

КИСЛАЯ СУЛЬФАТНАЯ ПАЛЕОПОЧВА В ОТЛОЖЕНИЯХ СРЕДНЕГО ДЕВОНА НА ТЕРРИТОРИИ ЦЕНТРАЛЬНОГО ДЕВОНСКОГО ПОЛЯ (ПАВЛОВСКИЙ КАРЬЕР, ВОРОНЕЖСКАЯ ОБЛАСТЬ)

© 2024 г. Т. В. Алексеева^а, * (ORCID: 0000-0002-3880-2573), А. О. Алексеев^а

^аИнститут физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН,
ул. Институтская, 2, Пущино, Московская область, 142290 Россия

*e-mail: alekseeva@issp.serpukhov.su

Поступила в редакцию 03.06.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 17.08.2023 г.

В деталях изучена палеопочва среднего девона (эйфельский ярус), сформированная на риолитовом туфе (Павловский карьер гранитов). Туф залегает в основании осадочного чехла в кровле коры выветривания протерозойского фундамента. Палеопочва латерально выдержана. Ее мощность колеблется от 20 до 150 см в зависимости от рельефа подстилающих пород. Туф содержит многочисленные включения углей, большинство которых частично или полностью замещены пиритом. Большая часть углей принадлежит остаткам нематофитов (*Nematophytales* и *Prototaxites*) — группы организмов с невыясненным таксономическим положением. Угли имеют аллохтонное происхождение. Отсутствие ризолитов и микростроение растительных остатков позволили предположить, что палеопочва сформирована под бескорневой литофитной растительностью. На основании комплекса полученных аналитических характеристик установлено, что палеопочва является аналогом современных кислых сульфатных почв. Почвообразование осуществлялось преимущественно в ходе химического преобразования пород под воздействием продуктов окисления пирита. Палеопочва демонстрирует наличие следующих морфологических признаков почвообразования: иллювиирование глины с формированием кутан и языковатой подошвы, подвижность железа, наличие новообразованных Fe-гипсовых нодулей. В ней формируются каолинит, гипс, гетит, Fe-сульфаты. Для кровли палеопочвы характерны рост содержания Al_2O_3 , Fe_2O_3 , величины отношений Al/Ti, Ba/Sr, K/Rb, индекса латеритизации. Преобразования породы носили очаговый характер, палеопочва не демонстрирует выраженного горизонтного строения профиля.

Ключевые слова: геохимические индексы, гипс, пирит, риолит, нематофиты

DOI: 10.31857/S0032180X24010027, **EDN:** ZLSVNY

ВВЕДЕНИЕ

В геологической истории Земли эпохи накопления отложений всегда чередовались с эпохами их размытия. Как следствие в осадочной летописи зафиксирована очень непродолжительная (не более 10%) часть геологической истории. Основная ее часть скрыта из-за перерывов в осадконакоплении и эрозии [27, 30]. Отрезки времени, в течение которых идет накопление осадка, как правило, несоизмеримо малы по сравнению с длительностью перерывов, часто сопровождающихся коро- и почвообразованием. Являясь маркерами несогласий, эти события крайне важны для стратиграфических построений. Чрезвычайно важна роль палеопочв и как природных архивов. Будучи первостепенными свидетельствами континентальных этапов

развития Земли, их изучение позволяет охарактеризовать древнюю сушу (ландшафты, растительный и животный мир), а также климат. На этапе завершения колонизации суши наземной растительностью (граница ордовика и силура), на смену микробиальным почвам пришли почвы, формирующиеся под наземной растительностью [44]. В девоне распространение получают корнеобитаемые почвы [38]. Зарубежные исследователи современности сошлись во мнении, что древнейшие микробиальные палеопочвы и их абиотичные аналоги появились в архее (3.7 млрд лет). На Земле они описаны на территории Гренландии, Австралии, ЮАР, а также на Марсе [33, 35, 36, 37, 39, 40]. Отечественные почвоведы во главе с Таргульяном [5, 11] образования такого типа относят к инзитным почвоподобным телам — солоидам.

Показано, что некоторые архейские палеопочвы Земли и Марса содержат гипс, барит, кизерит и другие сульфаты. Это касается и Земных палеопочв более поздних геологических эпох [11, 21, 33, 35, 36, 38, 39]. В качестве предшественников сульфатов авторы работ рассматривают сульфиды, а также кислые сульфатные гидротермальные растворы. Образующаяся в ходе реакции окисления сульфидов (абиотичной либо с участием биоты) серная кислота инициировала глубокие химические преобразования породы. Сформировавшиеся при этом палеопочвы могут рассматриваться как аналоги современных кислых сульфатных почв.

В наши дни почвы такого генезиса занимают площадь около 17 млн га территории Земли (1% от площади возделываемых почв) [15]. Источники сульфидов в них могут быть различными (природные и антропогенные), как и причины их вовлечения в зону окисления (разработка содержащих сульфиды пород, мелиоративные работы, засуха и т.д.). Кислые сульфатные почвы широко распространены в зонах разработки сульфидных месторождений, вдоль морских побережий, где источником серы является морская вода; в зонах вулканической активности. Географически они распространены повсеместно и являются аazonальными [7, 18, 22, 29, 45, 46].

Сведения о находках дочетвертичных палеопочв на территории России сравнительно редки, и каждая такая находка представляет несомненный научный интерес [1, 12]. В данной работе представлены результаты изучения палеопочвы эйфельского (средний девон) возраста, обнаруженной в Павловском карьере гранитов (Воронежская область) в основании осадочного чехла на границе с протерозойским гранитным фундаментом. Палеопочва сформирована на вулканической породе — риолитовом туфе.

Изученная в работе территория располагается в юго-восточной части Воронежской антеклизы. Здесь установлены средний и верхний отделы девонской системы [9]. Самые древние осадочные отложения отнесены к мосоловскому горизонту эйфельского яруса, которые здесь с резким несогласием залегают на коре выветривания протерозойского кристаллического фундамента. Известно, что этому событию предшествовал длительный (около 150 млн лет) раннепалеозойский континентальный перерыв, захвативший и ранний девон. В течение его на суше формировались коры выветривания. По мнению Савко [9], до середины ордовика их образование происходило в гумидном климате, позднее, включая низы эйфельского времени преобладали аридные обстановки. Далее — в среднем и позднем девоне климат опять становится более гумидным [2, 10].

Более детальных сведений о раннепалеозойском континентальном перерыве, почвенном покрове

и биоте, до недавнего времени не имелось. В настоящей работе дается уточненная стратиграфия отложений, слагающих нижнюю часть осадочного чехла в Павловском карьере, детали строения четырех профилей палеопочвы эйфельского возраста и информация об уникальной биоте месторождения, дополняющая имеющиеся сведения о флоре живетско-франского времени [13, 6, 4, 19, 28].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Палеопочва эйфельского возраста (средний девон, ~ 400 млн лет) была обнаружена в Павловском гранитном карьере (Воронежская область) в основании осадочного чехла на границе с протерозойским гранитным фундаментом (50.38 N, 40.22 E). Детали строения геологического разреза “Павловский” опубликованы в работе [14]. На рис. 1а изученная палеопочва обозначена слоем 3. Палеопочва латерально выдержана. В период с 2020 по 2022 гг. были описаны 6 профилей палеопочвы в пределах обнажающейся в ходе взрывных работ стенки карьера. Четыре профиля изучены в деталях. Палеопочва сформирована на вулканической породе кислого состава — риолитовом туфе. Порода не содержит морской фауны. Датирование осуществили по цирконам, методом SHRIMP-II (ВСЕГЕИ). Оно показало наличие трех возрастных групп цирконов: 1.0–1.3 млрд лет, 420–560 млн лет и 58–175 млн лет. Таким образом, почвообразующая порода сложена переотложенным разновозрастным вулканогенным материалом. Часть зерен цирконов прошла “омоложение” под влиянием интенсивного привноса радиоактивных элементов из вышележащих вулканических пород. Дополнительно возраст палеопочвы был уточнен методом споро-пыльцевого анализа. По неопубликованным результатам палеопочва имеет позднеэйфельский (мосоловский/черноярский) возраст (определение О. П. Тельновой).

Туф залегает плащеобразно на коре выветривания (**КВ**) протерозойского гранитного фундамента. КВ неравномерно размыта и сохранена фрагментарно. Кровля имеет ярко выраженный рельеф. Последний определяет мощность туфа, которая колеблется от 20 до 150 см. Местами риолитовый туф залегает непосредственно на гранитах (рис. 1h). Здесь верхние 10–15 см гранита преобразованы, имеют вид плотной осветленной корки. Однако, как правило, туф залегает на сапролите, часто содержащем включения валунов гранита. Валунуны имеют разный диаметр, окатанные, с выветрелой внешней коркой и плотным внутренним ядром (рис. 1b, 1d, 1g).

Вне зависимости от мощности вся толща туфа преобразована выветриванием/почвообразованием, морфологически все изученные профили палеопочвы близки. На рис. 1 на примере трех

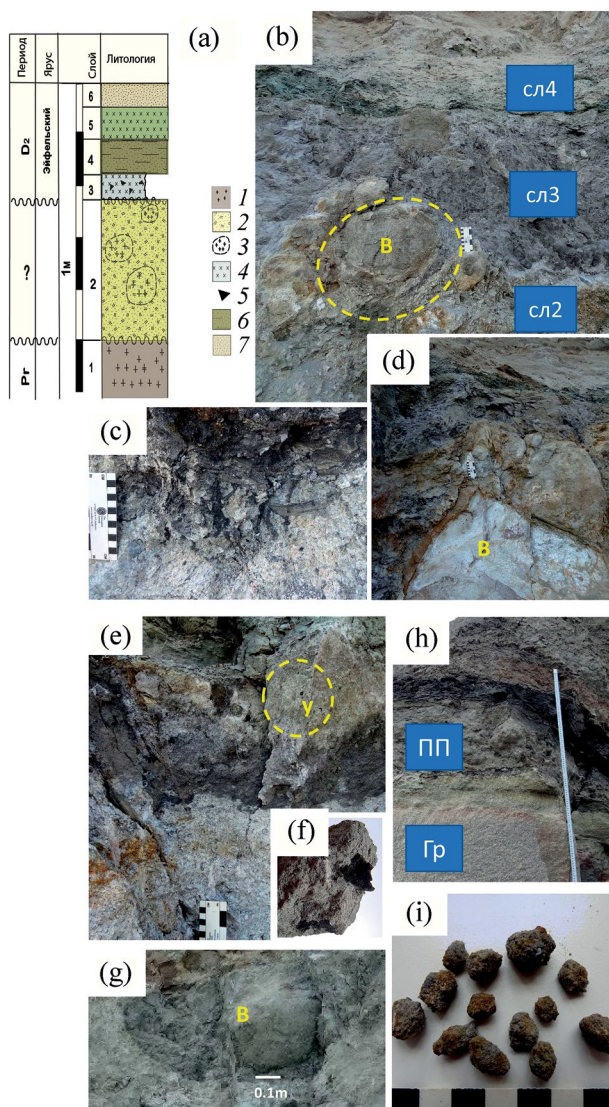


Рис. 1. Изученные профили палеопочвы: а – фрагмент стратиграфической колонки отложений девона, вскрываемых в Павловском карьере; б – профиль палеопочвы PV22-2; с – фрагмент языковатой подошвы профиля PV22-2; d – профиль палеопочвы PV22-2, включение гранитного валуна (в) с развитой оже- лезненной коркой на его поверхности; е – профиль палеопочвы PV20-9, на фото видна языковатая по- дошва профиля палеопочвы и включения углей (у); f – фрагмент (е), включение угля, диаметр 5 мм; g – профиль палеопочвы PV20-9, включение гранитного валуна (в) с развитой областью выветривания; h – профиль палеопочвы PV21-4; i – железисто-гипсо- вые нодулы в профиле палеопочвы PV21-4 (слой 3/1). Легенда к колонке: 1 – протерозойский гранитный фундамент, 2 – кора выветривания фундамента, 3 – включения гранитных валунов, 4 – палеопочва на риолитовом туфе, 5 – включения угля, 6 – морские глины, 7 – вулканогенно-осадочная порода. Обозна- чения: KB – кора выветривания протерозойских гра- нитов; Gr – гранит; в – включения гранитных валу- нов; у – включения угля; ПП – профиль палеопочвы; Сл4 – перекрывающая ПП зеленая глина слоя 4.

профилей даны ее характерные особенности. Ма- териал представляет собой сцементированную твердую массивную брекчию. Трещинная сеть отсутствует. Основная масса (цемент) опесчане- на. Включения кластогенного материала имеют неправильную форму. Как правило сильновы- ветрелые, их поверхность оже- лезнена и покры- та глинистыми рубашками (кутанами). Материал неоднородно окрашен. При преобладании серого цвета (Gley1 6/N) присутствуют зоны светло-се- рого цвета (Gley1 7/N) и охры – темного желто- вато-коричневого оттенка (10YR 4/6). Послед- ний обусловлен наличием Fe-конкреций – плот- ных округлых образований с диаметром до 10 мм. Максимальная концентрация конкреций отмечена в средней и нижней частях профиля, залегающего на плотных гранитах (PV21-4) (рис. 1h). Для про- филя PV22-6 характерно оже- лезнение материала подошвы (не показано).

Характерной особенностью изученной палео- почвы являются многочисленные включения углей. Угли преимущественно мелкие (1–2 мм), но встре- чаются и более крупные – до 5 мм и более. В целом угли равномерно распределены по глубине, диф- ференции по размеру с глубиной нет. Присутствие углей определяет темно-серый цвет материнского туфа. В верхней части профиля палеопочвы PV22-2 обнаружены растительные макроостатки, о кото- рых речь пойдет ниже. Все органические остат- ки в разной степени пиритизированы. Характер их распределения по профилям свидетельствует в пользу аллохтонной природы. Ризолиты ни в од- ном из профилей не обнаружены. Органогенный горизонт не выявлен. Растительность, по-видимо- му, была представлена почвопокровными разно- стями. Крова палеопочвы, скорее всего, эроди- рована. Подошва палеопочвы языковатая (рис. 1с, 1е). Мелкие (первые см) языки внедряются в под- стилающий ее сапролит. Признаков дифферен- ции профиля не выявлено. Исключением являет- ся палеопочва, залегающая на плотных гранитах (PV21-4), которая, начиная с середины профиля и далее до подошвы, содержит многочисленные оже- лезненные нодулы. Верхняя граница туфа го- ризонтальна. Ее перекрывают горизонтально за- легающие зеленовато-серые (Gley1 5/1 5G_/1) глины морского генезиса.

Проведенные лабораторные исследования включали получение таких базовых характери- стик палеопочв, подстилающих и перекрываю- щих отложений, как гранулометрический состав (метод пипетки) и содержание $S_{орг}$, $S_{общ}$ (Vario EL Cube CHNS Elemental Analyzer, Германия). Ми- неральный состав валовых образцов и илестой фракции (<2 мкм) перечисленных выше объектов изучен методом рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-3, SuK_{α} -излучение, шаг сканирования 0.1° , время сканирования 10 с). Илестую фракцию

для исследований выделяли методом отмучивания. Элементный состав образцов изучали рентген-флуоресцентным методом (Bruker Jaguar, Германия). Магнитную восприимчивость определяли на приборе KLY-2 Каррабридж (Чехословакия). Структурное состояние железа в нодулях и корках выветривания исследовали методом мессбауэровской спектроскопии (MS-1104 Em-спектрометр, источник $60 \text{ mCi}^{57}\text{Co}$ в матрице Cr, Россия). Спектры получали при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Субмикроскопическое исследование морфологии минеральных зерен и новообразований, а также строение растительных остатков проводили методом сканирующей электронной микроскопии с микрозондом (SEM-EDX Tescan Vega 3, Чехия).

Для описания почвенных процессов и оценки степени преобразованности материала под воздействием выветривания и почвообразования использовали отношения химических элементов (геохимические индексы): Ti/Zr (постоянство или смена источника материала), Al/Ti (оглинивание), K/Rb и Ba/Sr (выщелачивание), а также CIA (химический индекс преобразованности), MIA (мафический — ферро-магнезиальный индекс преобразованности), IOL (индекс латеритизации) [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Аналитические характеристики палеопочвы, подстилающих и перекрывающих отложений. За малым исключением, вся толща риолитового туфа выглядит однородной, в равной степени преобразованной, с равномерно распределенными по глубине углистыми частицами. Палеопочва имеет легкий гранулометрический состав: среднее содержание песка составляет 64%, пыли — 21%, глины — 15% (табл. 1). К кровлям всех палеопочв наблюдается незначительное утяжеление гранулометрического состава: прирост в содержании глины составляет от 3 до 7%. Содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ поддается определению и составляет от 0.1 до 0.5%. Оно несколько выше по сравнению с сапролитом, но ниже, чем в перекрывающей палеопочву глине.

Риолитовый туф крайне слабомагнитный. Для сравнения, величина магнитной восприимчивости гранита в 600 раз превышает величину магнитной восприимчивости материала палеопочвы. Однако в качестве тенденции можно назвать некоторый прирост величины этого параметра в кровле по сравнению с подошвой палеопочвы.

Химический состав палеопочвы, подстилающих и перекрывающих отложений (рентгенофазовый анализ) приведен в табл. 2. Вулканическая природа материала, на которой сформирована изученная палеопочва, определяет некоторые характерные черты химического состава, отличные от состава подстилающих и перекрывающих палеопочву

отложений. Это, прежде всего, касается повышенного содержания Zr. Как следствие, палеопочва в комплексе изученных отложений резко выделяется по величине отношения Ti/Zr, используемого для оценки однородности/неоднородности слагающих профиль отложений. Для вулканита эта величина колеблется в пределах 1.7–8.8 (средняя 5.9), в то время как для KB гранитов — 11–23 (средняя 16), а для морских глин — 13–41 (средняя 20). Риолит — это кислая вулканическая порода, эффузивный аналог гранита. Особенностью ее химического состава является высокое содержание кремнезема. В изученных образцах из нижних частей палеопочвы содержание SiO_2 в среднем составляет 73.5% (максимально — 78%), что выше концентраций SiO_2 в граните, KB гранитов и морских глинах. Еще одна отличительная черта химического состава палеопочвы — это высокая концентрация серы, достигающая в отдельных образцах 3% и более (среднее значение — 2%).

Изучение распределения химических элементов по глубине почвенного профиля показало, что в верхних его частях имеет место снижение концентрации SiO_2 . На этом фоне отмечен рост концентрации Al_2O_3 , что отражает отмеченное выше оглинивание и образование каолинита. Fe_2O_3 подвижно, но поведение его не однозначно. Морфологически подвижность проявляется, например, в формировании горизонта Fe-содержащих нодулей (разрез PV21-4) и в ожелезнении подошвы палеопочвы, наиболее ярко проявленном для профиля PV22-6. Источниками K_2O в риолите является микроклин. Выявленная неоднозначность профильного распределения K_2O на наш взгляд обусловлена локальностью процессов выветривания этого в целом устойчивого минерала.

Помимо поведения элементов в профиле палеопочвы были изучены геохимические индексы выветривания. В табл. 2 приведены значения индексов, которые демонстрируют наличие тенденций в профильном распределении химических элементов: K/Rb, Ba/Sr, индекс латеритизации — IOL, рассчитываемый по формуле:

$$\text{IOL} = [(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)] \times 100.$$

Рост величин этих показателей от подошвы к кровле палеопочвы указывает на интенсификацию процессов выветривания в кровле. Поведение некоторых других, часто используемых при описании почвенных процессов индексов (CIA MIA), не демонстрирует каких-либо явных тенденций (данные не приводятся).

Минеральный состав палеопочвы, подстилающих и перекрывающих отложений (рентгеновская дифрактометрия, SEM). Минеральный состав этих частей разреза заметно различается. В минеральном

Таблица 1. Базовые характеристики палеопочвы (слой 3), подстилающих и перекрывающих отложений

Разрез, слой	Мощность, см	Гранулометрический состав, %			МВ** ×10 ⁻⁸ SI	C _{орг} , %	S _{общ} , %
		песок	пыль	глина			
PV20-9							
4	70	19	18	63	18.6	0.71	0.20
3/2	15	52	28	21	3.3	0.36	4.77
3/1	15	59	25	17	1.8	0.32	3.67
2/2	20	36	51	13	1.1	0.10	3.58
2/1	20	47	45	9	2.5	0.32	0.64
КВ*	—	37	54	9	4.3	0.24	0.59
Корка валуна	—	24	50	26	29.89	0.09	1.41
PV21-4							
4	5	39	36	25	15.4	1.87	3.67
3/2	10	72	11	17	1.7	0.33	1.62
3/1	40	84	4	12	0.7	0.14	1.17
Корка валуна	8	55	35	10	1.1	Не опр.	
Корка валуна	9	58	33	9	33.8	»	
Гранит	—	Не опр.			605.9	»	
PV22-2							
3/3	75	58	25	17	2.42	0.44	2.24
3/2	25	56	30	14	2.55	0.45	4.47
3/1	20	69	16	14	0.85	0.24	1.64
2 (КВ)	—	54	30	16	0.74	0.03	1.45
Корка валуна	—	Не опр.			14.83	0.04	1.43
PV22-6							
4/2	10	67	15	18	1.82	0.25	1.22
4/1	10	60	20	20	1.82	0.27	1.11
3/3	50	62	21	17	1.19	0.30	1.28
3/2	50	65	20	15	1.15	0.35	2.82
3/1	60	68	21	10	1.10	0.49	1.61
КВ	—	56	20	12	1.96	0.08	1.50

*КВ — кора выветривания гранита.

**МВ — магнитная восприимчивость.

составе палеопочвы абсолютно преобладает кварц. Дополнительно в образцах из всех изученных профилей палеопочв в заметных количествах содержатся каолинит и пирит. Практически все образцы содержат гипс (рис. 2а). Как правило, содержание гипса заметнее в более глубоких частях профилей. В составе подстилающих палеопочву отложений, представляющих собой кору выветривания гранитов, абсолютно преобладает каолинит, дополнительно содержатся кварц, К-полево шпат, в некоторых пробах диагностируется иллит. Перекрывающие палеопочву морские глины имеют иллит-каолинитовый состав, содержание кварца

и К-полевого шпата незначительное, дополнительно содержится сидерит. Ни подстилающие, ни перекрывающие палеопочву породы не содержат ни пирита, ни гипса.

Илистая фракция всех изученных отложений имеет идентичный каолинитовый мономинеральный состав (рис. 2б). Все образцы содержат незначительную примесь кварца. Ранее было показано, что каолинитовый состав глины — отличительная черта состава коры выветривания и более поздних палеопочв девона (живетско-франский интервал) на территории Воронежской антеклизы [13].

Таблица 2. Элементный состав (%) и некоторые геохимические индексы палеопочвы (слой 3) подстилающих и перекрывающих пород (данные XRF)

Разрез, слой	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	K ₂ O	MgO	S	Zr	Ba	Sr	Ti/Zr	Al/Ti	K/Rb	Ba/Sr	LOI, %
PV20-9																
4	52.14	17.43	7.40	1.61	2.21	4.07	1.03	0.16	0.0234	0.078	0.0177	41.3	4.78	118.09	4.41	32.3
3/2	62.78	14.29	6.36	0.44	0.22	0.61	0.18	4.11	0.0388	0.0126	0.0027	6.8	14.33	66.60	4.67	24.8
3/1	67.15	13.64	4.54	0.51	0.25	0.35	0.11	3.17	0.0487	0.0075	0.0031	6.3	11.80	46.84	2.42	21.3
2/2	46.79	25.14	6.00	1.04	0.25	0.04	0.18	3.09	0.0297	0.0307	0.0157	21.0	10.66	6.64	1.96	40.0
2/1	51.72	23.11	2.74	0.86	0.24	0.04	0.16	0.36	0.0257	0.0259	0.0146	20.1	11.86	9.76	1.77	33.3
КВ	48.50	23.47	2.77	1.28	0.60	0.40	0.37	0.61	0.0332	0.0799	0.0317	23.1	8.09	79.03	2.52	35.1
Корка валуна	53.58	12.61	12.05	0.54	0.45	5.58	2.46	0.71	0.0172	0.2045	0.0172	18.8	10.30	142.9	11.89	31.5
PV21-4																
4	43.25	18.26	16.07	0.75	0.78	1.69	1.09	2.82	0.0305	0.0573	0.0058	14.8	10.74	103.11	9.88	44.3
3/2	76.11	7.71	2.34	0.26	0.43	1.08	0.12	1.58	0.0629	0.5389	0.0062	2.5	13.08	101.84	86.92	11.7
3/1	78.10	4.84	1.27	0.20	0.42	0.86	0.01	0.96	0.0704	0.0284	0.0028	1.7	10.68	91.49	10.14	7.3
2/2	59.48	18.55	1.81	0.36	0.22	3.03	0.16	1.01	0.0202	0.0474	0.0115	10.7	22.73	182.19	4.12	25.5
2/1	61.74	13.89	3.79	0.44	0.28	6.23	0.75	1.62	0.0198	0.2064	0.0233	13.3	13.93	141.25	8.85	22.3
Гранит	69.57	12.70	1.78	0.27	1.44	3.98	0.36	0.07	0.0167	0.1794	0.0631	9.7	20.75	87.37	2.84	17.2
PV22-2																
3/3	64.63	13.41	3.01	0.64	0.35	0.97	0.12	1.81	0.0599	0.0197	0.0065	6.4	9.24	105.91	3.03	24.28
3/2	63.62	10.96	4.84	0.37	1.17	2.37	0.13	3.39	0.0252	0.0639	0.0103	8.8	13.07	156.08	6.20	23.08
3/1	75.29	8.09	1.85	0.29	0.27	2.09	0.03	1.19	0.0261	0.0542	0.0103	6.7	12.31	142.15	5.26	12.89
КВ	57.33	16.08	2.1	0.31	0.17	4.19	0.12	1.07	0.017	0.059	0.0119	10.9	22.88	172.12	4.96	30.59
Корка валуна	53.62	13.55	5.73	0.94	0.88	4.76	1.56	1.37	0.0258	0.0856	0.0113	21.86	6.36	123.43	7.58	26.45
PV22-6																
4/2	67.97	12.05	2.01	0.55	1.14	1.02	0.11	1.27	0.0274	0.0266	0.0061	12	9.67	117.55	4.36	20.09
4/1	64.37	15.45	1.77	0.66	0.28	1.01	0.12	1.06	0.0314	0.0224	0.0063	12.6	10.33	107.45	3.56	26.04
3/3	71.61	10.91	1.96	0.44	0.19	1.3	0.05	1.24	0.038	0.0374	0.0075	6.9	10.94	114.76	4.99	17.49
3/2	70.79	10.95	3.2	0.52	0.22	0.83	0.08	2.06	0.0533	0.0165	0.0054	5.9	9.29	90.62	3.06	19.12
3/1	73.69	8.89	2.7	0.57	0.8	1.05	0.06	1.60	0.0479	0.0212	0.0076	7.1	6.88	111.7	2.79	15.17
КВ	57.79	16.6	2.65	0.62	0.19	2.51	0.23	1.12	0.0261	0.0460	0.0173	14.3	11.81	119.7	2.66	31.85

*КВ – кора выветривания.

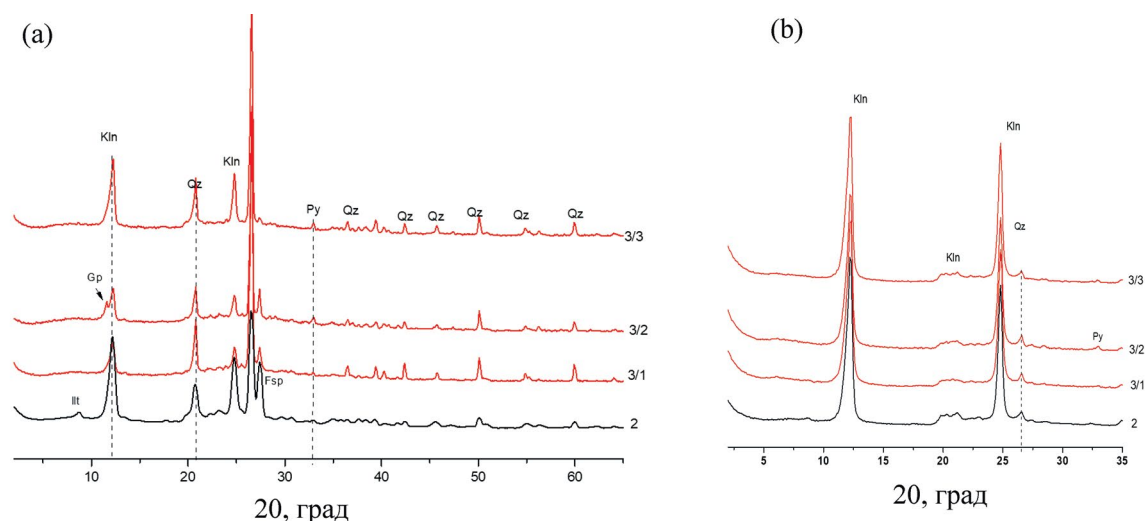


Рис. 2. Минеральный состав палеопочвы (профиль PV22-2 слои 3/1–3/3; и материал коры выветривания – слой 2, см. табл. 1): а – валовые образцы; б – фракция <2 мкм, образцы насыщены Mg^{2+} , воздушно-сухие (данные рентгеновской дифрактометрии). Обозначения: Ill – иллит, Kln – каолинит, Qz – кварц, Fsp – полевошпат, Gp – гипс, Py – пирит.

На рис. 3 представлены результаты изучения микростроения палеопочв. Они свидетельствуют об имевших место процессах химического выветривания с одной стороны и неосинтеза – с другой. Поверхность зерен первичных минералов – кварца и К-полевого шпата несет черты растворения с формированием морфологических признаков, характерных для химически агрессивных обстановок (рис. 3а, 3б). Каолинитизация, показанная выше рентгенографически, подтверждается микроскопическим методом. Выявлен ряд морфологических разновидностей каолинита, отличающихся по степени кристаллизации: хорошо окристаллизованный, вермикулярный каолинит (рис. 3с), мелкошашчатый и скрытокристаллический, в виде алюмосиликатной корки/пленки с каолинитовой стехиометрией химического состава (рис. 3г, 3и). В образцах палеопочвы выявлены также оксиды железа в виде достаточно крупных кристаллов (рис. 3д). Широко представлен гипс (рис. 3е). Важнейшим минеральным компонентом, определяющим тип почвообразования, является пирит. Он представлен разными морфологическими разновидностями, которые соответствуют различным генерациям. Первичный пирит представлен крупными монокристаллами, замещающими углефицированные органические остатки (рис. 3ф). Вторичный пирит представлен конкрециями разного размера и морфологии, в том числе фромбоидальным, а также отдельными микрокристаллами размером до 1 мкм (рис. 3г–3и), они могут представлять собой минерализованные колонии микроорганизмов. Фромбоидальная форма пирита по мнению авторов может иметь как абиогенную [20], так и биогенную природу [3]. Биота

помимо углефицированных остатков, о которых речь пойдет ниже, дополнительно представлена криптоспорами типа *Tetraplanisporites*. Они объединены в тетрады. Тетрады имеют четырехлучевую структуру с коротким пятым центральным поперечным лучом (рис. 3ж). Скульптура поверхности криптоспор сильношпиговатая (игльчатая). Подобные споры известны начиная с ордовика [41]. По морфологии они близки спорам, выделенным из спорангиев силурийского зофита *Tichavekia grandis* (Чешская Республика) [17].

Минеральный состав Fe-конкреций (рентгеновская дифрактометрия, мессбауэровская спектроскопия). В профиле палеопочвы, залегающей на граните (PV21-4), формируется горизонт, содержащий Fe-конкреции. Данные рентгеновской дифрактометрии показали, что конкреции обогащены гипсом и дополнительно содержат ярозит – $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$. В составе конкреций присутствуют кварц и незначительно – каолинит (рис. 4). Дополнительное изучение минерального состава конкреций методом мессбауэровской спектроскопии в двух режимах: при комнатной температуре и температуре жидкого азота ($T = 80$ K) показало, что основная часть Fe входит в состав пирита (~46%), следующими по значимости фазами являются К-содержащие сульфаты железа с разной степенью окисленности железа: вольтаит $K_2(Fe^{2+})_5(Fe^{3+})_4(SO_4)_{12} \times 18H_2O$ и ярозит (30 и 16% соответственно), а также гетит (8%) (спектры не приводятся).

Состав корок выветривания на гранитных валунах (рентгеновская дифрактометрия, мессбауэровская спектроскопия, сканирующая электронная

микроскопия). Сапролит в основании изученной палеопочвы местами включает гранитные валуны — продукты сфероидного выветривания гранитов. Плотное внутренне ядро валунов окружено коркой. В работе приводятся результаты изучения корок выветривания на поверхности валунов в расположении двух профилей палеопочв.

Корка выветривания на валуне из профиля PV20-9 (рис. 1g) имеет толщину до 6 см. Ее характеризует высокая прочность и твердость, она с трудом откалывается от поверхности валуна. Цвет корки темно-серый, что контрастирует с цветом вмещающего сапролита. Материал имеет минеральный состав близкий составу гранита Павловского месторождения: кварц, микроклин, биотит и каолинит (рис. S1, S2). В химическом составе корки обращают на себя внимание высокие концентрации Fe_2O_3 —12% и MgO — 2.5%, что в разы превышает концентрации этих элементов в граните и материале КВ гранита (табл. 2).

Корка выветривания на валуне из профиля PV22-2 (рис. 1d) слоистая, мягкая, опесчаненная, ее максимальная толщина составляет 4 см. В корке, включая внешнюю поверхность, имеются включения крупных кристаллов розового микроклина. На поверхности корки и по множественным трещинам в теле валуна развито ожелезнение. Граница между сапролитом и коркой резкая. В минеральном составе материала, слагающего корку, заметно сокращаются доли микроклина и биотита, на этом фоне имеет место обогащение кварцем. При этом не отмечается заметного роста содержания каолинита, но в качестве новообразованных фаз отмечены смектит и гипс. Смектит представлен высокозарядной К-разностью. На дифрактограмме исходного образца он диагностируется по серии рефлексов: 12.10, 5.15, 4.53, 3.10 Å (рис. S1-1). После насыщения образца этиленгликолем рефлекс 12.10 Å смещается к 13.00 Å, дополнительно появляется рефлекс (002) при 9.21 Å. После прокаливании образца при 550°C в течение двух часов рефлекс (001) смектита смещается к 10.16 Å (рисунки не приводятся). В химическом составе корки (данные XRF) обращают на себя внимание высокие концентрации Fe_2O_3 — 5.7% и MgO — 1.6%. Таким образом, минеральный и химический составы корки выветривания заметно отличаются как от состава “материнского” гранита, так и от вмещающего валуны сапролита.

Мессбауэровские спектры образцов корок выветривания, полученные как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота (80 K), представляют собой серию дублетов (рис. S2). По данным мессбауэровской спектроскопии содержание валового железа в корке выветривания из профиля PV20-9 составляет 2.16 отн. ед, что в 2 раза превышает его содержание в образце из профиля PV22-2 (1.34 отн. ед). Полученные данные согласуются с результатами рентген-флуоресцентного

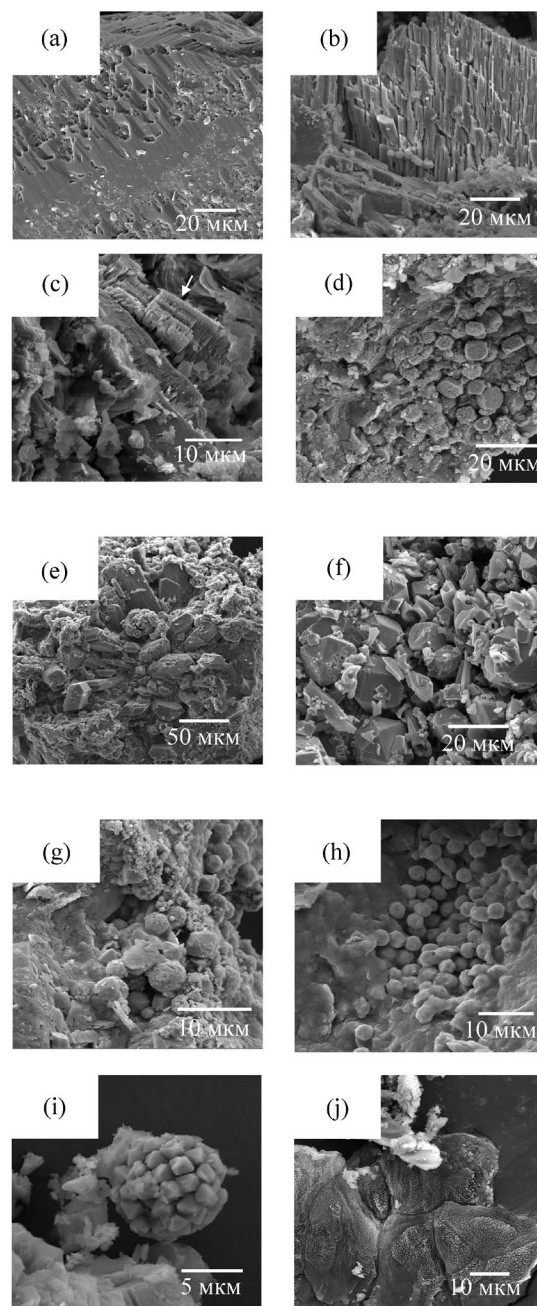


Рис. 3. Минеральные преобразования в профиле палеопочвы по данным РЭМ (сводные данные): а — растворение зерна кварца с формированием так называемых “ямок травления” на его поверхности; б — выветривание зерна К-полевого шпата по плоскостям спайности; в — поликристалл аутигенного, так называемого “вермикулярного” каолинита (показано стрелкой); д — кристаллы Fe — оксида со следами растворения; е — гипсовая “роза”; ф — пиритизация углистого вещества; г — разные морфологические разновидности пирита — монокристаллы, фромбоидальный пирит, микрокристаллы, а также глинистые пленки каолинитового состава; h — микрокристаллы пирита, утопающие в каолининовой пленке; и — фромбоидальный пирит; j — *Tetraplanisporites*.

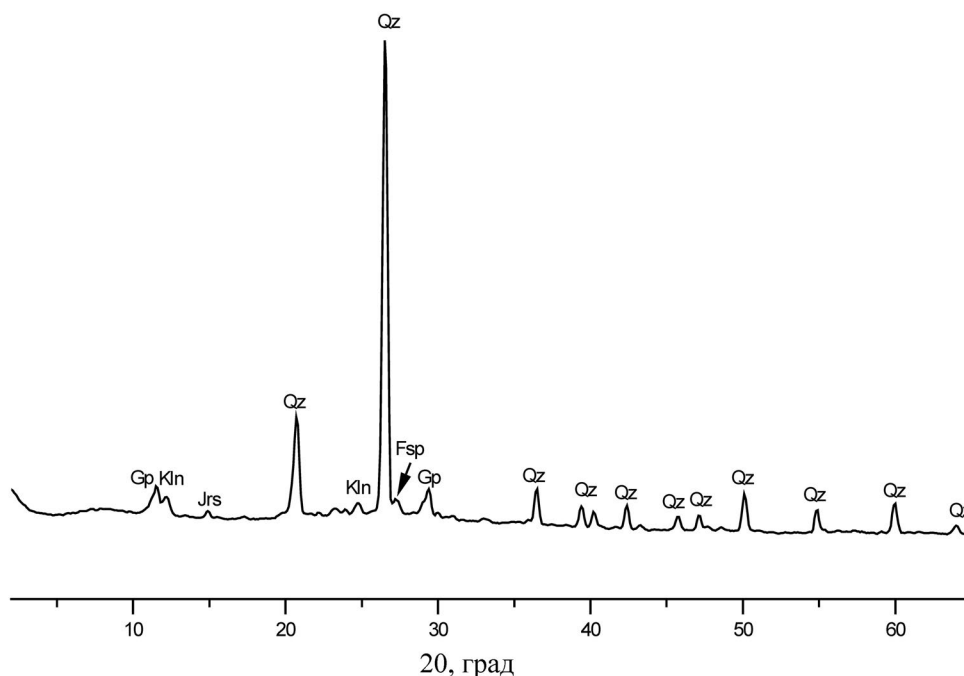


Рис. 4. Минеральный состав Fe-гипсовых нодулей (слой 3/1, профиль PV21-4 (данные рентгеновской дифрактометрии). Обозначения: Kln — каолинит, Qz — кварц, Fsp — полево шпат, Gp — гипс, Jrs — ярозит.

анализа. Выбор моделей для обработки спектров базировался на результатах рентгеновской дифрактометрии, химического анализа (XRF) и микрозондового анализа (SEM-EDX).

При выборе модели спектры были разложены на четыре дублета Fe^{3+} и два дублета Fe^{2+} (рис. S2). Дублет Fe^{3+} (4) с величинами изомерного сдвига ~ 0.4 мм/с (RT) и 0.5 мм/с (80 K) и квадрупольным расщеплением (QS) ~ 1.2 и 1.3 мм/с соответственно, по своим параметрам соответствует ионам Fe^{3+} в структуре ярозита. Судя по парциальной площади данного спектрального компонента, на ярозит приходится 8.5% железа в корке выветривания из профиля PV20-9 (рис. S2-b) и до 41% в корке выветривания из профиля PV22-2 (рис. S2a). Дублеты Fe^{3+} (1), Fe^{3+} (2) и Fe^{2+} имеют значения изомерного сдвига, типичные для октаэдрических позиций ионов в слоистых силикатах. При близких значениях изомерного сдвига, значения QS дублетов Fe^{3+} (1) и Fe^{3+} (2) различаются примерно вдвое, что характерно для позиций ионов Fe^{3+} в *цис*- и *транс*-октаэдрах структур слоистых силикатов (биотита) соответственно. Ионы Fe^{2+} , характеризующиеся большей величиной QS, отнесены также к позициям в *цис*- и *транс*-октаэдрах структур слоистых силикатов.

В образце из профиля PV20-9 (рис. S2b) наблюдается существенная доля Fe^{2+} в *цис*-октаэдрической позиции в структуре биотита ($\sim 65\%$ от общего содержания железа). В образце из профиля PV22-2

(рис. S2a) содержание железа в этой структурной позиции существенно ниже ($\sim 11\%$). Полученные результаты свидетельствуют о существенном сокращении здесь доли биотита, возрастании доли железа ярозита (41%), а также увеличении доли дублета Fe^{3+} , который отнесен к позициям в структуре супердисперсных гидрооксидов ($\sim 14\%$). Параметры идентифицированных минеральных фаз отвечают литературным данным [31, 32].

Изучение материала корок методом сканирующей электронной микроскопии выявило комплекс преобразований гранита. Имеет место растворение первичных минералов — кварца и полевых шпатов (рис. S3a, S3b). Ярко выражено аутигенное минералообразование: формирование вермикулярного каолинита (рис. S3c), K-полевого шпата, в том числе микрокристаллических зерен (< 1 мкм) (рис. S3d, S3e), оксида Ti (рис. S3f), железосиликатных корок сложного состава. Оксид титана представлен пластинками анатаза и содержит незначительную (2%) примесь Fe. Факт формирования аутигенного анатаза в осадочных породах и почвах отмечают Фитцпатрик с соавт. [24]. В работе [2] методом рентгеновской дифракции показано присутствие тонкодисперсного анатаза в палеопочвах верхнего девона, сформированных на вулканогенно-осадочных породах Павловского карьера (Воронежская область). Аутигенный анатаз является продуктом выветривания ильменита, перовскита, других Fe+Ti-содержащих минералов.

Первичный и аутигенный полевые шпаты имеют идентичный элементный состав: Si 17–20%, K – 7%, Al – 6% (данные EDX). Обильно присутствует гипс в виде отдельных таблитчатых кристаллов, либо формирует характерные для него “розы” (рис. S3g). Обнаружены сложные, содержащие железо и серу соединения состава: Fe 21–23%, S 6–11%, Si 2–7%, Al 4–5%, K – 3% (данные EDX). Последние кристаллизуются в виде характерных округлых поликристаллических сростков (рис. S3h). Обнаружены биогенные структуры: отпечатки округлой формы диаметром ~30 мкм, предположительно отнесенные к цистам прازیнофит (род *Tasmanites*) [8], а также комплекс спор (рис. S3i, S3j). Часть из них принадлежит раннепалеозойским криптоспорам типа *Tetraplanisporites* [41].

Морфология углистых включений. Почвообразующая порода (риолитовый туф) содержит многочисленные включения углефицированных органических остатков. Их микростроение было изучено методом сканирующей электронной микроскопии. Основные результаты представлены на рис. 5. Подавляющая доля углей имеет трубчатое строение. Все разнообразие углей с трубчатым строением тканей было объединено в две группы. Ткани первого типа массивные, состоят из толстостенных трубок с внешним диаметром около 10 мкм и внутренним диаметром 2–4 мкм. Трубки тесно прилегают друг к другу и хаотично ориентированы (рис. 5a, 5b). Ткани второго типа состоят из трубок как минимум двух видов. Основная масса рыхлая, представлена тонкими (с диаметром около 5 мкм) тонкостенными трубочками, ориентированными беспорядочно. В этой массе встречаются редкие толстостенные вертикально ориентированные трубки с диаметром до 40 мкм (скелетные). Внутренняя поверхность этих трубок не орнаментированная, гладкая (рис. 5c, 5d).

Помимо углей с трубчатым строением тканей, в образцах палеопочвы были встречены редкие остатки растений. На рис. 5e, 5f представлены фотографии фрагментов растения, предположительно отнесенного к зостерофиллопсидовым (отдел *Rhyniophyta*), в ископаемом состоянии известного с конца силура по конец девона [43].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Комплекс полученных аналитических данных показал, что инертный по своей природе риолитовый туф и сформированная на нем некорнеобитаемая палеопочва демонстрируют выраженные признаки агрессивного химического выветривания. Описанная палеопочва охарактеризована как литоэкстремальная (бедный минеральный субстрат, токсична), биотичная, скорее всего, инситная. Можно предположить и синлитогенную ее

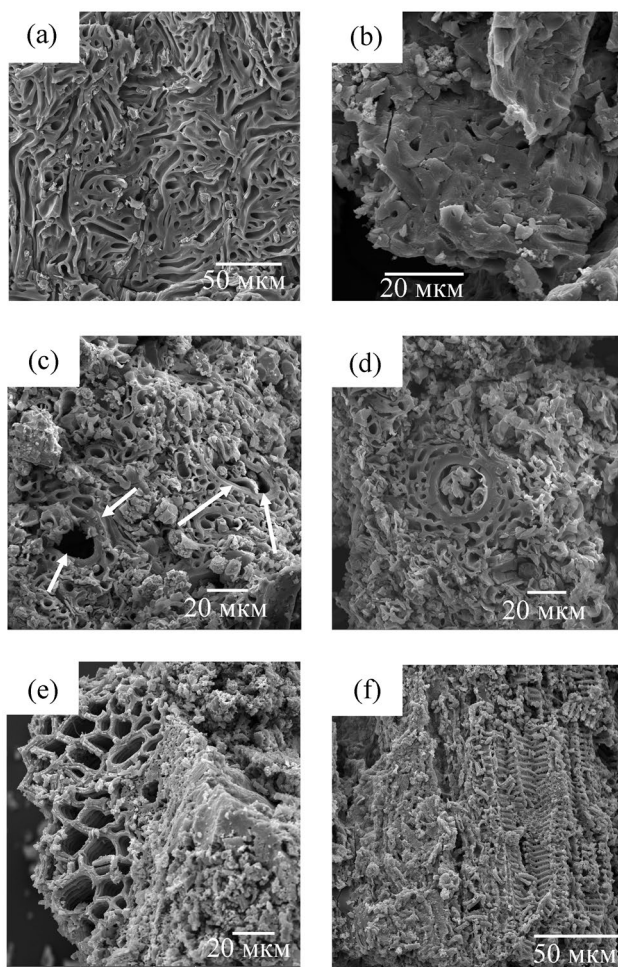


Рис. 5. Микростроение углистых включений в риолитовом туфе по данным РЭМ: а и б – строение тканей вымершего организма *Nematophytales*; с – строение тканей вымершего организма *Prototaxites*, стрелками показаны “скелетные” трубки; d – морфология “скелетной” трубки *Prototaxites*; e–f – строение тканей вымершего сосудистого растения класса зостерофиллопсидовые (*Zosterophyllopsida*) из слоя 3/2 профиля PV22-2.

природу. Глубокие химические преобразования в ней носят преимущественно локальный (очаговый) характер, и почвообразование не сопровождается формированием выраженного горизонтного строения. В пользу инситности говорят следующие морфологические и аналитические характеристики: иллювиирование глины и формирование кутан, языковатая подошва, формирование Fe-гипсовых нодулей, подвижность и профильное перераспределение Fe, сопровождающееся ожелезнением подошвы. В палеопочве формируются каолинит, Fe-оксиды, Fe-сульфаты (ярозит и вольтаит), гипс, пирит. Для кровли палеопочвы характерны оглинивание, рост содержания Al_2O_3 ,

Fe₂O₃, рост величины магнитного сигнала и величин отношений Al/Ti, Ba/Sr, K/Rb, индекса латеритизации (IOL). Движущей силой этих процессов выступал пирит, замещающий аллохтонные включения углей. Наличие сульфидов и существование условий, способствующих их окислению, объясняют выявленный факт распространения содержащих сульфаты палеопочв в пределах влажного тропического пояса, где (несколько южнее экватора) в среднем девоне располагалась изученная в данной работе территория [42].

Палеопочва богата остатками биоты (угли, споры), которая представляется скорее аллохтонной. Подавляющая доля изученных углей принадлежит группе *Nematophyta* — наиболее проблематичной группе ископаемых организмов, таксономическое положение которой до сих пор не установлено. С позднего силура до конца девона эти организмы получили широкое распространение на всех континентах. Таксон представлен множественными видами трубчатых организмов. Согласно современной точке зрения, это уникальные наземные многоклеточные гетеротрофные организмы, не имеющие аналогов в современном мире [34]. По мнению одних авторов они наиболее близки к грибам [23, 26, 34], по мнению других — лишайникам [25].

По предварительному заключению, морфология обнаруженных трубчатых тканей типа 1 близка остаткам организма *Nematophytales*, описанного в работе [23]. Трубчатые ткани второго типа принадлежат *Prototaxites loganii* [34, 43]. Часть остатков нематофитов принадлежит новым видам, что, наряду с хорошей сохранностью материала, представляет перспективу для их дальнейшего углубленного изучения. В стадии завершения находятся также исследования спорового комплекса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описанная палеопочва эйфельского возраста (средний девон) — древнейшая из обнаруженных на территории Воронежской антеклизы, первая из описанных кислых сульфатных палеопочв палеозоя на территории России. Ранее раннепалеозойский континентальный этап на территории Воронежской антеклизы охарактеризован не был. Комплекс полученных данных позволяет предположить, что изученная палеопочва являлась элементом палеоландшафта, который представлял собой незатапливаемую равнину с бескорневой мохоподобной растительностью. Свидетельствами доминирования окислительных обстановок являются продукты окисления пирита: ярозит и гипс. Вызывает вопрос сосуществование гипса и каолинита, когда первый является индикатором аридности, а второй — напротив, влажных обстановок. Однако, учитывая характерные времена формирования этих

минералов, можно говорить о сезонности в целом влажного тропического климата.

Находки корок выветривания на гранитных валунах в основании изученной палеопочвы — еще один интересный объект для изучения. Полученные аналитические данные свидетельствуют, что они представляют собой самостоятельный автохтонный продукт преобразования гранита с участием микробиоты — специфическим биокосным, почвоподобным телом. Для них характерна стратификация строения и макромасштабность развития. Полагаем, что преобразование гранита могло происходить под влиянием наложенного почвообразования — процессов в перекрывающей их кислой сульфатной палеопочве (“overprinting”).

Захороненная в туфе биота в виде углефицированных и частично пиритизированных органических остатков, а также спор характеризуется большим биоразнообразием и отличается хорошей сохранностью. Большинство углей принадлежит остаткам нематофитов. Эти находки нематофитов среднедевонского возраста — первые на территории Центрального девонского поля. Интерес представляет находка раннепалеозойских криптоспор типа *Tetraplanisporites*, также ранее здесь не встреченных. Изложенный в статье материал показал, что отложения девона в Павловском карьере продолжают удивлять и восхищать!

БЛАГОДАРНОСТЬ

Аналитические работы выполнены на базе аналитического центра ФИЦ ПНЦБИ РАН (Пушино). Авторы благодарны руководству и геологической службе карьера Павловск-Неруд за содействие в проведении экспедиционных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования поддержаны Российским научным фондом, проект № 22-27-00370.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеева Т.В. Почвы девона и карбона. Современное состояние исследований в России (обзор литературы) // Почвоведение. 2020. № 10. С. 1157–1169.
2. Алексеева Т.В. Почвообразование и почвы в девоне и карбоне на территории Северной Евразии: строение, типы, биота, палеоклиматические архивы и стратиграфическая значимость. Дис. ... д.г.-м.н. М., 2020.

3. Астафьева М.М., Розанов А.Ю., Хувер Р. Фрамбоиды: их структура и происхождение // Палеонтологический журнал. 2005. № 5. С. 3–9.
4. Гоманьков А.В. *Orestovia*-подобные растения из девона России: морфология и таксономическое положение // *Lethaea Rossica*. 2019. Т. 18. С. 16–31.
5. Горячкин С.В. География экстремальных почв и почвоподобных систем // Вестник РАН. 2022. Т. 92. № 6. С. 564–571.
6. Ищенко Т.А., Ищенко А.А. Среднедевонская флора Воронежской антеклизы. Киев: Наукова Думка, 1981. 112 с.
7. Красильников П.В., Сафонова В.М., Седов С.Н. Сульфатнокислородное выветривание в почвах Северной Карелии // Почвоведение. 1995. № 6. С. 740–746.
8. Розанов А.Ю., Астафьева М.М. Празинофиты (зеленые водоросли) из нижнего протерозоя Кольского полуострова // Палеонтологический журнал. 2008. № 4. С. 90–93.
9. Савко А.Д. Геология Воронежской антеклизы // Тр. науч.-исслед. ин-та геологии Воронежского гос. ун-та. 2002. Вып. 12. 165 с.
10. Синицын В.М. Древние климаты Евразии. Ч. 3. Вторая половина Палеозоя (девон, карбон, пермь). Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1970. 131 с.
11. Таргульян В.О., Мергелов Н.С., Горячкин С.В. Почвоподобные тела на Марсе // Почвоведение. 2017. № 2. С. 205–218.
12. Alekseeva T.V., Alekseev A.O., Mitenko G.V. A paleosol on a Pre-Cambrian ferruginous quartzite weathering crust (Stary Oskol, Belgorod Region, Russia) // *Paleontological J.* 2021. V.55. P. 1476–1490.
13. Alekseeva T., Kabanov P., Alekseev A., Kalinin P., Alekseeva V. Characteristics of early Earth's critical zone based on Middle-Late Devonian palaeosols properties (Voronezh High, Russia) // *Clays and Clay Minerals*. 2016. V. 64. P. 677–694.
14. Alekseeva T., Kalinin P., Malishev V., Alekseev A.O. Sulfide oxidation as a trigger for rhyolite weathering and paleosol formation in Devonian (Voronezh High, South Russia) // *Catena* 2023. V. 220A. P. 106712.
15. Andriesse W., van Mensvoort M.E.F. Acid sulfate soils, distribution and extent // *Encyclopedia of Soil Science* / Ed. Lal R., Marcel Dekker. 2002. 1476 p.
16. Babechuk M.G., Widdowson M., Kamber B.S. Quantifying chemical weathering intensity and trace element release from two contrasting basalt profiles, Deccan Traps, India // *Chemical Geology*. 2014. V. 363. P. 56–75.
17. Bek J., Uhlirova M., Psenicka J., Sakala J. Preliminary results on reproductive organs and in situ spores of an early land plant *Tichavekia grandis* Pšenička et al. from Přídolí (upper Silurian) of the Prague Basin, Czech Republic // *Palaeoworld*, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.palwor.2023.01.014>
18. Bockheim J.G. (ed.) *The Soils of Antarctica: Switzerland*, Springer International Publishing, 2015. 322 p.
19. Broushkin A.V., Gordenko N.V. *Istchenkophyton filiciforme* gen. et sp. nov., a new small vascular plant with thick cuticle from the Devonian of Voronezh Region (European Russia) // *Paleontological J.* 2009. V. 43(10). P. 1202–1216.
20. Butler B., Rickard D. Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron (II) monosulfide by hydrogen sulfide // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2000. V. 64. P. 2665–2672.
21. Carter J., Viviano-Beck Ch., Loizeau D., Bishop J., Le Deit L. Orbital detection and implications of akaganite on Mars // *Icarus*. 2015. V. 253. P. 296–310.
22. De Kimpe C., Miles N. Formation of swelling clay minerals by sulfide oxidation in some metamorphic rocks and related soils of Ontario, Canada // *Can. J. Soil Sci.* 1992. V. 72. P. 263–270.
23. Edwards D., Axe L. Evidence for a fungal affinity for *Nematasketum*, a close ally of *Prototaxites* // *Botanical J. Linnean Soc.* 2012. V. 168. P. 1–18.
24. Fitzpatrick R.W., le Roux J., Schwertmann U. Amorphous and crystalline titanium and iron-titanium oxides in synthetic preparations, at near ambient conditions, and in soil clays // *Clays and Clay Minerals*. 1978. V. 26(3). P. 189–201.
25. Honegger R. Fossil lichens from the Lower Devonian and their bacterial and fungal epi- and endobionts // *Biodiversity and Ecology of fungi, lichens and mosses. Kerner von Marilaun Workshop 2015 in memory of Josef Poelt. Biosystematics and Ecology Series. V. 34. Verlag der Österreichischen Akademie der Wissenschaften, Wien*, 2018. P. 547–563.
26. Hueber F.M. Rotted wood-alga-fungus: history and life of *Prototaxites* Dawson 1859 // *Rev. Palaeobot. Palynol.* 2001. V. 116(1–2). P. 123–158.
27. Kabanov P. Stratigraphic Unconformities: Review of the concept and examples from the Middle-Upper Paleozoic // *Seismic and Sequence Stratigraphy and Integrated Stratigraphy – new insights and contributions*. 2017. Ch. 6. P. 101–127.
28. Krassilov V.A., Raskatova M.G., Istchenko A.A. A new archaeopteridalian plant from the Devonian of Pavlovsk, U.S.S.R // *Rev. Palaeobotany Palynology*. 1987. V. 53. P. 163–173.
29. Mendonca S.K.G., Moraes E.M.V., Otero X.L., Ferreira T.O., Correa M.M., Sousa J.E.S., Nascimento C.W.A., Neves L.V.M.W., Souza Junior V.S. Occurrence and pedogenesis of acid sulfate soils in north-eastern Brazil // *Catena*. 2021. V. 196. 104937.
30. Miall A.D. The valuation of unconformities // *Earth-Science Rev.* 2016. V. 163. P. 22–71.
31. Moessbauer spectroscopy / Eds. Yoshida Y., Langouche G., Springer, 2013. 317 p.

32. *Murad E., Cashion J.* Mössbauer Spectroscopy of Environmental Materials and their Industrial Utilization. Kluwer, 2004. 418 p.
33. *Nabhan S., Luber T., Scheffler F., Heubeck C.* Climatic and geochemical implications of Archean pedogenic gypsum in the Moodies Group (~3.2 Ga), Barberton Greenstone Belt, South Africa // *Precambrian Res.* 2016. V. 275. P. 119–134.
34. *Nelsen M.P., Boyce C.K.* What to do with *Prototaxites*? // *Int. J. Plant Sci.* 2022. V. 183(6). P. 556–565.
35. *Retallack G.J.* Paleosols and paleoenvironments of early Mars // *Geology.* 2014. V. 42(9). P. 755–758.
36. *Retallack G.J.* The oldest known paleosol profiles on Earth: 3.46 Ga Panorama Formation, Western Australia // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology.* 2018. V. 489. P. 230–248.
37. *Retallack G.J.* Ordovician-Devonian lichen canopies before evolution of woody trees // *Gondwana Research.* 2022. V. 106. P. 211–223.
38. *Retallack G.J.* Soil salt and microbiome diversification over the past 3700 million years // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology.* 2022. V. 598. P. 111016.
39. *Retallack G.J., Jepson S., Broz A.* Petrogypsic paleosols on Mars // *Icarus* 2023. V. 394. P. 115436.
40. *Retallack G.J., Noffke N.* Are there ancient soils in the 3.7 Ga Isua Greenstone Belt, Greenland? // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology.* 2019. V. 514. P. 18–30.
41. *Rubinstein C.V., Vajda V.* Baltica cradle of early land plants? Oldest record of trilete spores and diverse cryptospore assemblages; evidence from Ordovician successions of Sweden // *GFF.* 2019. V. 141(3). P. 181–190.
42. *Scotese C.R.* Atlas of Earth History. Part 1. Paleogeography: PALEOMAP Project, Arlington. Texas, 2001. 52 p.
43. *Taylor T.N., Taylor E.L., Krings M.* Paleobotany and the evolution of plants. Academic Press, 2009. 1253 p.
44. *Wellman C.H., Cascales-Miñana B., Servais T.* Terrestrialization in the Ordovician // *Geological Society.* 2022. V. 532(1). P. 171–190.
45. *Wilson B.P.* Elevations of sulfurous layers in acid sulfate soils: What do they indicate about sea levels during the Holocene in eastern Australia? // *Catena.* 2005. V. 62. P. 45–56.
46. *Zazovskaya E.P., Fedorov-Davydov D.G., Alekseeva T.V., Dergacheva M.I.* Soils of Queen Maud Land // *The Soils of Antarctica.* Berlin: Springer, 2015. P. 21–44.

Devonian Acid Sulfate Paleosol – First Finding on Central Devonian Field (Voronezh High, South Russia)

T. V. Alekseeva^{1, *}, and A. O. Alekseev¹

¹*Institute of Physical Chemical and Biological Problems of Soil Science of the Russian Academy of Sciences, Pushchino Moscow region, 142292 Russia*

*e-mail: alekseeva@issp.serpukhov.su

The paper presents the detail multidisciplinary study of middle Devonian (Eifelian) paleosol (PS) recently discovered on the territory of Voronezh Anticline. The paleosol is developed from acid volcanic rock – rhyolitic tuff. The thickness of PS varies from 20 to 150 cm depending on the relief of Proterozoic basement beneath it. Tuff contains the inclusions of allochthonous coal particles, most part of each is substituted with pyrite. Main part of coal particles belongs to remnants of enigmatic biota – *Nematophytes*. The absence of rhizoliths and the microstructure of plant debris allowed to presume that PS was developed under primitive rootless vegetation. The paleosol formation is the result of predominantly chemical weathering. Its development was initiated by pyrite oxidation. PS demonstrates the following complex of pedological signs: kaolinite clay formation and redistribution, tongue bottom, Fe mobility, formation of Fe and gypsum containing nodules, in situ formation of kaolinite, gypsum, Fe-oxides, Fe-sulphates. Based on analytical data the discovered PS is attributed to acid sulphate soil. Deep transformation of parent rocks had the localized character and was not accompanied by formation of distinct soil horizons.

Keywords: chemical weathering, rhyolite, pyrite, gypsum, *Nematophytes*