards accumulation of Y and Yb, removal of Ga, V, Co, Ni are noticeable. Conclusions. Gleization processes proceeded for a very long time until the sedimentary sequence was completely formed and compacted; the main mechanism of chemical element migration was diffusion.

Keywords: gleization, red-colored rocks, Devonian, Middle Timan

Для цитирования: Шумилов И.Х. (2023) Глеевый катагенез девонских красноцветных пород Среднего Тимана. *Литосфера*, **23**(5), 809-819. https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-5-809-819

For citation: Shumilov I.Kh. (2023) Gley catagenesis of Devonian red-colored rocks on the Middle Timan. *Lithosphere (Russia)*, **23**(5), 809-819. (In Russ.) https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-5-809-819

ВВЕДЕНИЕ

Термин "глей" впервые введен в научную литературу в 1905 г. русским ученым Г.Н. Высоцким и стал в почвоведении международным. Наибольшее внимание изучению образования глея уделяется в почвоведении (например, в работах проф. МГУ Ф.Р. Зайдельмана (2010)). Однако явление оглеения не только связано с почвообразованием, но и возникает в качестве вторичного наложенного процесса в толщах горных пород и служит предметом исследования геологов. А.И. Перельман (1959) первым предложил термин "глеевый катагенез" для обозначения оглеения в осадочных толщах.

Оглеение пород или рыхлых отложений является сложным комплексом процессов, преимущественно микробиологической и биохимической природы, возникающих в ходе жизнедеятельности анаэробных микроорганизмов, питающихся органическим веществом и отнимающих необходимый им кислород от оксидных и гидроксидных соединений металлов. Основными результатами оглеения выступают восстановление минеральных и органических веществ с образованием легкоподвижных форм закиси Fe, Mn, Al и других элементов с их перераспределением в матриксе, разрушение алюмосиликатов с образованием глинистых минералов, содержащих двухвалентное железо, и др. (Перельман, 1959; Борисенко, 1971, 1973, 1980; Борисенко, Никитина, 1973).

С момента первых научных исследований меденосности Цилемской площади в красноцветных девонских отложениях описывались разнообразные по морфологии тела с серой, серовато-зеленой, зеленой, голубой окраской, содержащие обломки девонских растений с псевдоморфозами, часто выполненными сульфидами меди и железа. При этом такие тела все наши предшественники считали самостоятельными осадочными образованиями. Проведенные нами исследования показали, что такая точка зрения не отвечает действительности, и начиная с 2008 г. отложения впервые для изучаемого девонского разреза были диагностированы нами как тела, возникшие в результате наложенного процесса – оглеения (Шумилов, Симакова, 2009; Шумилов, 2014).

Целью предлагаемых исследований является определение времени образования зон оглеения при становлении девонской осадочной толщи, главных агентов, ответственных за глеевые процессы, и механизмов их миграции.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Осадочный чехол средне-, верхнедевонских отложений на Цилемской площади Среднего Тимана сложен преимущественно породами пестроцветной формации. Отложения свит представлены песчано-алеврит-глинистыми отложениями трансгрессивно-регрессивных циклов. Каждый цикл завершается развитием пролювиальных конусов выноса, сложенных красноцветными породами, латерально переходящими в зеленоцветные отложения мелководных фаций.

Осадки пролювиальных структур имеют преимущественно глинистый состав с песчаной и алевритовой примесью, лишь в небольших плайевых водоемах, расположенных на периферии конусов выноса, отлагались маломощные (до 1 м) и непротяженные (до нескольких десятков метров) линзы песчаников с мелкой косой разнонаправленной слоистостью. Отложение пород происходило в субаэральных условиях в результате периодических спазматических сходов рыхлого выветрелого материала с возвышенностей в виде гряземутьевых потоков. В периоды между такими сходами породы экспонировались на дневной поверхности, на них развивалась растительность с образованием палеопочв, метеорными водами с поверхности вымывался глинистый материал, а песчанистый оставался, образуя перлювиальный слой. В результате отложения носят хорошо выраженный циклический характер. Мощность отложений каждого цикла колеблется от 0.5 до 2.0 м в зависимости от палеорельефа и удаленности от источника сноса.

Обнаруженные нами зоны оглеения красноцветных пород неразрывно связаны с захороненными фрагментами девонских растений и развиваются исключительно вокруг них. Соответственно, размеры и морфология зон оглеения напрямую зависят от размеров и формы отдельных обломков порождающей их органики и ее скоплений. Таким образом, выделены следующие типы зон оглеения преимущественно по их форме в разрезе.

Точечные (локальные) зоны оглеения образуются вокруг рассеянного растительного детрита — наиболее распространенный тип, встречается во всех разновидностях красноцветных осадков как внутри пластов элементарных циклитов, так и концентрируясь на поверхности их кровли (рис. 1). Форма их самая разнообразная, размеры зон измеряются от миллиметров до сантиметров в поперечнике

Прожилковидные зоны, развивающиеся в виде ветвящихся и извилистых каем в горизонтальной плоскости вдоль небольших погребенных веточек и в субвертикальном направлении вокруг инситных корневых систем (рис. 2). Находки первого варианта довольно редки, приурочены к плоскостям напластования слоистых глинистых пород. Второй вариант распространен гораздо шире и приурочен к зонам развития корневых систем наземных растений в прикровельных частях циклитов в палеопочвенных горизонтах. В объеме и те и другие имеют трубчатую (цилиндрическую) форму, у горизонтально залегающих — уплощенную. Диа-

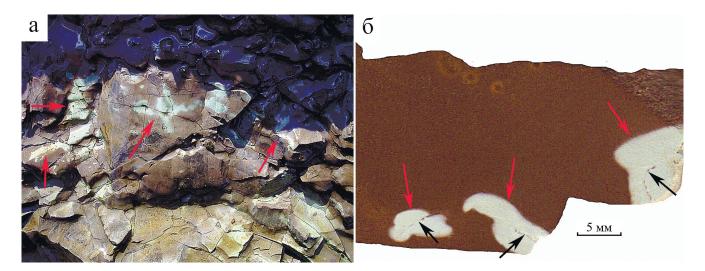


Рис. 1. Точечные зоны оглеения.

а – в естественном выходе породы на дневную поверхность; б – в шлифованном образце.

Fig. 1. Point zones of gleization.

a - in the natural outlet of the rock to the moderntime surface; $\delta - in$ the polished sample.

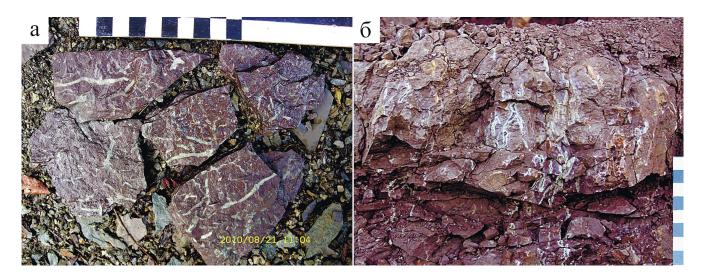


Рис. 2. Прожилковидные каймы оглеения.

а – вокруг мелких веточек на плоскости напластования; б – вдоль инситных корней в вертикальном направлении.

Fig. 2. Veined borders of gleization.

a – around small twigs on the bedding plane; 6 – along the in situ roots in the vertical direction.

метры таких каем не превышают первых миллиметров, протяженность может достигать десятков сантиметров (вдоль корней).

Линзообразные (эллипсовидные) тела оглеенного матрикса возникают вокруг относительно крупных фрагментов стволов и ветвей деревьев. Приурочены к былым дневным поверхностям пролювиальных циклитов, где они накапливались

(рис. 3). В пространстве их форма повторяет морфологию растительного фрагмента, т. е. обычно это изогнутые уплощенные цилиндры с эллипсовидным сечением. Длина таких тел обычно составляет несколько десятков сантиметров, большой диаметр сечения — до 25 см.

В качестве частного случая к ним же относятся линзообразные тела оглеенных исходно красно-

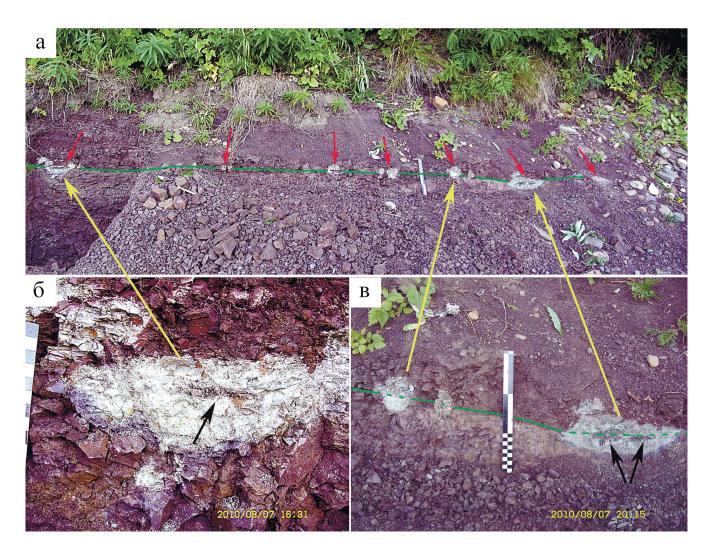


Рис. 3. Линзообразные зоны оглеения.

а – общий вид цепочки зон оглеения, приуроченных к кровле элементарного циклита с палеопочвой; б, в – то же, крупным планом. Стрелками показаны: красными – зоны оглеения, черными – углефицированные фрагменты растений; зеленая линия – граница между циклитами.

Fig. 3. Lens-shaped gley zones.

a – general view of a chain of gley zones associated with the top of an elementary rhythm with a paleosoil; δ , β – the same, a large scale. Arrows show: red – gley zones, black – carbonaceous fragments of plants; green line is the boundary between rhythms.

цветных песчаников с мелкой косой разнонаправленной слоистостью, отложившихся в плайевых водоемах периферии пролювиальных построек. Судя по всему, растительные остатки в условиях относительно высокой динамики осадконакопления измельчались, отлагаясь в кровлях микрослойков. В отдельных случаях органический материал полностью замещался сульфидами меди — возникал наиболее богатый природный тип руды — бурундучные руды. В единичных случаях отмечаются скопления относительно целых, довольно крупных фрагментов растений, в которых также присутствует сульфидная минерализация. Как правило, обогащенные растительным материалом пес-

чаниковые линзы оглеены полностью, т. е. линзообразная форма этих зон оглеения обусловлена формой осадочного тела. Протяженность таких линз достигает 10-12 м при мощности до 20-30 см.

Пластообразные зоны оглеения развиваются по песчанистым слоям, обогащенным мелким угольным детритом, и охватывают подстилающие и перекрывающие породы (рис. 4). Эти слои мощностью до 5 см приурочены к кровлям элементарных циклитов, образовались на былой дневной поверхности при плащевом стоке метеорных вод. Глинистая составляющая осадка выносилась, а песчаная — оставалась на месте, в том числе благодаря фильтрации травянистой растительностью, остат-

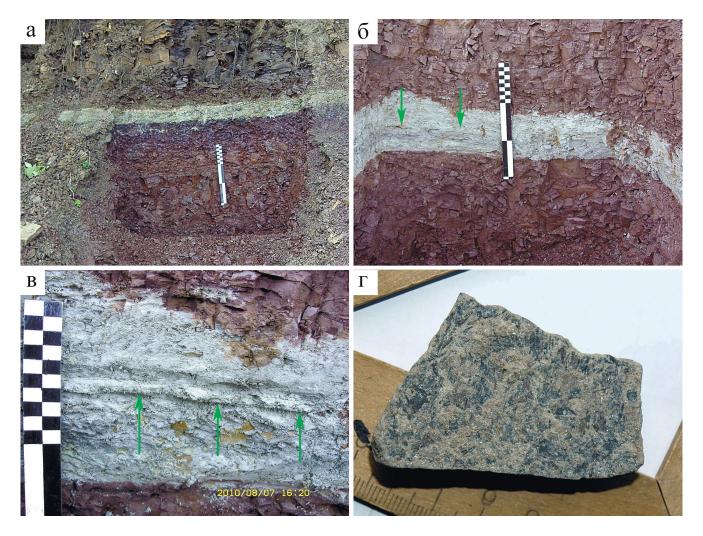


Рис. 4. Пластообразные зоны оглеения.

а — на границе циклитов с палеопочвой (лиловый горизонт) в кровле нижнего; б — на границе двух циклитов без палеопочвы; в — перлювиальный песчаниковый слоек (показан стрелками) с обильным угольным детритом в осевой части пласта оглеения, маркирует кровлю нижнего циклита; г — обильный угольный детрит (черное) на плоскостях напластования в перлювиальном слойке.

Fig. 4. Bed-like zones of gleization.

a – at the border of rhythms with the paleosoil (purple horizon) at the top of the lower; δ – at the border of two rhythms without paleosoil; B – perluvial sandstone layer (shown by arrows) with abundant coal detritus in the axial part of the gley layer marks the roof of the lower rhythms; Γ – abundant coal detritus (black) on the bedding planes in the perluvial layer.

ки которой были захоронены *in situ* или гипавтохтонно. Обилие погребенной органики порождает сплошную (плащеобразную) зону оглеения мощностью до 15 см. При этом процесс осветления развивался как в нижележащий ритм, так и в перекрывающие отложения следующего на одинаковую глубину.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В естественных обнажениях оглеенные породы, выдержанные в гипергенных условиях, обычно окрашены в серые, зеленовато-серые, желтовато-серые *цвета*. Наблюдения в полевых услови-

ях показали, что мощность слоя наиболее выветрелой желтоватой породы обычно не превышает 3 см. Глубже следует зона серой, зеленовато-серой, светло-зеленой окраски, часто распространяющейся на весь объем небольших и средних по размеру зон оглеения. Эти цвета являются наиболее широко распространенными, поэтому они и значатся при описании рудоносных глин в подавляющем большинстве предшествующих работ.

Исходным цветом зон оглеения в глинистых породах, не подверженных гипергенному окислению, выступает серовато-голубой до небесного ярко-голубого (в RGB примерно a9d3fd). Это было обнару-

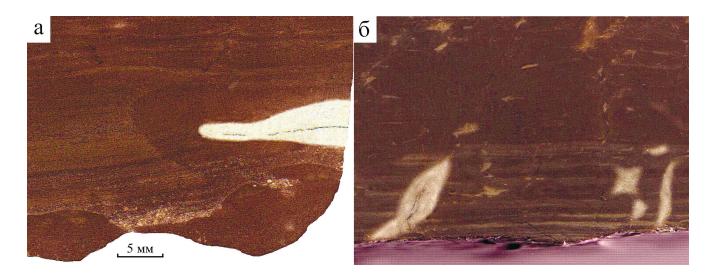


Рис. 5. Границы зон оглеения, ровно секущие слоистые глинистые породы.

Сканограммы шлифованных образцов. Пояснения см. в тексте.

Fig. 5. Boundaries of the gleyed zones, exactly sectioned layered clay rocks.

Scanograms of polished samples. See text for explanations.

жено при прохождении многочисленных расчисток на глубину более 0.3 м либо на меньшую — в свежеобрушенных берегах. Нужно заметить, что этот цвет нестойкий — уже через непродолжительное время образцы ярко-голубой глины сначала сереют, потом появляются зеленые оттенки и, наконец, желтые. Здесь следует указать, что в песчаниках исходных голубых оттенков обнаружено не было. Возможно, это связано с их гораздо большей пористостью и проницаемостью для кислорода, что привело к некоторой окисленности оглеенного материала до серого, желтовато-серого цветов.

Формы зон оглеения как в глинах, так и в песчаниках в целом полностью определяются формами фрагментов захороненной растительности, их продуцирующих, вне зависимости от размера. Они полностью подобны, за исключением мелких деталей и сглаживания угловатых форм, развиваются равномерно во всех направлениях от центра. Особо следует отметить, что неоднородность литологического состава (например, чередование глинистых и песчанистых слойков) не влияет на форму зон оглеения (рис. 5).

Глубина оглеения в глинах и песчаниках значительно различается. В существенно глинистых породах преобразование матрикса происходит на глубину до 8 радиусов растительного фрагмента (рис. 6), соответственно, соотношение объемов органики и зоны оглеения составит в среднем 1:50. Осветление песчаников происходит на расстояние до 3 радиусов условного фрагмента. При этом соотношение объемов включений органики и зон осветления вокруг них постоянно и равняется в среднем 1:15.

Характерной чертой глеевых тел является четкая и резкая *граница* между осветленной и исходной красноцветной породой — смена окраски происходит на интервале ≈ 0.1 мм вне зависимости от гранулометрического состава субстрата (рис. 7).

Внутри зон оглеения не отмечено какой-либо зональности, а в их экзоконтакте во вмещающей породе в большинстве случаев отмечается в той или иной мере выраженности кайма темного лилово-фиолетового цвета, подчеркивающая контрастность осветления (см. рис. 5а). Внешняя граница иногда резкая и ровная, но чаще характеризуется постепенным переходом в матрикс.

Для исследований литохимических и минеральных преобразований глинистых пород при оглеении отбирались пары проб с одних и тех же слоев: исходная красноцветная глина и ее оглеенный аналог. Анализ проводился с помощью микрозондового анализатора по площадям в аншлифах при исследовании небольших зон оглеения (TESCAN VEGA3 с энергодисперсионной приставкой Oxford instruments X-Max, аналитик Е.М. Тропников, ЦКП "Геонаука", г. Сыктывкар), а при изучении крупных – рентгенофлуоресцентным силикатным методом (MESA-500W, аналитик С.Т. Неверов, там же). В итоге было установлено, что чем масштабнее результаты оглеения, тем ярче выражены преобразования (табл. 1).

В общих чертах получены следующие тенденции. Изменения содержания породообразующих элементов при оглеении сводятся к некоторому увеличению содержания алюминия, титана, магния, незначительному снижению содержания калия, со-

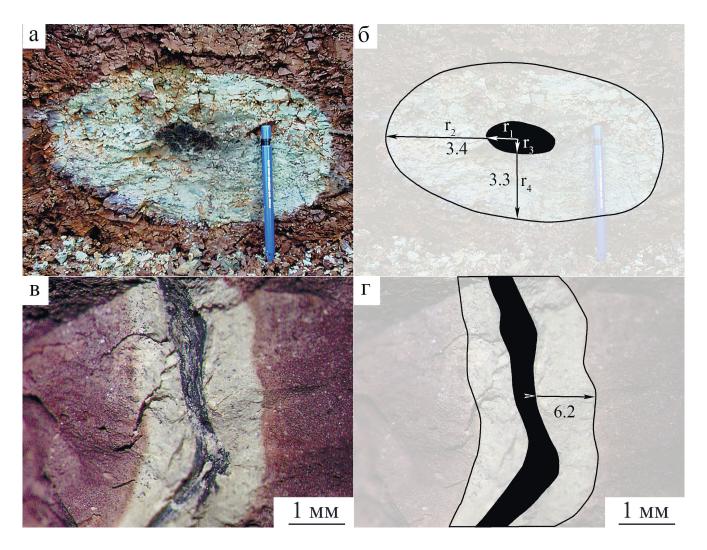


Рис. 6. Размеры зон оглеения в глинистых породах.

а, 6 – вокруг фрагмента древесной ветви с соотношением диаметров 3.3 и 3.4; в, Γ – вокруг субвертикального корня с соотношением диаметров до 6.2.

Fig. 6. Dimensions of gleyed zones in clay rocks.

a, δ – around a fragment of a tree branch with a ratio of diameters 3.3 and 3.4; B, Γ – around the subvertical root with diameter ratio up to 6.2.

держание кремнезема остается почти неизменным. Среди содержаний микроэлементов заметны тенденции к накоплению Y и Yb, выносу Ga, V, Co, Ni.

Наиболее контрастно проявлена миграция железа. В исходных красноцветных породах содержится до 16% Fe₂O₃ и 0.4–0.6% FeO, в оглеенных аналогах содержание оксидного железа сокращается до 1.6–1.9 % при возрастании содержания закисного – до 1.3–1.5%. Таким образом, можно констатировать, что подавляющее количество трехвалентного железа (за исключением конституционного, содержащегося в хлоритах и вулканическом стекле основного состава) при глеевом процессе мобилизуется и выносится за пределы зоны; лишь 5–7% его восстанавливается до закисной формы.

При наличии карбонатной составляющей в породах в результате глеевого процесса происходит резкое возрастание карбонатности оглеенных разностей пород — содержание CO_2 увеличивается до 2.3% при исходном 0.3—0.4%. При этом состав карбонатов по данным микрозондовых исследований изменяется с кальцитового (CaO — до 0.85, MnO — до 0.08, FeO < 0.25, MgO < 0.5) на магнезиально-марганцевый (CaO — до 0.35, MnO — до 0.86, FeO — до 0.39, MgO — до 0.61).

Следует заметить, что зональности в распределении химических элементов внутри зон оглеения не выявлено.

Фазовый состав иловой фракции (<5 мкм) проб был определен при помощи рентгенодифрактоме-

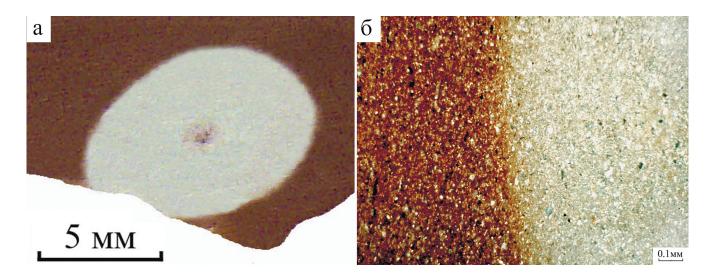


Рис. 7. Граница между исходной коричневой и осветленной породой.

a – сканограмма шлифованного образца; б – шлиф, без анализатора.

Fig. 7. Boundary between the original brown and gleyed rock.

a – scanogram of the polished sample; δ – thin section, without an analyzer.

Таблица 1. Химический состав исходных и оглеенных глинистых пород

Table 1. Chemical composition of initial and gleyed clays

	Содержание, мас. %		
Компонент	Исходная порода	Оглеенная порода зон	
		мелких	крупных
SiO ₂	40.09-49.26 45.10	<u>36.64–53.67</u> 46.95	<u>40.75–47.64</u> 44.56
Al_2O_3	15.23–18.84 16.43	<u>16.25–18.26</u> 17.11	17.85–20.61 19.34
TiO ₂	1.54-2.00 1.79	1.58-2.47 1.99	2.15-3.39 2.70
Fe ₂ O _{3 общ}	7.70-11.40 9.42	3.75-4.69 4.30	3.48–3.97 3.62
CaO	<u>0.67–1.27</u> 0.88	<u>0.79–1.22</u> 0.93	$\frac{0.75 - 0.95}{0.88}$
MgO	2.04-3.40 2.73	2.46-3.20 2.82	$\frac{2.08-3.77}{2.92}$
K ₂ O	1.19–1.70 1.48	1.25-1.68 1.42	1.27–1.40 1.34
Кремневый модуль	<u>0.32-0.43</u> 0.36	<u>0.31–0.42</u> 0.36	$\frac{0.43 - 0.45}{0.43}$

Примечание. В числителе указаны пределы значений по отдельным определениям, в знаменателе — средние значения. Количество анализов: исходная порода — 12; мелкие зоны оглеения — 14; крупные зоны — 8.

Note. The numerator indicates the limits of values for individual determines, in the denominator – average values. Number of analyses: initial rock -12; small gleyed zones -14; large zones -8.

трического анализа ориентированных образцов (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, излучение – CuKα, аналитик Ю.С. Симакова, там же) (Шуми-

лов, Симакова, 2009). Изучались дифрактограммы воздушно-сухих, обработанных глицерином, 1N HCl и прокаленных при T=500°C образцов. В ре-

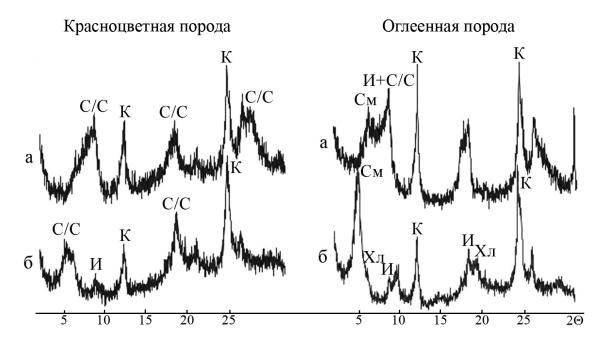


Рис. 8. Пример дифрактограмм фракции <5 мкм из красноцветной глинистой породы и ее оглеенного аналога: воздушно-сухих (а) и обработанных глицерином (б) образцов.

К – каолинит, И – иллит, См – смектит, Хл – хлорит, С/С – смешанослойная фаза (смектит-иллит-хлоритового типа).

Fig. 8. Example of diffractogram of $\leq 5 \mu$ fraction from red-colored clay and its gleyed analogue: air-dry (a) and glycerol-treated (δ) samples.

K – kaolinite, M – illite, C_M – smectite, X_M – chlorite, C/C – mixed layer phase (smectite-illite-chlorite type).

зультате исследования выявлены следующие закономерности (рис. 8).

Фон дифрактограмм образцов красноцветных пород сильно завышен, что обусловлено высоким содержанием оксидов и гидроксидов железа, частично рентгеноаморфных, в ряде образцов отмечаются отчетливые рефлексы гетита. Глинистые минералы отличаются структурной разупорядоченностью, выражающейся в уширении рефлексов и уменьшении их интенсивности. Они представлены деградированными каолинитом, иллитом, гидратированным хлоритом и разбухающей смешанослойной фазой, по-видимому, смектит-иллит-хлоритового типа. Эта фаза в воздушно-сухих образцах характеризуется диффузным рефлексом с $d/n \approx 11.5-12.0$ Å, при насыщении глицерином смещающемся до 16.5 Å, в отличие от фазы смектита, чей рефлекс при обработке глицерином смещается до 18 Å.

Образцы оглеенных пород сложены каолинитом, смектитом, иллитом, гидратированным хлоритом. Слабоупорядоченные смешанослойные фазы иллит-смектитового типа обусловливают повышенный фон между рефлексами 14 и 10 Å. При насыщении препарата глицерином эти фазы разбухают, как и смектит (рефлекс d₀₀₁), до 18 Å, образуя интенсивное отражение. Иллит отмечен в небольшом количестве, его рефлексы несколько уширены.

На дифрактограммах в области рефлексов 060 (полученных от разориентированных препаратов), несмотря на очень слабые и размытые рефлексы, в образцах красноцветных пород присутствует несколько более интенсивное отражение c d/n = 1.49 Å, чем в образцах оглеенных пород. Это значит, что в первом случае содержание диоктаэдрических алюмосиликатов пропорционально большее. Учитывая высокое содержание Feсодержащих фаз в красноцветах, можно предположить, что при восстановлении железа до двухвалентного состояния в области оглеения происходят вхождение этого элемента в октаэдрические позиции структуры 2:1 слоистых силикатов и, следовательно, их триоктаэдризация. В восстановительной обстановке триоктаэдрические смектиты становятся более стабильными, чем смешанослойные фазы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Химизм оглеения в современных почвах и красноцветных породах подробно изучен рядом исследователей (Касаткин, 1947; Непомилуев, Козырев, 1970; Перельман, 1972; Борисенко, 1980; и др.) и в целом сводится к следующему. В постседиментационный период при погружении осадков насы-

щавшие их воды в случае затрудненного кислородного обмена теряли кислород на различные окислительные процессы и становились бескислородными. В результате этого в породах создавались благоприятные условия для развития анаэробных микроорганизмов, которые порождали, в свою очередь, восстановительную (глеевую) среду.

Вокруг разлагающихся органических остатков в результате деятельности таких анаэробов, как молочнокислые, маслянокислые и ацетонобутиловые бактерии (Непомилуев, Козырев, 1970), отнимавших необходимый им кислород у минеральных соединений и продуцировавших большое количество свободной углекислоты, образовывался ореол кислой среды, благоприятной для миграции железа. Помимо выделения масляной (бутановой) и углекислоты при бактериальном разложении органики выделяется водород — сильнейший восстановитель:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + 2CO_2 + 2H_2 + X$$
 кал.

Считается, что подвижная двухвалентная форма железа выносится за пределы зоны оглеения диффузным путем в виде органометаллических комплексов, а при наличии в породах углекислоты — в бикарбонатной форме Fe(HCO₃)₂ (Перельман, 1972).

Однако при рассмотрении исследованных нами объектов возникает ряд вопросов, не освещенных предшественниками.

В первую очередь обращает на себя внимание совпадение форм ореола оглеения и продуцирующей его органики, т. е. одинаковой мощности проработки вмещающей породы во всех направлениях. Это указывает на то, что конечная форма зон оглеения была достигнута в отложениях, испытавших полное уплотнение под воздействием литостатического давления. В противном случае наблюдалось бы значительное искажение форм зон оглеения по вертикали (уплощение) в результате усадки пород, особенно пелитолитов, изменяющих объем в разы (Фролов, 1993). При этом вся седиментационная вода должна быть отжата.

Здесь уместно коротко рассмотреть историю геологического становления девонской толщи на территории Среднего Тимана. Как уже упоминалось, максимальное развитие красноцветные отложения на Цилемской площади получили на завершающем этапе устьчиркинского времени конца среднего девона. После этого наступил продолжительный этап перерыва в осадконакоплении. В этот период произошла тектоническая активизация района, в результате которой некоторые блоки были в значительной мере дислоцированы. Затем длительное время территория экспонировалась на дневной поверхности, в результате чего произошла ее пенепленизация (Шумилов, Тельнова, 2017). Лишь затем наступили следующие трансгрессив-

но-регрессивные циклы, осадки которых погребли рассматриваемые породы. Таким образом, оглеение пород происходило на протяжении длительного времени, измеряемого тысячами или даже сотнями тысяч лет.

Возникает вопрос: могло ли разложение органического материала происходить с участием анаэробных бактерий на протяжении указанного времени? Или биохимические процессы начального этапа сменились физико-химическими? Дело еще в том, что углефицированная органика района также обладает специфическими особенностями: сочетает в себе свойства двух угольных антагонистов — фюзена и гагата (Шумилов, 2015). В результате каких процессов получились такие объекты, непонятно до сих пор. Эти обстоятельства обусловливают проблему выделенных захороненной органикой реагентов, приведших к оглеению вмещающих пород.

Вернемся к форме и характеру границ зон оглеения. Если бы реагенты были в виде жидкости, то она либо стекала вниз под воздействием гравитации, либо поднималась вверх по капиллярам. В том и другом случаях было бы искажение форм зон оглеения в вертикальном направлении. Следует заметить, что красноцветные глинистые породы обладают превосходными консервирующими свойствами. Так, псевдоморфозы джарлеита по растительной органике, находясь даже в русле реки на глубине первых сантиметров, не несут никаких признаков окисления. Это при том, что джарлеит, относясь к высшим сульфидам меди, неустойчив в зоне гипергенеза. Следовательно, рассматриваемые глинистые породы непроницаемы для жидкостей. Если реагенты были бы газообразными, то они поднимались бы вверх, что также приводило бы к увеличению верхних частей зон оглеения. Кроме того, ранее описано, что в случае развития глеевых процессов в слоистых породах не отмечается более интенсивного восстановления по более проницаемым песчанистым слоям и слойкам.

Учитывая перечисленные факты, мы считаем, что основным способом движения реагентов, приведших к оглеению красноцветов, была диффузия молекул, атомов, ионов. Не исключено, что главным агентом оглеения (восстановления) был водород в ионной Н+ (своеобразная протонная эмиссия) или молекулярной форме Н₂. Именно в силу малых размеров для их диффузии не существует преград. С такой точки зрения можно объяснить, почему, казалось бы, в более проницаемых песчаниках зоны оглеения развиты на расстояние, вдвое меньшее от органики, чем в глинистых отложениях. Скорее всего, дело в кристаллической плотности минералов, слагающих породы, – обломки кварца и вулканического стекла менее проницаемы для диффузии, чем минералы глин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования оглеения девонских красноцветных пород были сделаны следующие выводы.

Процесс глееобразования протекал длительное время и завершился на стадии катагенеза отложений после их полного уплотнения, т. е. в течение многих тысяч лет. Окончание преобразований пород, по-видимому, обусловлено полной углефикацией растительной органики и прекращением выделения ею реагентов, отвечающих за процессы оглеения пород.

Основным механизмом перераспределения и миграции химических элементов была диффузия. Главным агентом, ответственным за восстановительные процессы в зонах оглеения, судя по всему, был водород в ионной и молекулярной формах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Борисенко Е.Н. (1971) О поведении химических элементов при катагенезе в верхнепермских красноцветах Приуралья. *Геохимия*, (6), 710-718.
- Борисенко Е.Н. (1973) О перераспределении химических элементов при оглеении в верхнепермских красноцветах Приуралья. *Геохимия ландшафтов и процессы гипергенеза*. (Отв. ред. С.Г. Батулин). М.: Наука, 116-131.
- Борисенко Е.Н. (1980) Геохимия глеевого катагенеза в породах красноцветной формации. М.: Наука, 163 с.
- Борисенко Е.Н., Никитина И.Б. (1973) Миграция и концентрация меди при глеевом катагенезе в породах красноцветной формации. *Очерки геохимии отдельных элементов*. (Отв. ред. К.М. Феодотьев). М.: Наука, 205-224.
- Зайдельман Ф.Р. (2010) Теория образования светлых кислых элювиальных горизонтов почв и ее прикладные аспекты. М.: Красанд, 239 с.
- Касаткин В.Г. (1947) Подвижность железа и кальция и реакция среды при анаэробных процессах в условиях лабораторного опыта. Сб. науч. работ Ивановского сельскохозяйственного ин-та. Иваново, 9-13.
- Непомилуев В.Ф., Козырев М.А. (1970) Глеевый процесс почвообразования и участие в нем микроорганизмов. *Почвоведение*, (10), 56-61.
- Перельман А.И. (1959) Катагенез. *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, (6), 10-19.
- Перельман А.И. (1972) Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М.: Недра, 288 с.
- Фролов В.Т. (1993) Литология. Т. 2. М.: МГУ, 432 с.
- Шумилов И.Х. (2014) Оглеение и палеопочвы в девонских красноцветных отложениях Среднего Тимана. *Литология и полез. ископаемые*, (4), 323-335.
- Шумилов И.Х. (2015) Необычный уголь девона новый тип гагата. *Геология и геофизика*, **56**(10), 1854-1870.

- Шумилов И.Х., Симакова Ю.С. (2009) Локальные диагенетические зоны оглеения. Минералы и минералообразование в природных и техногенных процессах. Уфа: ИГ УНЦ РАН; ДизайнПолиграфСервис, 135-138.
- Шумилов И.Х., Тельнова О.П. (2017) История геологического развития бассейна р. Цильма (Средний Тиман) в девоне. *Литология и полез. ископаемые*, (3), 266-282

REFERENCES

- Borisenko E.N. (1971) On the behavior of chemical elements in catagenesis in Upper Permian reds of the Urals. *Geochimiya*, (6), 710-718. (In Russ.)
- Borisenko E.N. (1973) On the redistribution of chemical elements during gleization in the Upper Permian reds of the Urals. *Landscape geochemistry and hypergenesis processes*. (Ed. by S.G. Batulin). Moscow, Nauka Publ., 116-131. (In Russ.)
- Borisenko E.N. (1980) Geochemistry of gley catagenesis in rocks of red-colored formation. Moscow, Nauka Publ., 163 p. (In Russ.)
- Borisenko E.N., Nikitina I.B. (1973) Migration and concentration of copper during gley catagenesis in rocks of the red-colored formation. *Essays on the geochemistry of individual elements*. (Ed. by K.M. Feodot'ev). Moscow, Nauka Publ., 205-224. (In Russ.)
- Frolov V.T. (1993) Lithology. V. 2. Moscow, MGU, 432 p. (In Russ.)
- Kasatkin V.G. (1947) Iron and calcium mobility and media response in anaerobic processes under laboratory experience. *Collection of scientific works of the Ivanovo Agricultural Institute*. Ivanovo, 9-13. (In Russ.)
- Nepomiluev V.F., Kozyrev M.A. (1970) Gley process of soil formation and participation of microorganisms in it. *Pochvovedenie*, (10), 56-61. (In Russ.)
- Perelman A.I. (1959) Catagenesis. *Izv. AN SSSR. Ser. geol.*, (6), 10-19. (In Russ.)
- Perelman A.I. (1972) Geochemistry of elements in the hypergenesis zone. Moscow, Nedra Publ., 288 p. (In Russ.)
- Shumilov I.Kh. (2014) Gley and palaeosoils in Devonian red-colored sediments of Middle Timan. *Litologiya i Polez. Iskopaemye*, (4), 323-335. (In Russ.)
- Shumilov I.Kh. (2015) The unusual Devonian coal is a new type of get. *Geologiya i Geofizika*, **56**(10), 1854-1870. (In Russ.)
- Shumilov I.Kh., Simakova Y.S. (2009) Local diagenetic zones of gleization. *Minerals and mineral formation in natural and technological processes*. Ufa, IG UNC RAN; DizajnPoligrafServis, 135-138. (In Russ.)
- Shumilov I.Kh., Telnova O.P. (2017) The history of the geological development of the basin of the river Zilma (Middle Timan) in the Devonian. *Litologiya i Polez. Iskopaemye*, (3), 266-282. (In Russ.)
- Zaydelman F.R. (2010) Theory of formation of bright acidic eluvial horizons of soils and its applied aspects. Moscow, Krasand Publ., 248 p. (In Russ.)