

УДК 551.464.6.02:551.734.5(476-12)

ИЗОТОПЫ УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ВЕРХНЕФАМЕНСКИХ СЛАНЦЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИПЯТСКОГО ПРОГИБА НА ЮГЕ БЕЛАРУСИ

© 2020 г. А. А. Махнач^{а, *}, Б. Г. Покровский^{б, **}, О. В. Мурашко^а, О. Л. Петров^б

^аФилиал “Институт геологии” Государственного предприятия “НПЦ по геологии”,
ул. акад. Купревича, 7, Минск, 22014 Беларусь

^бГеологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, Москва, 119017 Россия

*e-mail: amahnach1951@gmail.com

**e-mail: pokrov@ginras.ru

Поступила в редакцию 08.04.2019 г.

После доработки 08.04.2019 г.

Принята к публикации 22.07.2019 г.

Рассмотрено поведение стабильных изотопов карбонатных углерода и кислорода в ходе седиментации и диагенеза отложений в биопродуктивном позднефаменском Припятском бассейне на юге Беларуси. В известняках и глинистых известняках ($C_{\text{орг}} 0.92 \pm 0.11\%$) значения $\delta^{13}\text{C}$ весьма низкие ($-9.6 \pm 0.3\%$). Осадки, давшие начало этим породам, накапливались на мелководье во время эпизодов замедления прогибания морского дна. Их литификация протекала в окислительных условиях зоны диагенеза. Происходило энергичное окисление органического вещества (ОВ) свободным кислородом, а образующаяся в этом процессе уголекислота с изотопно-легким органическим углеродом использовалась при кристаллизации диагенетических карбонатов, визуальнo не отличимых от седиментационных. В мергелях, глинистых мергелях и карбонатсодержащих глинах ($C_{\text{орг}} 6.02 \pm 0.80\%$) величина $\delta^{13}\text{C} = -3.5 \pm 0.6\%$, в том числе в горючих сланцах ($C_{\text{орг}} > 10\%$) $\delta^{13}\text{C} = -1.2 \pm 0.6\%$. Эти существенно глинистые породы – маркеры эпизодов осадконакопления в относительно глубоководных обстановках, возникавших при некомпенсированном прогибании дна бассейна. Подзона диагенеза, происходившего в присутствии свободного кислорода была сильно сокращена или вовсе отсутствовала. Основным (или единственным) окислителем ОВ здесь был кислород морских сульфатов (сульфат-редукция), который является значительно менее действенным агентом окисления по сравнению со свободным кислородом. Поэтому в существенно глинистых отложениях сохранилось и было fossilized значительно больше ОВ, чем в карбонатных. Органического углерода, высвобождающегося в процессах сульфатредукции и затем мобилизованного при диагенетическом карбонатообразовании, было недостаточно для того, чтобы значения $\delta^{13}\text{C}$ существенно снизились по сравнению с морским стандартом. Изотопный состав карбонатного кислорода в исследованных породах является неизменным и не зависит от содержания в них глинистого материала и ОВ. Значения $\delta^{18}\text{O}$ в этих породах находятся на том же уровне (около -5%), который показан для фаменского века на глобальной хемотратиграфической кривой. Это согласуется с предположением о том, что в низких широтах, где в позднедевонское время находилась территория Беларуси, изотопный состав кислорода метеорных осадков, влиявших через континентальный сток на процессы формирования отложений, был близок к таковому морской воды.

Ключевые слова: Беларусь, фамен, горючие сланцы, изотопы углерода и кислорода.

DOI: 10.31857/S0024497X20010048

Горючие сланцы ($C_{\text{орг}} > 10\%$) в Беларуси были выявлены еще в начале 1960-х годов. Они залегают в пределах западной половины территории Припятского прогиба (рис. 1) и приурочены к сланценосной формации, возраст которой позднефаменско-турнейский. Суммарные прогнозные ресурсы горючих сланцев на разведанной территории (более 10 тыс. км²) составляют 8.8 млн т:

выявлены Любанское (на севере прогиба) и Туровское (на юге) месторождения [Ажгиревич, 1982; Полезные ископаемые Беларуси, 2002]. В связи с невысокими качественными характеристиками горючих сланцев Припятского прогиба их изучение на долгое время было приостановлено. Впоследствии, отчасти в связи с перспективой использования сланцевого газа, вновь возник интерес к белорусским горючим сланцам. Был

пробурен ряд скважин с хорошим отбором керна и получен новый каменный материал, тогда как старый к настоящему времени был в значительной мере утрачен. Появилась возможность проследить изотопные вариации углерода и кислорода карбонатов в горючих сланцах и ассоциирующих породах в разрезах с частым отбором образцов, поскольку ранее этому вопросу внимание практически не уделялось. В основном проводилось сопоставление изотопных составов углерода и кислорода карбонатов в породах отдельных интервалов разреза сланценосной формации с целью выяснения природы вторичной минерализации [Махнач и др., 1994]. Между тем, значение стабильных изотопов углерода и кислорода углеродистых отложений как маркеров палеогеографических, биотических, климатических событий разного ранга хорошо известно [Галимов, 1968; Холодов, 2006; Юдович, Кетрис, 2010, 2011; Saltzman, Thomas, 2012; Grossman, 2012; Becker et al., 2012 и др.].

ОБЩАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ И ЛИТОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СЛАНЦЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Сланценосная формация венчает девонскую и начинает каменноугольную часть платформенного чехла Припятского прогиба [Ажгиревич, 1982, 1986; Геология Беларуси, 2001]. Сланценоность формации приходится, главным образом, на полесский надгоризонт верхнего фамена, который является частью надсолевого структурно-вещественного комплекса и был объектом наших исследований. Породы полесского надгоризонта весьма разнообразны по составу. К западной и центральной частям Припятского прогиба приурочены в основном глинисто-мергельные и карбонатные породы, к южной и юго-восточной — терригенные, к восточной — вулканогенно-осадочные. В депрессиях северной зоны нижняя часть надгоризонта сложена каменной солью с прослоями мергелей, известковистых и доломитовых глин, глинистых доломитов. Фаунистический комплекс в полесских отложениях представлен остатками остракод, фораминифер, пелеципод, филлопод, рыб, червей. Часто встречаются остатки водорослей и миоспоры. Мощность полесского надгоризонта изменяется от нескольких десятков метров до 300–450 м, в соленосных разрезах достигая 800 м; глубина залегания кровли — 50–600 м. Полесские отложения залегают на породах стрешинского горизонта, верхняя часть

которого сложена продуктами подземного выщелачивания отложений верхней солевой формации, и перекрываются образованиями разного возраста — от каменноугольных до кайнозойских.

Полесский надгоризонт, по палеонтологическим данным, подразделяется снизу вверх на старобинский (мощность в бессолевых разрезах 50–300 м), ствижский (11–125 м) и боровской (3–80 м) горизонты [Стратиграфические схемы ..., 2010].

Основная сланценоность связана со старобинскими отложениями, в которых установлено три сланцевых горизонта, объединяющих по 5–10 пластов пород, обогащенных керогеном ($C_{орг} > 5\%$), в том числе горючих сланцев.

Ствижские отложения включают один сланцевый горизонт, который чаще всего представлен единственным пластом сланцев. В боровском горизонте маломощные прослои пород, обогащенных органическим углеродом, встречаются спорадически.

Мощность пластов горючих сланцев и пород с концентрациями $C_{орг}$ 5–10% обычно 0.2–1.0 м, иногда — до 3–5 м. Контакт этих пластов с подстилающими породами чаще всего резкий, а с перекрывающими — постепенный, происходит через прослой пород с уменьшающимся содержанием органического вещества (ОВ).

Горючие сланцы и ассоциирующие с ними породы Припятского бассейна, в основном, представляют собой трехкомпонентные системы с переменным соотношением глинистого, карбонатного и органического компонентов.

Минеральное вещество в породах сланцевых горизонтов представлено глинистым и карбонатным компонентами, присутствующими в различных соотношениях. Широко распространены известковистые и доломитистые глины, глинистые мергели, мергели, в т.ч. с примесью доломита, реже встречаются глинистые доломитистые известняки. Характерно присутствие сильно преобразованного пеплового материала в породах в виде примеси, а иногда — обособляющегося в виде отдельных самостоятельных пластов (например, корреляционный туффит, разделяющий старобинский и ствижский горизонты в северо-западной части прогиба).

Набор глинистых минералов в горючих сланцах и в ассоциирующих с ними породах довольно однообразен. Доминируют гидрослюда политипа 1 Md и монтмориллонит, а в юго-западной части прогиба, кроме того, отмечается небольшая примесь каоли-

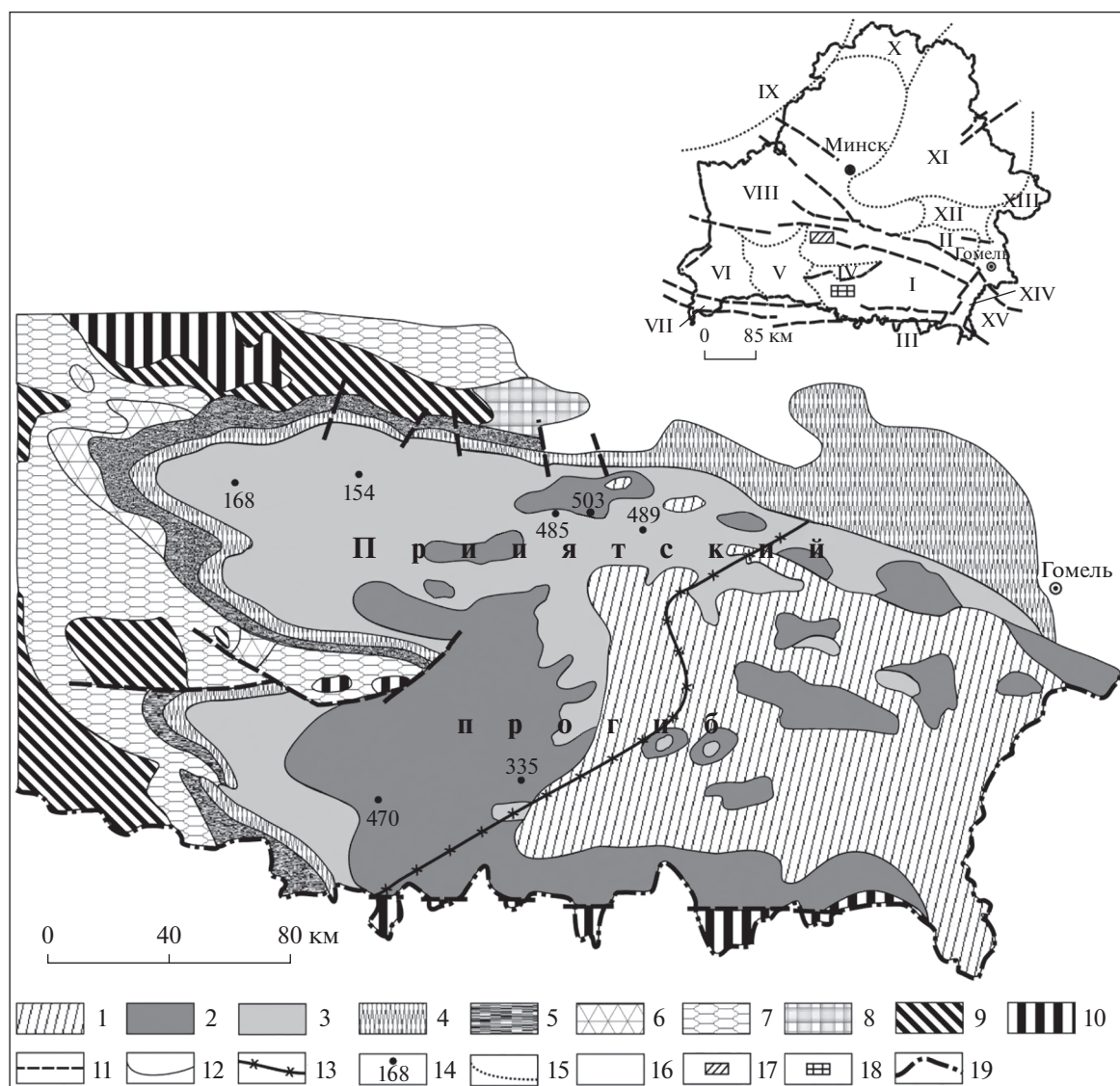


Рис. 1. Карта домезозойских отложений Припятского прогиба и прилегающих территорий Беларуси и его тектоническая позиция [Национальный атлас Беларуси (Национальный атлас Беларуси), 2002].

1 – пермь, 2 – карбон, 3 – верхний девон, фаменский ярус, 4 – верхний девон, франкий ярус, 5 – нижний–средний девон, 6 – верхний венд, валдайская серия, 7 – нижний венд, волынская серия, 8 – нижний венд, вильчанская серия, 9 – средний–верхний рифей, 10 – архей–нижний рифей, 11 – разрывные нарушения, 12 – границы между геологическими образованиями разного возраста, 13 – восточная граница распространения верхнефаменских горючих сланцев, 14 – скважины и их номера, 15 – условные (неразломные) границы между тектоническими структурами, 16 – тектонические структуры (I и II – соответственно Припятский грабен и Северо-Припятское плечо, вместе составляющие Припятский прогиб, III – Украинский щит, IV – Микашевичско-Житковичский выступ, V – Полесская седловина, VI – Подляско-Брестская впадина, VII – Луковско-Ратновский горст, VIII – Белорусская антеклиз, IX – Балтийская синеклиз, X – Латвийская седловина, XI – Оршанская впадина, XII – Жлобинская седловина, XIII – Воронежская антеклиз, XIV – Брагинско-Лоевская седловина, XV – Днепровско-Донецкий прогиб), 17 – Любанское месторождение горючих сланцев, 18 – Туровское месторождение горючих сланцев, 19 – государственная граница.

нита. Встречаются прослои глинизированных туфогенных пород, в составе которых преобладает монтмориллонит. Эти породы в разрезах отдельных скважин содержат селадонит политапа 1 М.

Карбонатный материал обычно пелитоморфный или тонкокристаллический. Нередко встречаются водорослевые карбонатные образования, в том числе строматолитовые.

Иногда в обогащенных ОВ глинисто-карбонатных и карбонатно-глинистых породах присутствует песчаный и алевритовый материал, представленный слабоокатанными зернами кварца и полевых шпатов, которые распределены неравномерно. Роль обломочного материала наиболее значительна в составе пород юго-западной части бассейна.

Горючие сланцы и другие керогенсодержащие породы полесского надгоризонта образовались в результате жизнедеятельности фитопланктона, в том числе цианобактерий (сине-зеленых водорослей): в них доминирует сапропелевый материал — преимущественно коллоальгинит и сорбоколлоальгинит, желтого и коричневатого-желтого цвета при наблюдении в петрографических шлифах. Под микроскопом видно, что в них также присутствуют единичные красно-коричневые включения компонентов группы витринита (обрывки бурых водорослей), а также фюзенизированные фрагменты наземной растительности, макро- и микроспоры.

Пласты горючих сланцев тонкослоистые, образованы чередованием слоев, относительно обогащенных и обедненных керогеном, варьирующих также и по соотношению в них глинистой и карбонатной составляющих. ОВ распределено неравномерно; в отдельных слоях его содержание достигает 20%. Породы, представленные в сланценозных разрезах, в соответствии с принятой номенклатурой [Шванов и др. 1998], относятся к субдоманикоидам ($C_{орг}$ 0.1–0.5%), доманикоидам (0.5–5.0%) и доманикитам (5.0–25.0%).

По степени углефикации ОВ породы находятся на низкой длиннопламенной или переходной от буроугольной к длиннопламенной стадиях катагенеза [Ажгиревич, 1986].

В отложениях отмечаются вторичные изменения: главным образом, калцитобразование и сульфидная минерализация [Стрельцова, 1984; Махнач, 1989]. Среди сульфидных минералов наиболее широко распространены пирит, марказит и сфалерит. Для сульфидных минералов характерны конкреционные, мелковкрапленные, колломорфные, цементные, гнездововкрапленные и гнездово-прожилковые текстуры. Постдиагенетический кальцит заполняет трещины в мергелях и глинах, выполняет роль цемента в прослоях песчаников и в качестве продукта перекристаллизации присутствует в прослоях известняков.

Полагают [Ажгиревич, 1982, 1986], что сланценозные отложения полесского надгоризонта Припятского прогиба накапливались в мелководном морском бассейне с повышенной соленостью вод в старобинское время и с нормальной или пониженной соленостью — в ствижское и боровское. Изменения состава и мощности отложений, а также особенности распределения в них остатков наземной растительности показывают, что береговая линия располагалась вблизи внешнего контура области современного распространения сланценозных отложений. Областями сноса терригенного материала в полесское время были Белорусская и Воронежская антеклизы, Украинский щит, Микашевичско-Житковичский выступ, Брагинско-Лоевская седловина (см. рис. 1). Климат был аридным или семиаридным, о чем свидетельствует продолжающееся накопление каменной соли верхней солевой формации в некоторых участках прогиба в начале полесского времени, а также и то обстоятельство, что фрагменты высших растений в горючих сланцах представлены фюзенизированными компонентами.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Основной фактический материал получен по 50 образцам горючих сланцев и ассоциирующих с ними пород старобинского и ствижского горизонтов, отобранных из керна скв. 168, пробуренной в северо-западной части Припятского прогиба (Любанское месторождение горючих сланцев) (см. рис. 1, табл. 1). Мощность изученной части разреза около 100 м. Кроме того, были изучены 15 образцов горючих сланцев из керна ряда других скважин, пробуренных в западной половине территории прогиба (табл. 2, см. рис. 1).

Было проведено изучение петрографических шлифов, изготовленных из отобранных образцов, а также выполнены: анализ карбонатности по методу В.Н. Щербины [1958], определение $C_{орг}$ оксидометрическим методом, изотопный анализ углерода и кислорода. Для изотопного анализа отбирались пробы керна массой до 1 г, которые предварительно ничем не обрабатывались. Определения проводились с помощью масс-спектрометра Delta V Advanced и установки Gas-Bench-II. Значения $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$ приводятся относительно стандарта PDB. Точность (воспроизводимость) определений $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$ находится в пределах $\pm 0.2\text{‰}$.

Изотопный анализ выполнен в лаборатории геохимии изотопов и геохронологии Геологиче-

Таблица 1. Изотопный состав углерода и кислорода карбонатного вещества керогенсодержащих и ассоциирующих пород полесского надгоризонта (верхний фамен) Припятского прогиба (Любанское месторождение горючих сланцев, скв. 168)

Глубина, м	Название породы	Общая карбонатность (числитель) и минеральный нерастворимый остаток (знаменатель), %	C _{орг} , %	δ ¹³ C, ‰ (PDB)	δ ¹⁸ O, ‰ (PDB)
Ствижский горизонт					
269.8	Известняк глинистый доломитистый	82.8/15.8	1.38	−11.4	−5.7
276.9	Мергель глинистый	47.3/50.7	2.03	−8.8	−7.8
280.1	Мергель глинистый	35.7/58.2	6.14	−2.4	−4.6
280.7	Мергель глинистый	31.0/59.3	9.73	−3.3	−4.8
280.9	Мергель глинистый	46.8/51.1	2.10	−8.0	−6.5
285.0	Мергель (горючий сланец)	43.1/46.6	10.31	−2.4	−3.9
285.7	Мергель (горючий сланец)	43.6/42.4	14.01	−2.1	−3.9
289.4	Мергель глинистый с трещиной, заполненной крупнокристаллическим кальцитом	43.4/56.0	0.62	−8.0	−9.3
295.0	Известняк средне-крупнокристаллический	90.2/9.3	0.55	−10.9	−9.4
296.1	Мергель глинистый	42.5/56.2	1.32	−4.6	−4.9
298.3	Мергель глинистый	38.7/60.2	1.07	−5.5	−5.4
304.1	Мергель глинистый	42.2/56.1	1.74	−4.4	−5.1
311.5	Мергель с примесью доломита	70.8/26.4	2.77	−5.5	−0.6
312.0	Известняк доломитистый глинистый	89.3/9.2	1.50	−8.5	−4.9
314.7	Мергель	72.0/26.0	2.03	−2.2	−3.8
314.9	Известняк глинистый доломитистый	82.1/17.6	0.34	−8.4	−4.9
319.4	Песчаник со среднекристаллическим карбонатным цементом	44.6/54.5	0.92	−10.1	−11.2
Старобинский горизонт					
320.9	Известняк доломитистый	91.8/7.5	0.73	−11.0	−3.6
325.0	Мергель глинистый	37.9/53.5	8.62	0.3	−4.1
325.5	Мергель	65.1/28.9	6.03	6.5	−1.8
325.8	Мергель глинистый	32.0/61.1	6.86	−0.2	−4.4
327.0	Мергель	46.6/45.3	8.08	0.5	−3.5
329.0	Мергель (горючий сланец)	38.7/50.2	11.08	0.1	−3.9
331.4	Мергель	60.6/38.8	0.61	−7.4	−4.3
332.5	Мергель глинистый	31.0/61.7	7.32	−0.3	−4.5
333.0	Мергель глинистый	19.8/72.7	7.46	−0.5	−5.8
334.6	Мергель глинистый	20.6/70.9	8.48	−1.6	−4.0
334.7	Мергель глинистый (горючий сланец)	15.6/72.2	12.21	−1.6	−4.9
334.8	Мергель с примесью доломита	68.2/29.6	2.18	−7.8	−4.4
339.0	Мергель глинистый	24.6/73.6	1.77	−6.6	−6.8
340.8	Мергель глинистый	19.7/74.2	6.15	−4.7	−6.4
341.0	Мергель глинистый	23.5/75.2	1.28	−4.3	−5.4
341.3	Известняк глинистый	88.1/11.4	0.48	−8.6	−4.6
341.6	Мергель	51.8/43.6	4.60	−3.7	−5.6
341.7	Мергель глинистый	36.4/57.2	6.45	−2.8	−6.1

Таблица 1. Окончание

Глубина, м	Название породы	Общая карбонатность (числитель) и минеральный нерастворимый остаток (знаменатель), %	C _{орг} , %	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ (PDB)
Старобинский горизонт					
346.9	Известняк доломитистый	91.5/7.6	0.88	−9.4	−4.0
347.8	Известняк глинистый	89.4/9.7	0.92	−9.6	−4.6
349.7	Мергель с примесью доломита	60.7/37.6	1.72	−6.5	−4.4
350.0	Глина известковисто-доломитистая	10.7/86.7	2.58	−7.9	−3.4
350.5	Мергель глинистый (горючий сланец)	18.7/65.0	16.27	−1.0	−5.9
351.2	Мергель глинистый (горючий сланец)	28.4/57.5	14.14	−0.7	−4.7
351.6	Мергель глинистый с примесью доломита (горючий сланец)	25.7/59.5	14.80	−1.0	−5.1
351.9	Глина доломитисто-известковистая	20.6/75.9	3.47	−3.1	−6.7
352.1	Глина доломитисто-известковистая	13.1/84.4	2.54	−5.1	−5.6
353.0	Мергель глинистый с примесью доломита	25.7/69.2	5.15	−6.6	−6.0
353.4	Известняк глинистый доломитистый	85.1/14.0	0.86	−9.1	−4.2
362.9	Известняк доломитистый глинистый	88.8/10.1	1.07	−9.3	−4.6
368.0	Известняк доломитистый глинистый	89.6/9.4	1.03	−10.3	−6.1
370.0	Мергель с примесью доломита	68.6/30.1	1.31	−8.4	−8.0
377.0	Мергель с примесью доломита	67.0/31.5	1.45	−8.9	−5.3

Таблица 2. Изотопный состав углерода и кислорода карбонатного вещества горючих сланцев полесского надгоризонта Припятского прогиба

Номер скважины	Глубина, м	C _{орг} , %	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ (PDB)
154	308.7	14.15	−1.8	−4.5
335	684.8	15.53	2.9	−4.3
470	500.0	10.00	−10.5	−6.6
»	695.2	15.45	−11.8	−7.6
485	413.3	11.63	−2.7	−6.6
489	552.4	18.20	−2.0	−4.9
»	552.7	15.70	−2.3	−5.1
»	553.0	14.45	−2.2	−4.9
»	554.5	15.60	0.6	−3.9
»	555.0	10.45	−0.3	−4.8
»	555.2	12.97	1.5	−4.7
503	531.5	10.30	0.5	−5.9
»	531.8	15.31	0.2	−5.5
»	532.1	18.61	0.5	−4.8
»	532.4	15.61	−1.6	−6.3

Таблица 3. Статистические параметры распределения показателей вещественного состава пород и изотопного состава углерода и кислорода карбонатов в разрезе сланценосных отложений полесского надгоризонта Припятского прогиба (Любанское месторождение горючих сланцев, скв. 168)

Статистический параметр	Карбонатность, %	C _{орг} , %	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ (PDB)
Известняки, глинистые известняки ($n = 10$)				
$\bar{x}$	87.9	0.92	−9.6	−4.7
$S\bar{x}$	1.1	0.11	0.3	0.2
$x_{\min}$	82.1	0.34	−11.4	−6.1
$x_{\max}$	91.8	1.50	−8.4	−3.6
Мергели, глинистые мергели, карбонатсодержащие глины ($n = 37$)				
$\bar{x}$	40.8	6.02	−3.5	−4.8
$S\bar{x}$	3.0	0.80	0.6	0.3
$x_{\min}$	10.7	0.61	−8.9	−8.0
$x_{\max}$	72.0	16.27	6.5	−0.6
Мергели, глинистые мергели с C _{орг} > 5% ($n = 19$)				
$\bar{x}$	32.4	9.44	−1.3	−4.6
$S\bar{x}$	2.8	0.78	0.6	0.3
$x_{\min}$	15.6	5.15	−6.6	−6.4
$x_{\max}$	65.1	16.27	6.5	−1.9
Мергели, глинистые мергели с C _{орг} > 10% (горючие сланцы) ($n = 7$)				
$\bar{x}$	30.5	13.26	−1.2	−4.6
$S\bar{x}$	4.3	0.81	0.3	0.3
$x_{\min}$	15.6	10.31	−2.4	−5.9
$x_{\max}$	43.6	16.27	0.1	−3.9
Породы с явными постдиагенетическими изменениями ($n = 3$)				
$\bar{x}$	59.4	0.70	−9.7	−10.0
$S\bar{x}$	15.4	0.11	0.9	0.6
$x_{\min}$	43.4	0.55	−10.9	−11.2
$x_{\max}$	90.2	0.92	−8.0	−9.3

Примечание. $\bar{x}$ — среднее арифметическое, $S\bar{x}$ — ошибка определения среднего арифметического, $x_{\min}$ и $x_{\max}$ — минимальное и максимальные значения, n — число определений.

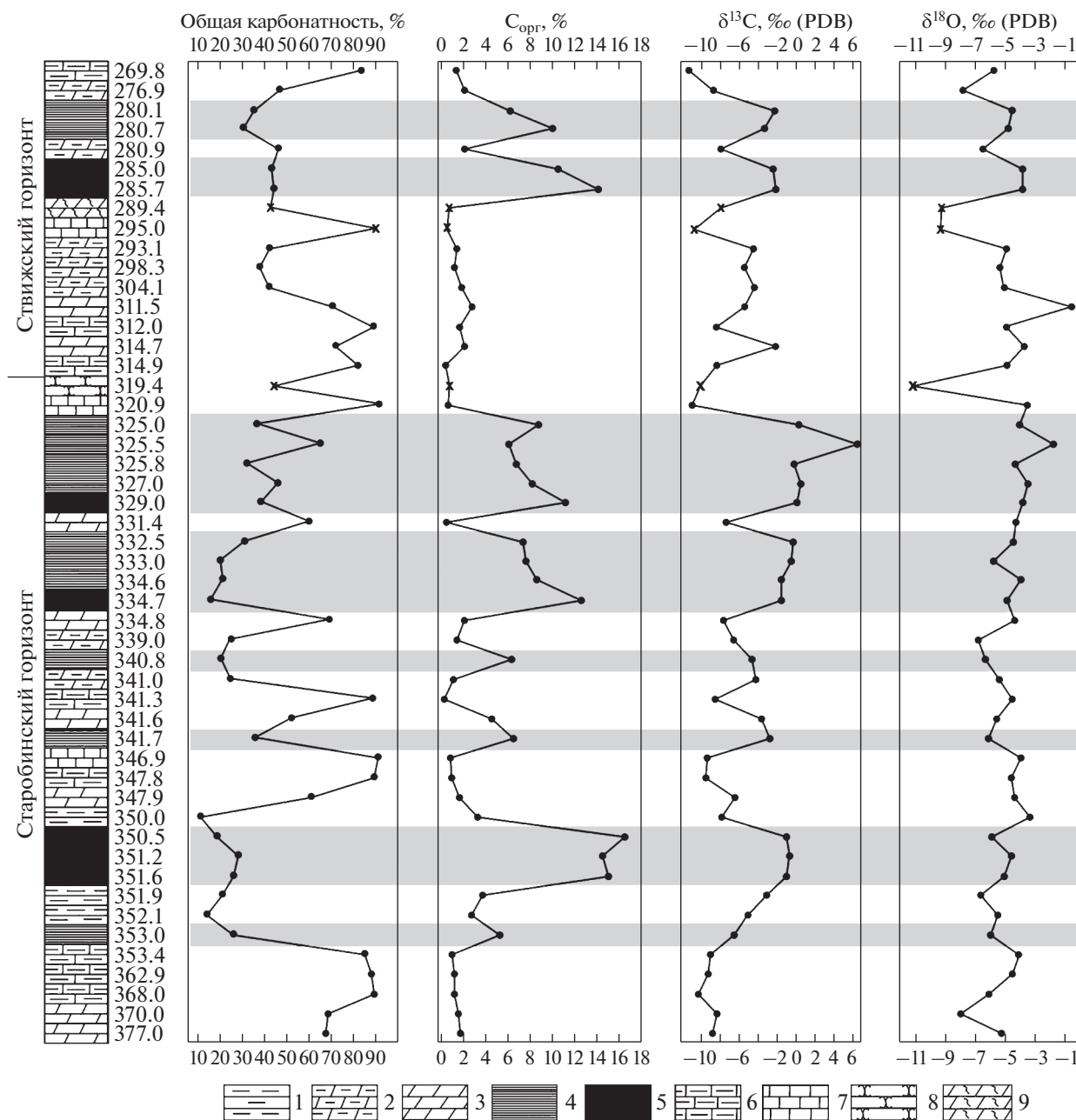


Рис. 2. Вариации изотопного состава углерода и кислорода, содержания карбонатов и органического углерода в верхнефламенском сланцевосном разрезе Припятского прогиба (Любанское месторождение горючих сланцев, скв. 168). 1 – глина карбонатсодержащая; 2 – глинистый мергель; 3 – мергель; 4 – глинистый мергель с $C_{org} = 5-10\%$; 5 – горючий сланец ($C_{org} > 10\%$); 6 – глинистый известняк; 7–9 – породы с явными постдиагенетическими изменениями (на диаграмме показаны крестами): 7 – средне-крупнокристаллический известняк, 8 – песчаник со среднекристаллическим карбонатным цементом, 9 – глинистый мергель с крупнокристаллическим кальцитом в трещине; темным тоном на графиках показаны интервалы залегания пород с $C_{org} > 5\%$).

ского института РАН, определения карбонатности и C_{org} – в Научно-производственном центре по геологии Минприроды Республики Беларусь (аналитики М.П. Оношко, В.П. Кольненко).

ГЕОХИМИЯ ИЗОТОПОВ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ

Вариации изотопного состава углерода и кислорода пород, представленных в разрезе полес-

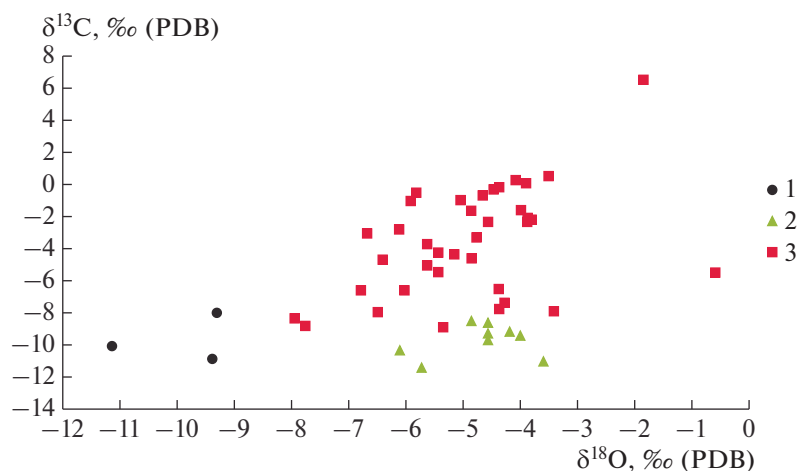


Рис. 3. Изотопная специализация разных типов пород в верхнефаменском сланценосном разрезе Припятского прогиба (Любанское месторождение горючих сланцев, скв. 168). 1 — породы с явными постдиагенетическими изменениями, 2 — известняки и глинистые известняки, 3 — мергели, глинистые мергели и карбонатсодержащие глины.

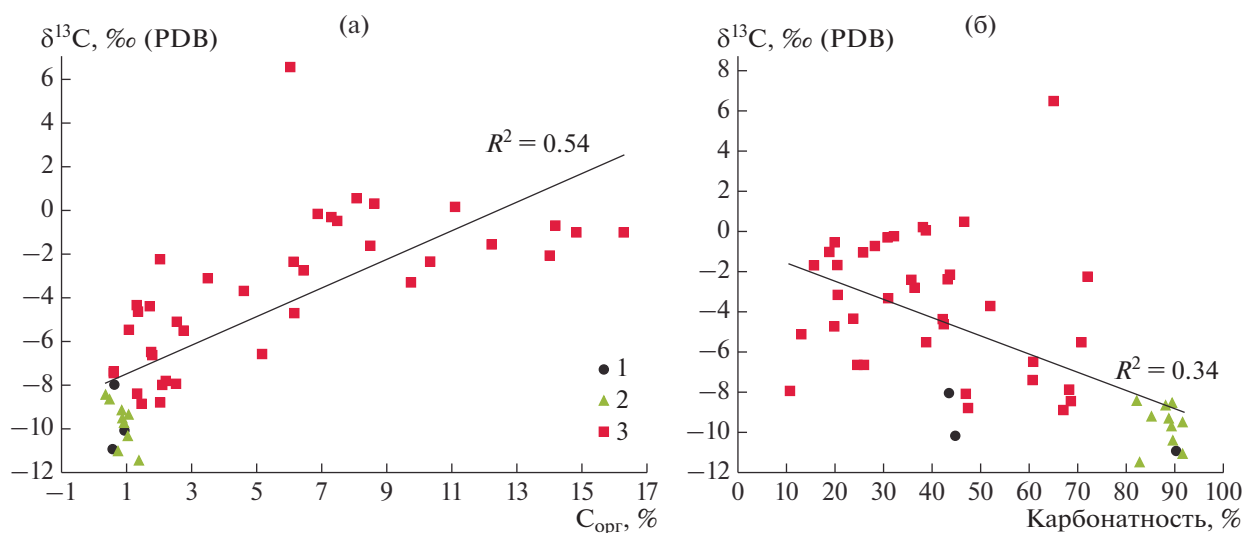


Рис. 4. Корреляционные диаграммы $\delta^{13}\text{C}$ — $C_{\text{орг}}$ (а) и $\delta^{13}\text{C}$ —карбонатность (б) для пород верхнефаменского сланценосного разреза Припятского прогиба (Любанское месторождение горючих сланцев, скв. 168). 1 — породы с явными постдиагенетическими изменениями, 2 — известняки и глинистые известняки, 3 — мергели, глинистые мергели и карбонатсодержащие глины; R^2 — коэффициент регрессии.

ского надгоризонта скв. 168, весьма существенны (табл. 3, рис. 2—5). Значения $\delta^{13}\text{C}$ изменяются от -11.4 до 6.5‰ , а $\delta^{18}\text{O}$ — в пределах -11.2‰ — -0.6‰ . Это обстоятельство позволяет предполагать, что мы, вероятно, имеем дело как с седиментационно-диагенетическими, так с постдиагенетическими (инфильтрационно-катагенетическими) изотопными сигналами. В настоящей работе термин “диагенез” используется в соответствии с класси-

ческими представлениями, принятыми в русскоязычной (“советской”) геологической литературе [Страхов, 1960]. Согласно этим представлениям, основным содержанием диагенеза водных отложений является стремление к достижению геохимического равновесия между пластом осадка и наддонной водой седиментационного бассейна, которое устанавливается в результате диффузионных процессов встречной миграции химиче-

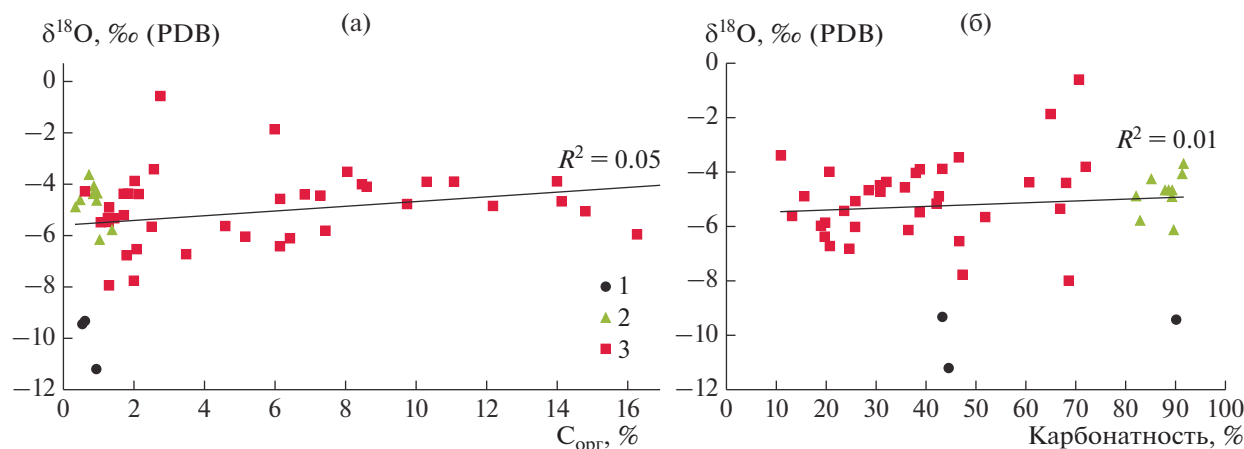


Рис. 5. Корреляционные диаграммы $\delta^{18}\text{O}$ — $C_{\text{орг}}$ (а) и $\delta^{18}\text{O}$ —карбонатность (б) для пород верхнефаменского сланценового разреза Припятского прогиба (Любанское месторождение горючих сланцев, скв. 168). 1 — породы с явными постдиагенетическими изменениями, 2 — известняки и глинистые известняки, 3 — мергели, глинистые мергели и карбонатсодержащие глины; R^2 — коэффициент регрессии.

ских элементов из осадка в бассейн и из бассейна в осадок через поверхность дна водоема. В таком понимании диагенеза максимальное значение нижнего рубежа диагенетической зоны обычно не превышает нескольких десятков метров.

Отбраковка постдиагенетических (инфильтрационно-катагенетических) изотопных сигналов. Среди изученных пород разреза, вскрытого скв. 168, отчетливо выделяются три образца, которые характеризуется весьма низкими значениями как $\delta^{13}\text{C}$ (-9.7‰ в среднем), так и $\delta^{18}\text{O}$ (-10.0‰). На графиках динамики изменения изотопных показателей по разрезу скв. 168 эти породы характеризуются сильными синхронными отрицательными экскурсами значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, которые проявляются в кровле старобинского и в средней части ствижского горизонтов (см. рис. 2). Эти породы, без сомнения, подверглись значительной постдиагенетической переработке и в настоящее время представлены: а) песчаником со среднекристаллическим карбонатным цементом, б) среднекристаллическим известняком и в) глинистым мергелем с крупнокристаллическим кальцитом в трещине. Представляется, что очень легкий изотопный состав карбонатов углерода и кислорода в указанных породах был обусловлен влиянием инфильтрационных метеогенных подземных вод, с участием которых происходили осаждение вторичного кальцита в порах песчаника и в трещинах мергеля, а также перекристаллизация известняка. Эти воды несли почвенную уголекислоту с очень лег-

ким изотопным составом углерода. Изотопный состав кислорода в этих водах был также весьма легким, что следует объяснить. Известно, что на распределение изотопных характеристик метеорных осадков, которые служат основой инфильтрационных подземных вод, влияет широтный эффект: значения $\delta^{18}\text{O}$ уменьшаются от экватора к полюсам [Rozanski et al., 1978]. И в приэкваториальных широтах, в которых в позднедевонское время находилась территория Беларуси [Жарков, 1978; Зоненшайн и др., 1990], изотопный состав кислорода метеорных осадков слабо отличается от такового современной морской воды. Но процесс инфильтрации метеорных вод, с которым мы связываем переработку верхнефаменских отложений в районе исследований (скв. 168), мог происходить в любой отрезок времени, охватывающего перерыв в седиментации, который наступил после их накопления и продолжался в карбоне, перми, триасе и ранней юре. В течение этого длительного геологического времени территория Беларуси постепенно удалялась от экватора [Зоненшайн и др., 1990], и, как следствие, изотопный состав кислорода метеорных осадков становился все более и более легким. Стоит заметить, что и в современном гидрогеологическом разрезе северо-западной части Припятского прогиба с полесскими отложениями связан водоносный комплекс, содержащий подземные воды с минерализацией $0.3\text{--}2.0\text{ г/дм}^3$ на глубине $300\text{--}400\text{ м}$. Однако водообильность этого комплекса весьма низкая: удельные дебиты пробуренных здесь

скважин не превышают $0.2 \text{ м}^3/\text{час}$. Это обстоятельство дает основание предполагать, что постдиагенетические преобразования слабопроницаемых карбонатно-глинистых и глинисто-карбонатных пород были незначительными, что, в свою очередь, позволяет объяснять изменчивость изотопного состава карбонатного кислорода вариациями условий седиментации и диагенеза.

Седиментационно-диагенетические изотопные сигналы и модель формирования отложений. Обращает на себя внимание явная тенденция к утяжелению изотопного состава углерода в породах по мере снижения их карбонатности (увеличения глинистости) и параллельного роста концентрации ОВ. Это хорошо видно на корреляционных диаграммах (см. рис. 4) и в виде синхронных экскурсов на графике вариаций данных параметров по разрезу (см. рис. 2). В то же время, ничего подобного для изотопного состава кислорода не наблюдается: несмотря на имеющийся широкий диапазон флуктуаций, он ведет себя практически индифферентно по отношению к вариациям карбонатности и содержания $C_{\text{орг}}$ (см. рис. 2, рис. 5).

Эти особенности распределения значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ отчетливо отражаются в изотопной специализации типов пород, чередующихся в разрезе (см. табл. 3).

Известняки и глинистые известняки, относящиеся по содержанию $C_{\text{орг}}$ ($0.34\text{--}1.50\%$) к доманикоидным и субдоманикоидным породам, характеризуются весьма легким изотопным составом углерода ($\delta^{13}\text{C} = -9.6 \pm 0.3\text{‰}$). Среднее значение $\delta^{18}\text{O}$ в них составляет $4.7 \pm 0.2\text{‰}$.

Мергели, глинистые мергели и карбонатсодержащие глины заметно богаче органическим веществом ($C_{\text{орг}} 6.02 \pm 0.80\%$) и относятся к доманикоидам и доманикитам. Изотопный состав углерода в них ($\delta^{13}\text{C} = -3.5 \pm 0.6\text{‰}$) существенно тяжелее, чем в известняках и глинистых известняках, а кислорода — практически такой же ($\delta^{18}\text{O}$ в среднем составляет $-4.8 \pm 0.3\text{‰}$). При вычленинии доманикитов ($C_{\text{орг}} > 5\%$) из этой группы пород оказывается, что для них характерен наиболее тяжелый изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C} = -1.3 \pm 0.6\text{‰}$), приближающийся к морскому стандарту, однако изотопный состав кислорода ($\delta^{18}\text{O} = -4.6 \pm 0.3\text{‰}$) в них такой же, как в других исследованных литологических типах пород. Показательно, что значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в горючих сланцах ($C_{\text{орг}} > 10\%$) полесского надгоризонта,

установленные в разрезах других скважин Припятского прогиба, в которых анализировались единичные образцы (см. табл. 2), за небольшим исключением, такие же, как в обогащенных керогеном породах ($C_{\text{орг}} > 5\%$), вскрытых скважиной 168.

Анализ соотношения показателей вещественного состава и изотопных параметров сланценосных отложений изученного разреза позволил выявить следующие закономерности.

1. Чем ниже карбонатность (выше глинистость) отложений, тем больше в них ОВ. Белорусские исследователи [Ажгиревич, 1982 и др.] давно отмечали, что наиболее типичной минеральной основой горючих сланцев Припятского прогиба служат глинистые мергели и известковые глины, т.е. породы, относительно бедные карбонатами, а Ю.О. Гаврилов с соавторами [2008], изучавшие углеродистые отложения волжского яруса верхней юры в пределах северо-восточного замыкания Московской синеклизы (Костромская область), также отмечали в них обратную корреляцию между содержанием карбонатов и $C_{\text{орг}}$.

2. Изотопный состав углерода в сланценосных отложениях в основном легкий и утяжеляется одновременно с ростом концентрации ОВ и приближается к стандартным морским значениям в породах с $C_{\text{орг}} > 5\%$.

3. Изотопный состав кислорода не зависит от содержания глинистого материала и ОВ в породах и остается в них практически неизменным.

Интерпретировать эти закономерности в контексте изменений условий седиментации и диагенеза можно следующим образом.

Биопродуктивность бассейна в полесское время была высокой из-за поступления с суши значительной массы нутриентов. На процессы седиментации в пределах участка бассейна, где расположена скв. 168, наибольшее влияние оказывала ближайшая суша, находившаяся к западу—северо-западу от берега (см. рис. 1). Территория области сноса была существенно пенепленизирована. С нее осуществлялась подача в морской бассейн глинистого материала и питательных веществ (микроэлементов), что способствовало жизнедеятельности планктона и эвтрофикации бассейна. Источником нутриентов могли быть не только почва, но и породы, разрушавшиеся на суше, примыкающей к бассейну. На ней были широко представлены туфы и туффиты волынской серии

венда (ратайчицкая свита) (см. рис. 1). Обогащенность вулканогенного материала микроэлементами, способными спровоцировать эвтрофикацию седиментационного бассейна, хорошо известна. Однако следует указать на повышенные концентрации в этом материале такого важного элемента-эвтрофикатора, как фосфор. Среднее содержание P_2O_5 в ратайчицких туфах Беларуси составляет 0,42%, что заметно выше, чем, например, в нормально-осадочных глинах других подразделений венда (0,08–0,13%) [Махнач и др., 1976].

Припятский прогиб в полесское время переживал заключительную фазу позднедевонской рифтовой стадии [Геология Беларуси, 2001]. Скорость прогибания территории значительно снизилась, по сравнению с главной фазой рифтогенеза, но оставалась достаточно высокой. Прогибание носило пульсационный характер: то активизировалось, то замедлялось. В соответствии с этим в морском палеобассейне периодически менялась глубина, результатом чего стало чередование в разрезе пород с разной карбонатностью. Осадки, давшие начало известнякам и глинистым известнякам, среди которых встречаются строматолитовые, вероятно, накапливались во время эпизодов замедления прогибания на хорошо прогретых, освещенных и аэрируемых мелководных участках. Мергели, глинистые мергели и глины – маркеры эпизодов осадконакопления в относительно мелководных обстановках, возникавших при некомпенсированном прогибании дна бассейна. Можно предполагать, что в те отрезки времени, когда прогибание территории интенсифицировалось, усиливалась подача глинистого материала и нутриентов с суши. Ярким примером распределения литофаций в зависимости от глубины палеобассейна служат нижнефаменские межсоловые отложения Припятского прогиба: на конседиментационных приразломных поднятиях залегают карбонатные, в том числе органические породы, а в приразломных депрессиях – карбонатно-глинистые, нередко битуминозные [Девонская ..., 1981].

Литификация осадков полесского надгоризонта на мелководье протекала в окислительных условиях зоны диагенеза. Происходило быстрое удаление ОВ из осадка в результате его энергичного окисления свободным кислородом, а образующаяся в этом процессе углекислота с изотопно-легким органическим углеродом использовалась при кристаллизации диагенетических карбона-

тов, визуально не отличимых от седиментационных.

На более глубоких участках морского дна подзона диагенеза со свободным кислородом была, вероятно, сильно сокращена, а возможно, и вовсе не существовала. Процессы диагенеза происходили в восстановительных условиях. Основным (или единственным) окислителем ОВ здесь был кислород морских сульфатов (сульфат-редукция), который является значительно менее действенным агентом окисления, чем свободный кислород. Поэтому в существенно глинистых отложениях сохранилось и было фоссилизировано значительно больше ОВ, чем в карбонатных. В то же время, органического углерода, высвобождающегося в процессе сульфат-редукции и затем мобилизованного при диагенетическом карбонатообразовании, было недостаточно для того, чтобы значения $\delta^{13}C$ существенно снизились по сравнению с морским стандартом. Лишь в двух из 34 исследованных нами проб горючих сланцев ($C_{org} > 5\%$) были зафиксированы очень низкие значения $\delta^{13}C$ (–10,5 и –11,8‰), вероятно, связанные с диагенетическими сульфатредукционными процессами (см. табл. 2). Можно предположить, что в породах этих двух проб содержание седиментационного карбонатного материала очень низкое.

Континентальный сток, приносивший в бассейн седиментации глинистый материал и нутриенты, не оказывал “разбавляющего” воздействия на изотопный состав кислорода карбонатных компонентов сланценосных отложений. Значения $\delta^{18}O$ в этих породах находятся на том же уровне (около –5‰), который показан для фаменского века на глобальной хемотратиграфической кривой [Grossman, 2012]. Это согласуется с тем, что в низких широтах, где в позднедевонское время находилась территория Беларуси, изотопный состав кислорода метеорных осадков был близок к таковому морской воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты изучения изотопного состава углерода и кислорода в карбонатном веществе сланценосных отложений полесского надгоризонта верхнего фамена в Припятском прогибе сводятся к следующему.

1. Изотопный состав углерода и кислорода карбонатного материала в детально изученном разрезе скв. 168 на Любанском месторождении

горючих сланцев, в основном, несет информацию об условиях осадконакопления и диагенеза. Постдиагенетические изменения, связанные с инфильтрацией метеогенных вод, слабо затронули низкопроницаемые карбонатно-глинистые и глинисто-карбонатные породы. Эти преобразования, которые могли протекать во время перерыва в осадконакоплении между фаменом и средней юрой, установлены в единичных образцах, резко отличающихся от остальных пород очень низкими значениями и $\delta^{13}\text{C}$ ($-10.9\ldots-8.0\text{‰}$), и $\delta^{18}\text{O}$ ($-11.2\ldots-9.3\text{‰}$).

2. Средняя величина $\delta^{13}\text{C}$ для всех образцов пород, не измененных процессами катагенеза, составляет $-4.9 \pm 0.6\text{‰}$. Значения $\delta^{13}\text{C}$ возрастают по мере увеличения в породах содержания глинистого материала и ОВ.

3. В известняках и глинистых известняках ($C_{\text{орг}}$ $0.92 \pm 0.11\%$) значения $\delta^{13}\text{C}$ очень низкие ($-9.6 \pm 0.3\text{‰}$). Осадки, давшие начало этим породам, среди которых встречаются строматолитовые разности, накапливались на хорошо прогретых, освещенных и аэрируемых мелководных участках во время эпизодов замедления прогибания дна палеобассейна. Литификация осадков здесь протекала в окислительных условиях зоны диагенеза. Свободный кислород энергично окислял ОВ, исходное содержание которого в осадках было, очевидно, высоким на протяжении всего полесского времени. Образующаяся в этом процессе углекислота с изотопно-легким органическим углеродом затем использовалась при кристаллизации диагенетических карбонатов, визуально не отличимых от седиментационных.

4. В мергелях, глинистых мергелях и карбонат-содержащих глинах ($C_{\text{орг}}$ $6.02 \pm 0.80\%$) величина $\delta^{13}\text{C} = -3.5 \pm 0.6\text{‰}$, в том числе в горючих сланцах ($C_{\text{орг}} > 10\%$) — $-1.2 \pm 0.6\text{‰}$. Эти существенно глинистые породы — маркеры эпизодов относительно глубоководной седиментации, в течение которых происходило некомпенсированное осадконакоплением прогибание морского дна. Подзона диагенеза со свободным кислородом была по мощности сильно сокращена или вовсе отсутствовала. Основным (или единственным) окислителем ОВ здесь был кислород морского сульфата (сульфат-редукция), который является значительно менее действенным агентом окисления по сравнению со свободным кислородом. В связи с этим в существенно глинистых отложениях сохранилось и было fossilized значительное

количество ОВ по сравнению с относительно более карбонатными. Органического углерода, высвобождающегося в процессах сульфат-редукции и затем мобилизованного при диагенетическом карбонатообразовании, было недостаточно для того, чтобы значения $\delta^{13}\text{C}$ существенно снизились по сравнению с морским стандартом.

5. Изотопный состав карбонатного кислорода в породах, не преобразованных катагенезом, является неизменным и не зависит от содержания в них глины и ОВ. Значения $\delta^{18}\text{O}$ в исследованных породах (около -5‰) близко соответствуют показанным для фаменского века на глобальной хемотрастиграфической кривой. Это согласуется с тем, что в низких широтах, где в позднедевонское время находилась территория Беларуси, изотопный состав кислорода метеорных осадков, влиявших через континентальный сток на процессы формирования отложений, был близок к таковому морской воды.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках подпрограммы 4 “Структурно-вещественные комплексы Беларуси” Государственной программы научных исследований “Природопользование и экология” (2016–2020 гг.) и в соответствии с планом научно-исследовательских работ Геологического института РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ажгиревич Л.Ф.* Закономерности размещения и образования горючих ископаемых. Минск: Наука и техника, 1986. 175 с.
- Ажгиревич Л.Ф.* Сланценовая формация верхнего палеозоя Белоруссии. Минск: Наука и техника, 1982. 210 с.
- Гаврилов Ю.О., Щепетова Е.В., Rogov M.A., Шербинина Е.А.* Седиментология, геохимия и биота волжских углеродистых отложений северной части Среднерусского моря (Костромская область) // Литология и полезные ископаемые. 2008. № 4. С. 396–424.
- Галимов Э.М.* Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 1968. 226 с.
- Геология Беларуси / Ред. А.С. Махнач, Р.Г. Гарещкий, А.В. Матвеев и др. Минск: Институт геологических наук НАН Беларуси, 2001. 815 с.
- Девонская межсолевая толща Припятской впадины (региональные закономерности строения и состава) / Ред. А.С. Махнач, И.И. Урьев, С.А. Кручек и др. Минск: Наука и техника, 1981. 220 с.
- Жарков М.А.* История палеозойского соленакопления. Новосибирск: Наука, 1978. 272 с.

- Зоненшайн Л.П., Кузьмин М.И., Натапов Л.М. Тектоника литосферных плит территории СССР. Кн. 1. М.: Недра, 1990. 328 с.
- Махнач А.А. Катагенез и подземные воды. Минск: Наука и техника, 1989. 335 с.
- Махнач А.А., Михайлов Н.Д., Колосов И.Л., Шиманович В.М. Изотопы углерода и кислорода в девонских карбонатных образованиях Беларуси. Минск: Институт геологических наук АН Беларуси, 1994. 96 с.
- Махнач А.С., Веретенников Н.В., Шкуратов В.И., Бордон В.Е. Рифей и венд Белоруссии. Минск: Наука и техника, 1976. 360 с.
- Национальный атлас Беларуси. Минск: Белкартография, 2002. 292 с. (Нацыянальны атлас Беларусі. Мінск: РУП “Белкартаграфія”, 2002. 292 с.)
- Полезные ископаемые Беларуси / Ред. П.З. Хомич, С.П. Гудак, А.М. Синичка и др. Минск: Образование и воспитание (Адукацыя і выхаванне), 2002. 528 с.
- Стратиграфические схемы докембрийских и фанерозойских отложений Беларуси: объяснительная записка / Ред. С.А. Кручек, А.В. Матвеев, Т.В. Якубовская и др. Минск: Изд-во ГП “БелНИГРИ”, 2010. 282 с.
- Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. Т. 1. Типы литогенеза и их размещение на поверхности Земли. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 212 с.
- Стрельцова Г.Д. Состав и структурно-текстурные особенности сульфидной минерализации в сланцевосных отложениях Припятского прогиба // Геология осадочного чехла Белоруссии / Ред. В.А. Кузнецов. Минск: Наука и техника, 1984. С. 5–13.
- Холодов В.Н. Геохимия осадочного процесса. М.: ГЕОС, 2006. 608 с.
- Шванов В.Н., Фролов В.Т., Сергеева Э.И. и др. Систематика и классификации осадочных пород и их аналогов. СПб.: Недра, 1998. 352 с.
- Шербина В.Н. О методике массового определения карбонатности осадочных пород // Труды Института геологических наук АН БССР. Вып. 1. Минск: Изд-во АН БССР, 1958. С. 131–144.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар: Геопринт, 2011. 742 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Соотношения изотопов углерода в стратисфере и биосфере: четыре сценария // Биосфера. 2010. Т. 2. № 2. С. 231–246.
- Becker R.T., Gradstein F.M., Hammer O. The Devonian Period // The Geologic Time Scale 2012. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo: Elsevier, 2012. P. 559–601.
- Grossman E.L. Oxygen Isotope Stratigraphy // The Geologic Time Scale 2012. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo: Elsevier, 2012. P. 181–206.
- Rozanski K., Araguas-Araguas L., Gonfiantini R. Isotopic patterns in modern global precipitation // Climate Change in Continental Isotopic Records (Geophysical Monograph 78) / Eds P.K. Swart, J. McKenzie, S. Savin. Washington, DC: American Geophysical Union, 1993. P. 1–36.
- Saltzman M.R., Thomas E. Carbon Isotope Stratigraphy // The Geologic Time Scale 2012. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, N.Y., Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo: Elsevier, 2012. P. 207–232.

Carbon and Oxygen Isotopes and Forming Conditions of the Upper Famennian Shale-Bearing Deposits of the Pripyat Trough in the South of Belarus

A. A. Makhnach^{1, #}, B. G. Pokrovsky^{2, ##}, O. V. Murashko¹, O. L. Petrov²

¹“Institute of Geology” Branch of the State Enterprise “Research and Production Centre for Geology”, acad. Kuprevich str. 7, Minsk, 220141 Belarus

²Geological Institute of the Russian Academy of Sciences, Pyzhevsky lane 7, Moscow, 119017 Russia
#e-mail: amakhnach1951@gmail.com

##e-mail: pokrov@ginras.ru

Received April 08, 2019; revised April 8, 2019; accepted July 22, 2019

The behaviour of carbon and oxygen stable isotopes in carbonates during deposition and diagenesis of the Upper Famennian sediments in the Pripyat Trough (south of Belarus) characterized by high biological productivity is discussed in the paper. $\delta^{13}\text{C}$ values in limestones and clayey limestones (C_{org} 0.92 $\pm$ 0.11%) are very low ($-9.6 \pm 0.3\text{‰}$). Sediments from which these rocks formed were deposited within shallow water parts of the basin when the sea bottom bowing became slower. Lithification of the sediments took place in oxidative conditions of diagenetic zone. Active oxidation of the organic matter by free oxygen occurred. Carbon dioxide with isotopically light organic carbon formed in this process was used during crystallization of diagenetic carbonates which are not visually distinguished from the depositional ones. $\delta^{13}\text{C}$ values in marls, clayey marls and carbonate-bearing clays (C_{org} 6.02 $\pm$ 0.80%) are as high as $-3.5 \pm 0.6\text{‰}$ while in combustible shales ($C_{\text{org}} > 10\%$) they are even higher ($-1.2 \pm 0.6\text{‰}$). These clayey rocks mark episodes of deposition in rather

deep water conditions which appeared when the sea bottom bowing was not compensated by sediment accumulation. Diagenetic zone with free oxygen was essentially decreased or was absent at all. Oxygen of the sea water sulphate was the main or single oxidizer of the organic matter here (sulphate reduction). Sulphate oxygen is a weaker oxidizing agent than free oxygen. That's why much more organic matter amount remained and was fossilized in clayey deposits than in carbonate ones. It was not enough of organic carbon generated by sulphate reduction and than used in formation of diagenetic carbonates for significant decreasing $\delta^{13}\text{C}$ values in comparison with the sea carbonate standard. Isotopic composition of carbonate oxygen in the studied rocks is invariable and does not depend on clay and organic matter contents. $\delta^{18}\text{O}$ values are at the level (near -5‰) which is shown in the global chemostratigraphic curve for the Famennian Age. This fact is in accord with the supposition that the oxygen isotopic composition of atmospheric precipitates which had an influence on sediment formation by continental flow is close to that of sea water in low latitudes where the territory of Belarus was in the Late Devonian.

Keywords: Belarus, Famennian, combustible shales, carbon and oxygen isotopes.