

Maria KITA-BADAK, Jerzy BADAŁ, Marian SAŁDAN

## Charakterystyka łupków uranonośnych serii menilitowej w Karpatach środkowych

### WSTĘP

Obecność skał o podwyższonej zawartości uranu stwierdzono po raz pierwszy w 1956 r. w Bezmiechowej Górnej koło Leska w trakcie badań bitumiczności łupków serii menilitowej. Dalsze prace terenowe ujawniły występowanie takich łupków w innych miejscowościach. Wyniki wstępnych badań przedstawione zostały przez M. Kita-Badał i J. Badała w 1960 r. Skromny materiał, jakim wówczas dysponowano, oraz niewielka ilość oznaczeń zawartości uranu nie dawały podstaw do ustalenia ogólniejszych prawideł odnośnie do występowania łupków uranonośnych. Prace wykonane w latach 1959—1962 uzupełniły rozpoznanie i dały podstawę do ogólnej oceny radioaktywności serii menilitowej w Karpatach środkowych, na obszarze od rzeki Białej do wschodniej granicy państwa.

Badania terenowe polegały na wykonaniu pomiarów promieniowania gamma pełnych profilów serii menilitowej lub odsłoneń naturalnych z różnych elementów tektonicznych i miejscowości (fig. 1). Pomiary promieniowania gamma wykonywano za pomocą radiometrów typu Geigera-Müllera lub scyntylacyjnych. W przypadku pozytywnych wyników pomiarów opróbowywano interesujące odcinki profilów lub odsłonecia łupków menilitowych. W pobranych próbkach określano chemicznie zawartość uranu, a w czterech przypadkach toru. W niektórych próbkach oznaczono również równowagę promieniotwórczą Ra/U. Analizy chemiczne pierwiastków promieniotwórczych wykonali: A. Jęczalik, B. Lisowa i T. Morawska w Pracowni Radiochemii Zakładu Złóż Pierwiastków Rzadkich i Promieniotwórczych Instytutu Geologicznego.

Przy wykonywaniu prac korzystaliśmy z życzliwych uwag i wskazówek Prof. dr inż. H. Gruszczyka, za co w tym miejscu pragniemy serdecznie podziękować.

### WYKSZTAŁCENIE LITOLOGICZNE I BITUMICZNOŚĆ SERII MENILITOWEJ

Pod względem facjalnym w serii menilitowej wydzielić można (J. Badał, w druku): a) utwory facji ilastej z rogowcami lub marglami krzemionkowymi w spągu, b) utwory facji marglistej, c) utwory facji

ilasto-piaszczystej z rogowcami w spągu, oraz d) utwory facji marglisto-piaszczystej.

Utwory facji ilastej reprezentowane są głównie przez czarne łupki bitumiczne. Spąg serii zbudowany jest zazwyczaj z rogowców, które na ogół tworzą stały poziom. W zachodniej części obszaru w rejonie Jasła i Gorlic rogowce częściowo zastąpione są przez margle krzemionkowe. Wyżej występują czarne łupki ilaste, niekiedy łupki krzemionkowe, a w niektórych obszarach ilaste łupki brunatne, słabiej bitumiczne niż łupki czarne. W górnej części, wśród czarnych łupków ilastych, pojawiają się wkładki szarych i popielatoszarych łupków marglistych oraz sporadycznie cienkie ławice rogowców.

W czarnych łupkach facji ilastej zawartość pirobityminów waha się przeciętnie w granicach 1÷2%. Niższe ilości substancji bitumicznej (poniżej 1%) wykazują brunatne łupki ilaste oraz czarne łupki krzemionkowe. Zawartość pirobityminów w łupkach marglistych jest również niewielka, a w wielu przypadkach nie ma ich w ogóle.

Bogatsze koncentracje pirobityminów obserwuje się w dolnej części serii menilitowej. Przeważnie występują one w sąsiedztwie rogowców leżących w stropie lub spągu łupków ilastych. Miąższości tego rodzaju utworów są zmienne i wahają się 0,33÷1,60 m. Maksymalna wydajność cleju łupkowego wynosi 7,59%. Pokłady tych łupków charakteryzują się zazwyczaj podwyższonym natężeniem promieniowania gamma. Sporadycznie obserwuje się również bogatsze koncentracje pirobityminów w wyższych częściach serii menilitowej, współwystępujących z ławicami rogowców.

Utwory facji marglistej znane są z dwóch izolowanych obszarów, a mianowicie Bezmiechowej Górnej i Grybowa. Reprezentowane są one przez kompleks naprzemianległych warstw czarnych bitumicznych łupków ilastych oraz szarych, popielatoszarych i czarnych łupków marglistych. Sporadycznie występują w nich przerosty ilów zielonych, cienkich warstw piaskowców oraz ankerytów.

W facji marglistej bogatsze koncentracje pirobityminów (do 12,3%) występują w spągu serii menilitowej. Charakteryzują się one podwyższonym natężeniem promieniowania gamma. W nadległych łupkach ilastych zawartość oleju łupkowego waha się w granicach 1÷2%, a sporadycznie osiąga 3%. Łupki margliste z zasady wykazują zawartości poniżej 1% oleju łupkowego.

Utwory facji ilasto-piaszczystej wiążą się w zasadzie z jednostką skolską. Wyróżnić w nich można: poziom dolny, środkowy i górny. Poziom dolny — ilasty reprezentowany jest w części przyspągowej przez serię rogowców, margli i łupków krzemionkowych, nad którymi leżą czarne ilaste łupki bitumiczne, sporadycznie z cienkimi wkładkami piaskowców typu kliwskiego. Poziom środkowy — piaskowcowy — tworzą kremowe i kremowoszare piaskowce kliwskie. Poziom górny — ilasty — zbudowany jest z czarnych łupków ilastych, słabo bitumicznych ze sporadycznymi wkładkami piaskowców i szaropopielatych łupków marglistych.

W utworach facji ilasto-piaszczystej czarne łupki ilaste wykazują z reguły zawartości oleju łupkowego w granicach 1÷3%. Niższe ilości

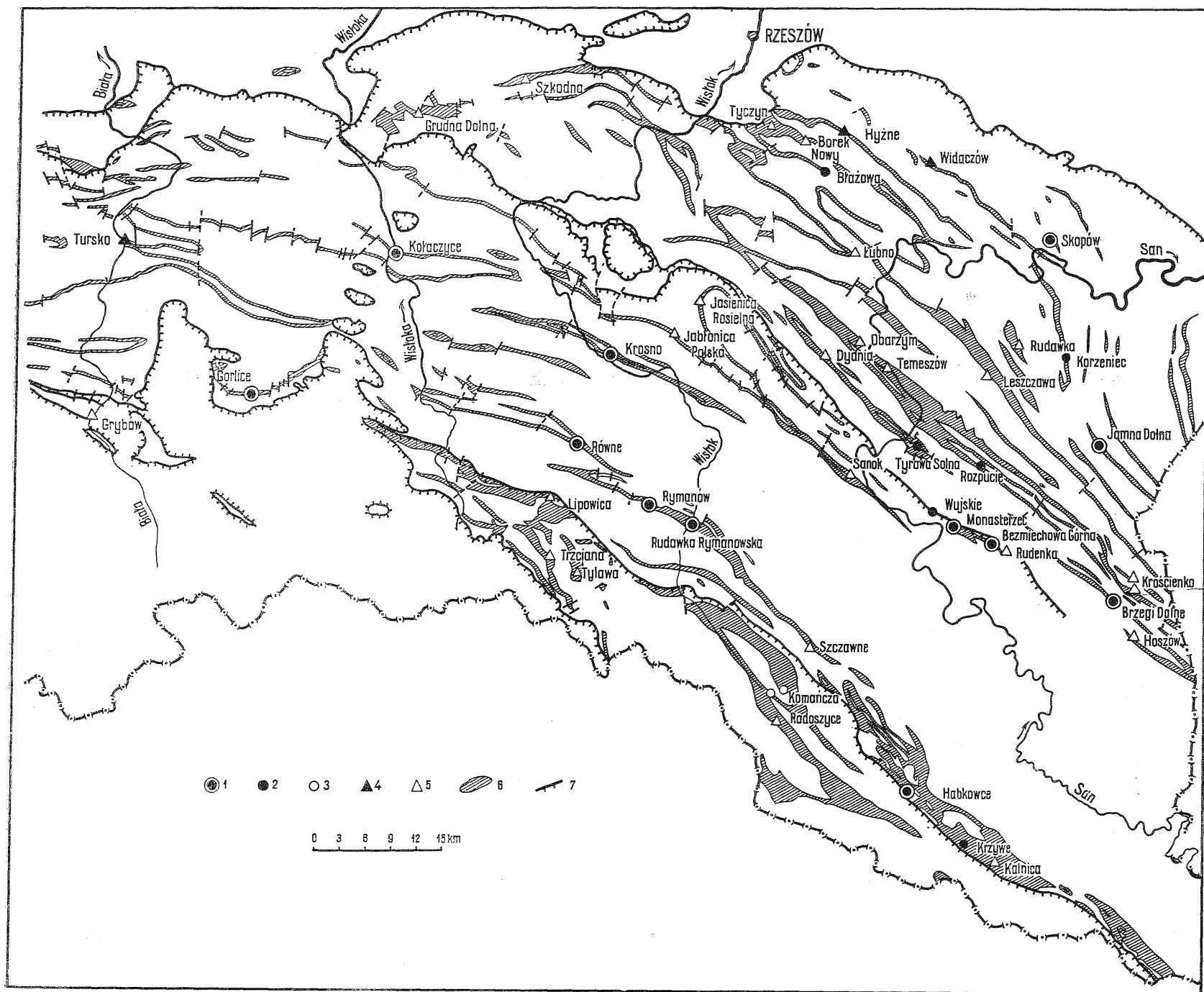


Fig. 1. Mapa występowania łupków uranonośnych na tle wychodni utworów serii menilitowej w Karpatach środkowych

Occurrence map of uraniumiferous shales and of outcrops of menilite series in the Middle Carpathians

1 — miejsca występowania łupków uranonośnych o zawartości powyżej 35.10-4% uranu; 2 — miejsca występowania łupków uranonośnych o zawartości uranu 30-35.10-4%; 3 — miejsca stwierdzonych występowania łupków o zawartości uranu populacji normalnej; 4 — miejsca podwyższonych koncentracji pierwiastków promieniotwórczych ustalone radiometrycznie; 5 — miejsca, w których nie stwierdzono anomalii radioaktywnych; 6 — wychodnie utworów serii menilitowej; 7 — granice nasunięć

1 — occurrence sites of uraniumiferous shales containing more than 35.10-4 per cent uranium; 2 — occurrence sites of uraniumiferous shales containing from 30 to 35.10-4 per cent uranium; 3 — occurrence sites of shales containing uranium in normal population; 4 — points of increased concentration of radioactive elements established by means of radiometric method; 5 — localities in which no radioactive anomalies have been ascertained; 6 — outcrops of menilite series; 7 — boundaries of overfolds

stwierdzano sporadycznie w łupkach brunatnoczarnych. Podwyższone zawartości oleju łupkowego związane są głównie z wkładkami łupków ilastych, występujących wśród piaskowców lub rogowców. Ilość jego wynosi wówczas powyżej 5%, a maksymalnie sięga do 9%. Miąższość takich wkładek dochodzi do 4,5 m. Niekiedy wykazują one podwyższone natężenie promieniowania gamma.

Utwory facji marglisto-piaszczystej obejmują obszar fałdów dukielsko-użockich oraz izolowane obszary w rejonie Tyrawy Solnej koło Sanoka, Szkodnej koło Ropczyc, Gorlic i Frysztaku. Na obszarze fałdów dukielsko-użockich wydziela się dolne warstwy menilitowe, zwane również marglami podcergowskimi, piaskowce cergowskie, łupki cergowskie oraz górne warstwy menilitowe, wykształcone przeważnie jako łupki brunatne i czarne, zawierające niekiedy wkładki rogowców, piaskowców lub szarych łupków marglistych.

Na pozostałych obszarach występowania (w Tyrawie Solnej, Szkodnej, Gorlicach i Frysztaku) warstwy menilitowe wykształcone są odmiennie. Wspólną ich cechą jest występowanie znacznych ilości łupków marglistych, szarych, szaroczarnych i czarnych.

Łupki bitumiczne na obszarze fałdów dukielsko-użockich występują w górnej części serii menilitowej, powyżej łupków cergowskich. Wykazują one przeciętnie około 2% pirobituminów. Wyższe koncentracje rzędu 4% stwierdzano w czarnych łupkach ilastych, zalegających zwykle w sąsiedztwie rogowców lub piaskowców. Nie wykazywały one podwyższonego natężenia promieniowania gamma.

W pozostałych obszarach występowania utworów facji marglisto-piaszczystej bogatsze koncentracje pirobituminów obserwowano w spągu serii menilitowej. Występują one zwykle w postaci wkładek wśród rogowców lub w warstwach podrogowcowych. Miąższości ich są zmienne 0,2÷2,5 m, a wydajność oleju łupkowego waha się w granicach 4÷7%. Niektóre poziomy tych łupków wykazują podwyższoną radioaktywność gamma. Łupki ilaste tej facji, występujące poza zasięgiem rogowców, zawierają przeciętnie 1÷2% pirobituminów. Niższe zawartości wykazują łupki margliste, a niejednokrotnie obserwuje się ich odmiany nie zawierające w ogóle substancji bitumicznej.

Czarne bitumiczne łupki ilaste serii menilitowej Karpat środkowych wykazują średnio 1÷2% oleju łupkowego. Zawierają one zazwyczaj nieco więcej pirobituminów w przypadku występowania ich w facji ilastej. Mniejsze zawartości obserwowano w łupkach czarnych w utworach facji marglistej, gdzie zazwyczaj ich udział jest podrzędny. W kierunku stropu serii menilitowej ilość pirobituminów w czarnych łupkach ilastych zmniejsza się.

Bogatsze koncentracje substancji bitumicznej związane są z czarnymi łupkami ilastymi. Mają one kształt rozległych soczewek, występujących wśród łupków zawierających 1÷2% oleju łupkowego. W większości przypadków obserwuje się je w dolnej części serii menilitowej. Zazwyczaj tworzą one wkładki wśród rogowców albo występują w ich spągu lub stropie. Podobnego typu wkładki obserwowano w facji ilasto-piaszczystej, gdzie stwierdzano je wśród piaskowców. W przypadku braku rogowców lub piaskowców, jak to ma miejsce w facji marglistej, bogate

koncentracje reprezentowane są przez czarne łupki ilaste napotymane w spągu serii menilitowej.

Bogate łupki bitumiczne, występujące w sąsiedztwie rogowców, osiągnęły miąższości 0,2÷2,5 m, a maksymalną wydajność oleju łupkowego rzędu 7,6%. Podobnego typu łupki stwierdzano wśród piaskowców. Tworzą one wkładki o miąższości 0,3÷4,5 m, a zawartość pirobituminów sięga w nich maksymalnie 9%. Łupki bitumiczne, występujące w spągu serii w utworach facji marglistej, osiągnęły miąższość do 5 m, a wydajność oleju wynosi średnio 4,25%.

We wszystkich zbadanych pokładach łupków bitumicznych obserwowano znaczne zróżnicowanie zawartości pirobituminów tak w profilu pionowym, jak i wzdłuż ławic.

### CHARAKTERYSTYKA WYSTĘPOWAŃ ŁUPKÓW URANONOŚNYCH

Prowadzone badania radioaktywności gamma serii menilitowej w Karpatach środkowych wykazały, iż niektóre odmiany łupków wykazują podwyższone zawartości uranu w stosunku do skał otaczających. W oparciu o wykonane analizy (tabela 1) i wykres statystyczny zawartości uranu (tabela 2 i fig. 3) w analizowanych próbkach stwierdzono, iż zawartość klarkowa uranu w badanych próbkach łupków serii menilitowej wynosi  $12 \cdot 10^{-40}\%$ . Wartość tę przyjęto jako zawartość klarkową dla łupków serii menilitowej. Jako zawartość podwyższoną przyjęto ilość uranu wyższą od  $30 \cdot 10^{-40}\%$ . Łupki o takiej zawartości uranu ograniczają się tylko do pewnych obszarów. Wydzielić można wśród nich trzy strefy, a mianowicie: północną, środkową (samocką) i południową.

Strefa północna obejmuje występowania łupków uranonośnych w Jamnej Dolnej i Korzeńcu koło Birczy, Skopowie, Hyżnym i Błażowej. W obszarach położonych bardziej na zachód od tej strefy obserwacje prowadzono, między innymi, w Szkodnej i Grudnej, gdzie nie stwierdzono anomalii radioaktywnych.

W Jamnej Dolnej łupki o podwyższonym natężeniu promieniowania zarejestrowano w dwóch odsłonięciach na prawym brzegu potoku jamnejskiego, położonych w odległości około 500 m od siebie. W obydwu odsłonięciach łupki te stwierdzono w spągu serii menilitowej, w ławicy o miąższości 0,75 m, leżącej około 2 m nad łupkami pstryimi. Wykształcone są one w postaci czarnych łupków ilastych, bitumicznych, o podzielnosci płytkowej z nalotami jarosytu. Obecność tych łupków w dwóch od siebie oddalonych odsłonięciach wskazuje na szersze rozprzestrzenienie łupków uranonośnych. Natężenie promieniowania gamma opisywanych łupków sięga  $55 \mu\text{r/h}$ , a zawartość uranu waha się w granicach  $30 \div 80 \cdot 10^{-40}\%$  (tabela 1), przy ilości pirobituminów w granicach  $2,82 \div 4,03\%$ .

Niewielkie podwyższenie promieniowania gamma ( $39 \mu\text{r/h}$ ) stwierdzono w Korzeńcu w odsłonięciu przy drodze Bircza — Przemyśl. Występują tam łupki czarne o oddzielnosci płytkowej, które wykazują zawartość oleju łupkowego w ilości 2,24%. Zawartość uranu w tych łupkach wynosi  $30 \cdot 10^{-40}\%$ .

W Skopowie łupki uranonośne zarejestrowano w znanym odsłonięciu ze szczątkami ryb, położonym na zachód od cerkwi. Łupki te wykazują

Tabela 1

## Wyniki badań łupków uranonośnych serii menilitowej w Karpatach środkowych

Miejscowość	Natężenie promieniowania w $\mu\text{r/h}$	Zawartość uranu n. 10 <sup>-4</sup> %	Równowaga promieniowania Ra/U %	Zawartość oleju łupkowego w %
Bezmiechowa Górna	100	620	—	12,3
Bezmiechowa Górna (sztolnia)	14,3	14,3	—	3,0
Bezmiechowa Górna (sztolnia)	—	250	—	8,0
Bezmiechowa Górna (sztolnia)	—	66	—	5,5
Bezmiechowa Górna (sztolnia)	—	24	—	3,4
Bezmiechowa Górna (sztolnia)	110	460	—	—
Bezmiechowa Górna (sztolnia)	80	200	—	—
Bezmiechowa Górna (sztolnia)	70	160	—	—
Bezmiechowa Górna (sztolnia)	15	10	—	—
Bezmiechowa Górna	126	67,5	—	—
Bezmiechowa Górna	126	27	—	—
Bezmiechowa Górna	92	155	92,3	—
Bezmiechowa Górna	82	135	—	—
Bezmiechowa Górna	37	35	—	—
Błażowa	18	30	—	—
Brzegi Dolne	24	30	—	—
Brzegi Dolne	27	50	—	9,12
Brzegi Dolne	50	30	—	2,88
Gorlice	31	100	74	1,75
Gorlice	n.b.	60	analiza kontrolna	
Gorlice	16	70	—	—
Habkowce	40	40	—	0,51
Iwla	35	10,5	—	—
Iwla	35	15	—	—
Iwla	35	4,8	—	—
Iwla	35	9	—	—
Iwla	35	7	—	—
Iwla	35	27	—	—
Iwla	35	15	—	—
Iwla	35	12	—	—
Iwla	35	7	—	—
Iwla	35	12	—	—
Jamna Dolna	55	50	74	4,03
Jamna Dolna	n.b.	80	analiza kontrolna	

Miejscowość	Natężenie promieniowania w $\mu\text{r/h}$	Zawartość uranu n. $10^{-4}\%$	Równowaga promieniowania Ra/U %	Zawartość oleju łupowego w %
Jamna Dolna	45	30	—	2,82
Kołaczyce	13	10	—	—
Kołaczyce	10	70	—	4,00
Komańcza	10	0	—	0
Komańcza-Letnisko	18	0	—	0
Korzeniec	39	30	—	2,24
Krosno — góra św. Wojciecha	11	50	—	—
Krosno — góra św. Wojciecha	11	10	—	1,39
Krzywe	29	30	—	2,23
Monasterzec — spąg serii	10	50	—	5,29
Monasterzec — spąg serii	13	60	—	5,29
Monasterzec — spąg serii	20	50	—	3,36
Monasterzec — spąg serii	45	100	59	4,00
Monasterzec — spąg serii	n.b.	70	analiza kontrolna	
Monasterzec — spąg serii	40	50	—	3,87
Monasterzec — spąg serii	25	60	—	3,87
Monasterzec — spąg serii	31	60	—	4,29
Monasterzec — spąg serii	25	20	—	2,83
Monasterzec — spąg serii	15	20	—	2,83
Monasterzec — środkowy pokład	40	230	—	5,07
Monasterzec — środkowy pokład	45	25	—	4,20
Równe	14	50	—	—
Rozpucie — sztolnia	34	40	—	—
Rozpucie — sztolnia	40	35	—	—
Rudawka Rymanowska — 1 pokład	25	50	—	4,37
Rudawka Rymanowska — 2 pokład	28	50	—	4,14
Rymanów Zdrój	9	50	—	—
Skopów	39	30	—	3,66
Skopów	45	40	—	4,62
Skopów	46	40	—	4,62
Tyrawa Solna — spąg	60	13,5	—	3,00
Tyrawa Solna — spąg	74	9	—	4,10
Tyrawa Solna — spąg	50	9	—	3,57
Tyrawa Solna — łupek krzemionkowy	35	2,8	—	—
Tyrawa Solna — rogowiec	15	2,5	—	—
Tyrawa Solna — górna część	38	10	—	—

Miejscowość	Natężenie promieniowania w $\mu\text{r/h}$	Zawartość uranu n. $10^{-4}\%$	Równowaga promieniowania Ra/U %	Zawartość oleju łupkowego w %
Tyrawa Solna — górna część	113	20	—	—
Tyrawa Solna — górna część	132	10	103	—
Tyrawa Solna — górna część	n.b.	10	analiza kontrolna	—
Tyrawa Solna — górna część	160	10	—	—
Tyrawa Solna — górna część	n.b.	20	analiza kontrolna	—
Tyrawa Solna — górna część	132	20	—	—
Tyrawa Solna — górna część	40	20	—	—
Tyrawa Solna — górna część	45	20	—	—
Tyrawa Solna — górna część	63	0	—	—
Tyrawa Solna — górna część	80	10	—	—
Tyrawa Solna — górna część	60	20	—	—
Tyrawa Solna — górna część	55	20	—	—
Tyrawa Solna — górna część	58	20	—	—
Tyrawa Solna — górna część	58	20	—	—
Tyrawa Solna — górna część	110	20	—	—
Tyrawa Solna — górna część	44	30	118	—
Tyrawa Solna — górna część	n.b.	50	analiza kontrolna	—
Tyrawa Solna — górna część	230	20	—	—
Wujskie	82	13,5	—	4,89
Wujskie	82	31	—	6,96
Wujskie	53	12	—	4,07

natężenie promieniowania gamma rzędu  $36\div 46 \mu\text{r/h}$ , a zawartość uranu w ilości  $30\div 40 \cdot 10^{-4}\%$ . Wykształcone są one w postaci łupków czarnych o oddzielności płytkowej. Zawartość pirobituminów sięga w nich do  $4,62\%$ .

Niejednokrotnie przyjmuje się (V. E. Swanson, 1956), że istnieje związek między uranem osadzającym się w środowisku morskim a szczątkami kostnymi bogatymi w  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Takim kolektorem w przypadku serii melilitowej mogłyby być szczątki ryb. Niestety zarówno w Skopowie, jak i w Jamnej Dolnej nie stwierdzono wyższych koncentracji uranu w poziomach zawierających znaczne ilości szczątków ryb. Napotkane w tych miejscach podwyższone natężenia promieniowania gamma związane były z bitumicznymi łupkami ilastymi.

W Hyżnym łupki uranonośne występują w spągu serii melilitowej. Tworzą one warstwę miąższości około 1 m, występującą nad zielonymi marglami eoceńskimi. Wykształcone są jako łupki czarne o oddzielności płytkowej z cienkimi przerostami rogowców. Zawartość pirobituminów sięga w nich  $4\%$ , a natężenie promieniowania gamma wynosi  $35\div 40 \mu\text{r/h}$ .



W ich stropie obecne są rogowce oraz łupki czarne, wykazujące radioaktywność gamma rzędu  $14 \mu\text{r/h}$ .

W Błazowej łupki o podwyższonej zawartości uranu stwierdzono w odsłonięciach serii menilitowej przy drodze Błazowa — Piątkowa. Wykształcone są one jako łupki czekoladowe o oddzielności liściastej. Wykazują natężenie promieniowania w wysokości  $18 \mu\text{r/h}$ , przy zawartości uranu w ilości  $30.10^{-4}\%$ .

Najbardziej interesujące przejawy mineralizacji uranowej stwierdzono w strefie sanockiej, w pasie ciągnącym się od Brzegów Dolnych koło Ustrzyk, przez Bezmiechową Górną aż do Kołaczyc (fig. 1).

W Brzegach Dolnych skały o podwyższonym natężeniu promieniowania gamma występują w dolnej części serii menilitowej około 10 m od spągu. Odślaniają się one w dnie i w brzegach potoku Strwiąż, w ławicy o miąższości około 1 m. Wykształcone są w postaci łupków czarnych o podzielności płytkowej z nalotami jarosytu. Charakteryzują się one natężeniem promieniowania gamma, wynoszącym  $24\div 50 \mu\text{r/h}$ . Zawartość uranu wynosi w nich  $30\div 50.10^{-4}\%$ , a substancji bitumicznej do  $9,12\%$ . Wyżej leżące łupki wykazują natężenie promieniowania gamma w wysokości  $20\div 25 \mu\text{r/h}$ .

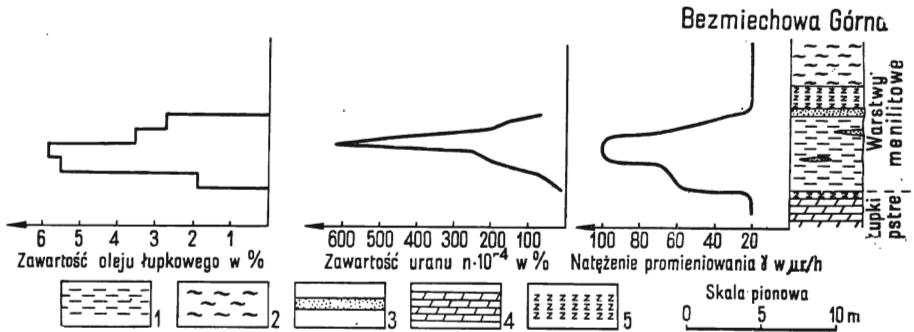


Fig. 2. Profil dolnej części serii menilitowej strefy sanockiej (Bezmiechowa Górna) wraz z wykresami natężenia promieniowania gamma, zawartości uranu i oleju łupkowego

Profile of the lower part of menilite zone of Samok (Bezmiechowa Górna) and diagrams of gamma radiation intensity and of uranium and shale oil contents

1 — łupki czarne, bitumiczne; 2 — łupki szare, szaropopielate, margliste; 3 — piaskowce (wszystkie odmiany); 4 — łupki czerwone, margliste; 5 — łupki zielone  
 1 — black oil shales; 2 — marly grey-ashy and grey shales; 3 — sandstones (all varieties); 4 — marly red shales; 5 — green shales

W Bezmiechowej Górnej (fig. 2) w spągu serii menilitowej występuje poziom łupków uranonośnych, charakteryzujący się podwyższoną zawartością substancji bitumicznej. Miąższość jego wynosi  $2\div 5$  m. Ma on kształt rozległej soczewki o rozmiarach rzędu kilku kilometrów. Skały uranonośne wykształcone są jako łupki czarne o oddzielności płytkowej z nalotami jarosytu, wodorotlenków żelaza oraz sporadycznie z cienkimi przerostami piaskowców i ilów zielonych. Zawartość substancji bitumicznej wynosi średnio  $4,25\%$ , wykazuje przy tym znaczne zróżnicowanie w profilu pionowym. Wyższe zawartości tego składnika, sięgające  $12,3\%$

oleju łupkowego, obserwowano w części środkowej, a niższe — w stropie i w spągu. Natężenie promieniowania gamma w tych łupkach jest kilkakrotnie wyższe w skałach otaczających, których aktywność waha się w granicach  $8\div 10\ \mu\text{r/h}$ . Maksymalne natężenie promieniowania gamma stwierdzono w części środkowej poziomu do  $126\ \mu\text{r/h}$ . W kierunku stropu i spągu ulega ono zmniejszeniu odpowiednio do  $60\ \mu\text{r/h}$  oraz  $50\ \mu\text{r/h}$ . Również zawartość uranu jest zmienna. Najwyższe jego zawartości ( $620\cdot 10^{-4}\%$  i  $460\cdot 10^{-4}\%$ ) stwierdzono w części środkowej poziomu, średnia zawartość zaś uranu w tej części wynosiła  $200\cdot 10^{-4}\%$ . Wskazuje to na najsilniejsze zmineralizowanie uranem środkowej części poziomu łupków uranonośnych w Bezmiechowej Górnej. W kierunku stropu i spągu poziomu ilość uranu zmniejsza się do  $10\cdot 10^{-4}\%$ . Z poziomu tego wykonano 25 oznaczeń, w których zawartość uranu waha się  $10\div 620\cdot 10^{-4}\%$  (tabela 1), a średnio wynosi  $110\cdot 10^{-4}\%$ .

W Bezmiechowej Górnej obserwowano na ogół zgodność występowania zwiększonej zawartości uranu z łupkami o wyższej zawartości substancji bitumicznej. Wskazuje to na istnienie współzależności między zawartością uranu a ilością substancji bitumicznej.

W Monastercu łupki uranonośne napotkano w dolnej części serii menilitowej, w odsłonięciach w brzegach potoku Adyszów. Występują one w dwóch oddzielnych poziomach.

Poziom dolny tworzą czarne ilaste łupki bitumiczne o oddzielności płytkowej. Stwierdzono je w ławicy o miąższości 1,7 m, znajdującej się około 1 m powyżej zielonych łupków eoceńskich. Wykazują one natężenie promieniowania gamma sięgające do  $45\ \mu\text{r/h}$  a zawartość uranu wynosi maksymalnie  $100\cdot 10^{-4}\%$  (tabela 1). Zawartość pirobituminów w tych łupkach wynosi około 5%. Występujące nad nimi rogowce wykazują radioaktywność gamma rzędu  $10\ \mu\text{r/h}$ .

Poziom górny o miąższości 1,6 m stwierdzono około 45 m powyżej spągu serii menilitowej. Występują w nim łupki czarne, ilaste, bitumiczne, o oddzielności płytkowej, z nalotami jarosytu, zawierające średnio 4,16% substancji bitumicznej. Natężenie promieniowania gamma waha się w granicach  $40\div 45\ \mu\text{r/h}$ , a zawartość uranu sięga do  $230\cdot 10^{-4}\%$ .

W Wujskim łupki o podwyższonej radioaktywności gamma występują w dolnej części serii menilitowej, przynależnej do jednostki podśląskiej. Widoczne są one w niewielkim odsłonięciu nad potokiem, w odległości około 150 m na południe od cerkwi. Wykształcone są jako łupki czarne o oddzielności płytkowej, miejscami zlustrowane i pofałdowane. Stwierdzono w nich natężenie promieniowania gamma w granicach  $53\div 82\ \mu\text{r/h}$ , a zawartość uranu wynosi maksymalnie  $31\cdot 10^{-4}\%$ . Zawartość pirobituminów w tych łupkach waha się  $4,07\div 6,96\%$ , a w łupkach o najwyższej zawartości uranu ( $31\cdot 10^{-4}\%$ ) ilość substancji bitumicznej wynosi 6,96%. W pewnym stopniu obserwuje się również współzależność między zawartością uranu i substancji bitumicznej.

W Tyrawie Solnej łupki o podwyższonej radioaktywności występują w dolnej części serii menilitowej. Widoczne są one w brzegach potoku płynącego koło kopalni ropy naftowej. Wyróżnić tam można cztery poziomy o podwyższonej radioaktywności.

Poziom pierwszy o miąższości około 1,5 m występuje około

1 m nad eoceńskimi łupkami pstryymi. Tworzą go czarne łupki o podzielności płytkowej i liściastej, zawierające około 4% substancji bitumicznej. Natężenie promieniowania jest zmienne. Najwyższe wartości osiąga w części środkowej (74  $\mu\text{r/h}$ ), niższe w spągu (60  $\mu\text{r/h}$ ), a najniższe w stropie (35  $\mu\text{r/h}$ ). Zawartość uranu waha się 10÷50.10<sup>-4</sup>‰.

Poziom drugi napotkano w odległości około 30 m od spągu serii menilitowej. Miąższość jego wynosi około 5 m. Łupki radioaktywne występują w trzech oddzielnych, 1-metrowych warstwach. Wykształcone są one jako łupki czarne, margliste, grubopłytkowe, o oddzielności nieregularnej i liściastej. Zawartość pirobituminów w tych utworach jest minimalna i wynosi około 0,5‰. Towarzyszą im ławice piaskowców stalowoszarych, wapnistych, o zmiennym uziarnieniu. Natężenie promieniowania gamma waha się w granicach od 35  $\mu\text{r/h}$  w warstwie spągowej do 72  $\mu\text{r/h}$  w utworach stropowych.

Poziom trzeci o miąższości około 1 m występuje 38 m powyżej spągu serii menilitowej. Jest to kompleks naprzemianległych, cienkich ławic czarnych łupków ilastych i marglistych z przerostami drobnziarnistych, stalowoszarych piaskowców wapnistych z biotytem i glaukonitem. Natężenie promieniowania gamma jest zmienne w granicach 150÷350  $\mu\text{r/h}$ .

Poziom czwarty o miąższości około 4 m stwierdzono w czarnych łupkach marglistych, występujących poniżej piaskowców kliwskich. Zbudowany jest on z łupków o oddzielności nieregularnej i liściastej, wykazujących zawartość pirobituminów w granicach 0,5÷1‰. Natężenie promieniowania gamma waha się 120÷480  $\mu\text{r/h}$ . Najwyższą wartość wykazują łupki znajdujące się w stropie tego poziomu. Są to zarazem najwyższe wartości, jakie dotychczas stwierdzono w utworach serii menilitowej w Karpatach. Zawartość uranu w tym poziomie jest mała i waha się w granicach 10÷30.10<sup>-4</sup>‰. Tak znaczne natężenie promieniowania gamma spowodowane jest przesunięciem równowagi radioaktywnej Ra/U w stronę radu.

Badania radiometryczne utworów serii menilitowej Potoka-Turaszówki dostarczyły wyników negatywnych. Pobrane do oznaczeń ilościowych próbki wykazały w jednym tylko przypadku podwyższoną zawartość uranu w ilości 50.10<sup>-4</sup>‰ (tabela 1).

W Kołaczycach łupki o podwyższonej zawartości uranu zarejestrowano w dolnej części serii menilitowej północnego skrzydła fałdu Podzamcza. Występują one powyżej serii spągowych rogowców, tworząc poziom miąższości około 1,5 m. Wykształcone są jako czarne ilaste łupki bitumiczne o oddzielności płytkowej, z nalotami jarosytu. Wykazują one niskie natężenie promieniowania gamma, które wynosi maksymalnie 13  $\mu\text{r/h}$ . Natomiast zawartość uranu w jednej z dwóch analizowanych próbek jest wysoka i wynosi 70.10<sup>-4</sup>‰ (tabela 1). Zawartość substancji bitumicznej waha się 2,5÷4,0‰.

W strefie południowej obecność łupków o podwyższonej radioaktywności stwierdzono w Krzywem i Habkowcach, Rudawce Rymanowskiej, Rymanowie Źdroju, Równem i Gorlicach.

W Krzywem podwyższoną zawartość uranu zarejestrowano w czarnych bitumicznych łupkach ilastych, odsłaniających się przy drodze

Cisna — Ustrzyki Górne. Zawartość uranu wynosiła  $30 \cdot 10^{-4} \%$ , przy natężeniu promieniowania gamma  $29 \mu\text{r/h}$  i wydajności oleju łupkowego  $2,23\%$ .

W Habkowcach łupki o podwyższonym natężeniu promieniowania gamma rozpoznano w dolnej części serii menilitowej, w odsłonięciu przy drodze Baligród — Cisna. Wykształcone są one jako łupki czarne o oddzielności płytkowej i liściastej, słabo bitumiczne (w granicach do  $1\%$ ). Natężenie promieniowania gamma w łupkach sięga  $40 \mu\text{r/h}$ , a skał otaczających  $15 \mu\text{r/h}$ . Zawartość uranu w łupkach o wyższym natężeniu promieniowania gamma wynosi  $40 \cdot 10^{-4} \%$ .

W Rudawce Rymanowskiej około 50 m powyżej spągu serii menilitowej występują czarne łupki bitumiczne, które wykazują natężenie promieniowania rzędu  $30 \mu\text{r/h}$ , a zawartość uranu  $50 \cdot 10^{-4} \%$ . Wydajność oleju łupkowego z tych łupków waha się  $4 \div 6\%$ . Podobnego typu łupki o nieznacznie podwyższonej radioaktywności gamma stwierdzono w Rymanowie Zdroju i Równem (tabela 1).

W rejonie Gorlic łupki uranonośne napotkano w dolinie Sękówki, w dolnej części serii menilitowej. Są to czarne łupki ilaste, zawierające około  $2\%$  substancji bitumicznej. Natężenie promieniowania gamma wynosi  $30 \div 40 \mu\text{r/h}$ , a zawartość uranu maksymalnie  $100 \cdot 10^{-4} \%$ .

Poza wydzielonymi strefami występowania łupków uranonośnych badania prowadzono również w innych miejscowościach, a mianowicie w Szkodnej, Borku Nowym, Temeszowie, Dydni, Iwli, Tylawie, Trzcianie, Komańczy i Radoszycach. We wszystkich tych miejscowościach zbadano pełne profile serii menilitowej lub ich fragmenty. W badaniach tych nie stwierdzono podwyższonego natężenia promieniowania gamma. Wahało się ono w granicach naturalnego tła, tj. w granicach  $10 \mp 5 \mu\text{r/h}$ .

Przedstawione wyżej wyniki badań wykazują, iż podwyższona zawartość uranu wiąże się z łupkami bitumicznymi, zawierającymi wyższe od średniej zawartości pirobituminów. Spotyka się je zazwyczaj w dolnej części serii menilitowej. Stwierdzenie to odnosi się tylko do wydzielonych stref występowania łupków uranonośnych. Utwory o podwyższonej zawartości uranu tworzą prawdopodobnie soczewy o rozmiarach rzędu kilku kilometrów długości. Wskazują na to, między innymi, warunki występowania łupków uranonośnych w Bezmiechowej Górnej czy też w Jamnej Dolnej.

Łupki uranonośne zarejestrowano w utworach serii menilitowej jednostki skolskiej, śląskiej i podśląskiej. Nie napotkano ich w utworach serii menilitowej w fałdach dukielsko-użockich. Łupki te tworzą poziomy o miąższości  $0,5 \div 5$  m. Zazwyczaj reprezentowane są one przez czarne łupki ilaste, bitumiczne, o oddzielności płytkowej lub czasami liściastej. Zawartość uranu w tych łupkach sięga maksymalnie  $620 \cdot 10^{-4} \%$ . W skałach towarzyszących łupkom radioaktywnym zawartość uranu jest dużo niższa.

Interesujące wnioski odnośnie do koncentracji uranu w łupkach bitumicznych serii menilitowej wynikają z analizy statystycznej. Na jej podstawie określono klarkowe zawartości uranu w serii menilitowej oraz wyodrębniono próbki o zawartości anomalnej. Obliczenia statystyczne

Tabela 2

## Częstotliwość występowania próbek w poszczególnych przedziałach klasowych

Przedziały klasowe n. $10^{-4}$ % U	Szerokość przedziałów klasowych	Ogólna ilość próbek	Redukcja ogólnej ilości próbek w stosunku do szerokości prze- działu klasowego	
			zredukowana ilość próbek	% udział zre- dukowanych próbek
4,2÷5,5	1,3	1	0,8	5,3
5,5÷7	1,5	2	1,3	8,7
7÷9	2	3	1,5	10,0
9÷12	3	11	3,7	24,3
12÷15	3	5	1,7	11,3
15÷20,5	5,5	11	2,0	13,3
20,5—27	6,5	4	0,6	4,0
27÷35	8	12	1,5	10,0
35÷45	10	4	0,4	2,7
45÷59	14	10	0,7	4,7
59÷77	18	7	0,4	2,7
77÷100	23	2	0,08	0,53
100÷150	50	1	0,02	0,13
150÷205	55	1	0,02	0,13
205÷270	65	2	0,03	0,2
270÷350	80	—	—	—
350÷450	100	—	—	—
450÷590	140	—	—	—
590÷770	180	1	0,005	0,03
<b>R a z e m</b>		<b>77</b>	<b>14,75</b>	<b>99,85</b>

Uwaga: Ogólną liczbę próbek przyjęto za 100 i w stosunku do tej wartości obliczono procentowy udział próbek w poszczególnych przedziałach klasowych a następnie zredukowano go w stosunku do szerokości przedziałów.

oparto na wynikach analiz chemicznych wykonanych na 77 próbkach łupków serii menilitowej (tabela 1). Wyniki analiz próbek zgrupowano w odpowiednich przedziałach klasowych, przy czym granice poszczególnych przedziałów stanowią zawartości uranu określane za pomocą metody luminiscencyjnej. W zakresie 4,2÷100,10<sup>-4</sup>% uranu granicę dolną i górną poszczególnych przedziałów klasowych określają wartości odpowiednich perełek luminiscencyjnych. Granice przedziałów klasowych wyższych od 100,10<sup>-4</sup>% uranu stanowią wielokrotności zawartości przedziałów 4,2÷100,10<sup>-4</sup>%. Ustalone w ten sposób przedziały klasowe posiadają różne zakresy, które zwiększają się w sposób nierównomierny w stronę coraz wyższych zawartości uranu. Nierównomierności te spowodowały konieczność dokonania redukcji ilości próbek w poszczególnych przedziałach klasowych w stosunku do ich szerokości. Wyniki obliczeń staty-

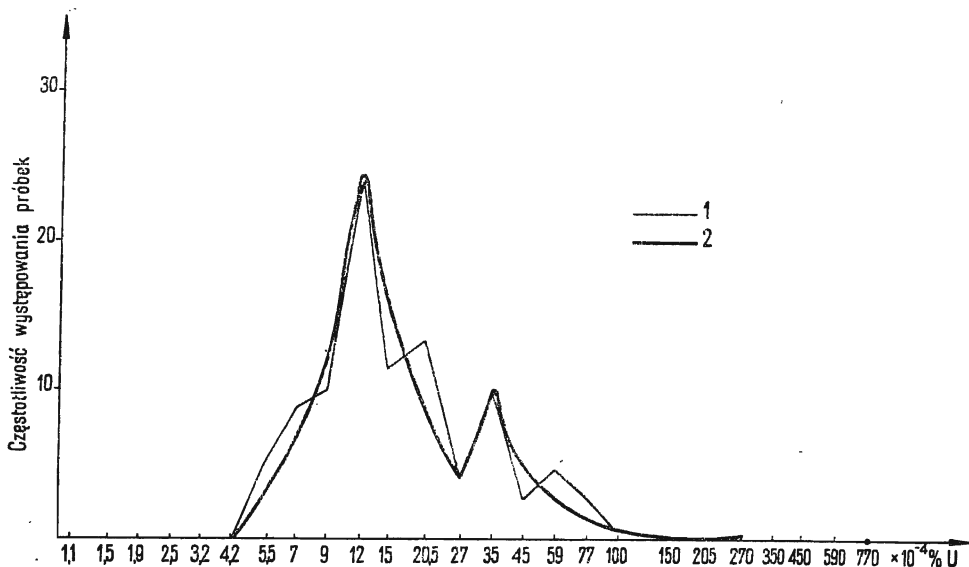


Fig. 3. Wykres statystycznej zawartości uranu w łupkach serii menilitowej

Diagram of statistical uranium contents in shales of menilite series

1 — wykres empiryczny; 2 — wykres interpretacyjny

1 — empirical diagram; 2 — interpretation diagram

stycznych zestawiono w tabeli 2 oraz przedstawiono graficznie na fig. 3. Wskazują one na stosunkowo wysokie tło geochemiczne uranu w badanych łupkach serii menilitowej, wynoszące około  $12 \cdot 10^{-4} \%$ . Stromy przebieg krzywej na odcinku pierwszego (wyższego) maksimum świadczy o niedużej dyspersji uranu w badanych łupkach menilitowych. Na ogólnym tle geochemicznym widoczne jest w niektórych przypadkach wzbogacenie środowiska w uran. Z analizy wykresu statystycznego wynika, iż drugiemu anomalnemu maksimum (populacji) krzywej odpowiada wartość  $35 \cdot 10^{-4} \%$  uranu. Wartość tę można przyjąć za minimalną zawartość anomalną uranu w łupkach serii menilitowej.

Możemy więc powiedzieć, iż zawartość uranu w ilości  $12 \cdot 10^{-4} \%$  jest wielkością klarkową dla łupków serii menilitowej. W stosunku do klarku uranu w skałach osadowych wynoszącego  $1,2 \pm 0,1 \cdot 10^{-4} \%$  jest ona dziesięciokrotnie wyższa, a od skał magmowych ( $4 \cdot 10^{-4} \%$ ) trzykrotnie wyższa. Można zatem stwierdzić, iż łupki serii menilitowej są z reguły wzbogacone w uran.

Odmianą pozycję zajmują łupki radioaktywne w Tyrawie Solnej. Skały te, jak wynika z analiz, nie są łupkami uranonośnymi, nie stwierdzono w nich również obecności toru. Brak tych dwóch pierwiastków, jak również zbliżona zawartość uranu, analogiczne wartości równowagi promieniotwórczej oraz natężenia promieniowania gamma, mierzonego w miejscu pobierania próbki, wskazują na wydzielanie się węglowodorów<sup>1</sup>, którym okresowo towarzyszą emanacje radonu. Potwierdzają to

<sup>1</sup> Pochodzą one z nasyconych ropą piaskowców kłiwskich.



Stwierdzono również współzależność między natężeniem promieniowania gamma a zawartością substancji bitumicznej w łupkach uranonośnych. Łupki o wyższym natężeniu promieniowania gamma z zasady zawierają wyższe zawartości substancji bitumicznej, z wyjątkiem Tyrawy Solnej — poziom drugi, trzeci i czwarty.

Omawiana współzależność między zawartością uranu a substancją bitumiczną lub organiczną znana jest w podobnego typu łupkach. Była ona przedmiotem szczegółowych badań T. Batesa i E. Strahla (1959) w uranonośnych łupkach Ameryki i Europy. Obserwowano ją w uranonośnych łupkach bitumicznych serii Chattanooga (A. Brown, 1956; V. E. Swanson 1956), w uranonośnych łupkach bitumicznych Słowenii (M. Ristič, 1956) i innych.

### ROZWAŻANIA GENETYCZNE

Łupki uranonośne serii menilitowej mają charakter pokładowy, a zawartość uranu wykazuje związek z substancją bitumiczną. Stwierdzono zarówno w pionie, jak i w poziomie różnicowanie zawartości uranu prawie we wszystkich poziomach łupków uranonośnych. Nie obserwowano natomiast w żadnym przypadku związku mineralizacji uranowej z tektoniką lub strefami nieciągłości sedymentacyjnej. Fakty te wskazują na syngenetyczne gromadzenie się uranu i to drogą chemicznej sorpcji przez substancję organiczną w procesie bituminizacji (A. Jęczalik, 1959). Proces ten jest bardzo skuteczny i przebiega nawet bezpośrednio z wody morskiej zawierającej  $1,0\text{--}1,8 \cdot 10^{-6}$  g uranu na litr (G. Koczy, 1950).

W przypadku łupków serii menilitowej stwierdzono dwie populacje uranu, które wskazują na dwa źródła jego pochodzenia. Wartość normalna w ilości  $12 \cdot 10^{-4} \%$  jest wartością charakterystyczną dla łupków serii menilitowej. Ta ilość uranu sorbowana była z wody morskiej w całym zbiorniku. Wyższe wartości stwierdzono natomiast w pewnych ograniczonych strefach, gdzie zawartości uranu w wodzie morskiej musiały być wyższe. Dla takiego podwyższenia niezbędne było dodatkowe źródło uranu.

Najbardziej sprzyjającymi dla osadzania się uranu w warunkach środowiska morskiego są facje przybrzeżne osadów morskich (V. E. McKelvey i inni, 1956), gdzie uran może być przyniesiony z lądu i osadzony w warunkach redukcyjnych. Te ostatnie nie muszą istnieć w zbiorniku, lecz mogą występować tylko w osadzie bogatym w substancję organiczną. Uran w postaci rozpuszczalnych związków jako  $U^{+6}$  dostawał się do zbiornika w ilościach klarkowych lub nieznacznie podwyższonych. W warunkach beztlenowych, w obecności siarkowodoru w środowisku morskim uran zostaje zredukowany do  $U^{+4}$  i następnie wytrącony lub sorbowany przez osadzającą się jednocześnie substancję organiczną.

W przypadku osadzania się utworów serii menilitowej mamy do czynienia ze zbiornikiem geosynkлинальным. W zbiorniku tym miały istnieć trzy od siebie oddzielone strefami geantyklinalnymi baseny (M. Książkiewicz i inni, 1962), a mianowicie basen skolski, śląski wraz z podśląskim i dukielski. W pewnych okresach strefy geantyklinalne były wynurzane



i ulegały erozji, a znajduwane otoczaki skał magmowych, metamorficznych, jak i fliszowych świadczą o materiale, z którego są zbudowane. W eocenie pojawiają się otoczaki ortognejsów, paragnejsów oraz skał granulitowych, wskazujących na erozję silnie zmetamorfizowanych głębszych partii geantykliny (S. Wdowiarz, T. Wieser, 1960), w których przypuszczalnie występować mogły przejawy mineralizacji hydrotermalnej.

W okresie osadzania się utworów serii menilitowej strefy geantyklinalnej w niektórych obszarach mogły być wynurzane, lecz niszczenie ich było nieznaczne, gdyż nie obserwuje się otoczaków wśród łupków menilitowych. Niemniej zachodziły wtedy procesy, które powodowały ługowanie łatwo rozpuszczalnych minerałów, a między innymi także i minerałów uranowych. Powodowało to strefowe zwiększenie zawartości uranu w wodzie morskiej w pobliżu miejsc ługowania, a więc w strefie geantyklinalnej.

Z drugiej strony stwierdzono, iż glony morskie i plankton posiadają zdolność koncentrowania uranu (I. A. Breger, M. Deul, 1956), który do pewnej ilości jest nawet biofilny. Można więc przyjąć, iż plankton występujący w strefach przybrzeżnych i płytkowodnych był sorbentem uranu. Pochłanianie uranu przez te organizmy jest bezwątpienia silniejsze w strefie, gdzie zawartość uranu w wodzie morskiej jest wyższa. Organizmy te pochłaniają uran do pewnej granicznej wartości, która powoduje ich obumieranie (C. F. Davidson, D. R. Ponsford, 1954), a w ich miejsce rozwijają się nowe organizmy. Proces ten powoduje przyspieszenie osadzania się substancji organicznej o podwyższonej zawartości uranu. Do takiego cyklu osadzania uranu konieczne jest strefowe „skażenie“ zbiornika, co miało miejsce w strefach geantyklinalnych. To też było przyczyną, że występowanie łupków uranonośnych ogranicza się do tego typu stref. Nie obserwuje się bowiem większych nagromadzeń uranu w centralnych, głębszych częściach basenów.

Rozmieszczenie łupków uranonośnych w rejonie Sanoka wskazuje, iż występują one w pasie zgodnym z przebiegiem geantykliny od południowego wschodu ku północnemu zachodowi. Osadzanie się uranu w opisany wyżej sposób mogło więc być prawdopodobne.

Analogiczna sytuacja istniała również w części brzeżnej (północnej), lecz źródłem uranu były tam przypuszczalnie skały osadowe, występujące na brzegu zbiornika.

W strefie południowej, o podobnym mechanizmie osadzania uranu, źródło tego pierwiastka było ubogie, gdyż obecne są tu łupki o nieznacznie podwyższonej zawartości uranu, mniejszej niż w strefie sanockiej. Przypuszczalnie w tej strefie ługowanie uranu ze skał starszych było znacznie słabsze.

## WNIOSKI

Łupki serii menilitowej charakteryzują się stosunkowo wysokim klarukiem uranu, wynoszącym  $12.10^{-4}\%$ . Są to jedyne utwory we fliszu karpackim, które odznaczają się podwyższoną zawartością uranu. Wśród tych utworów obserwuje się poziomy łupków uranonośnych, zawierających do  $620.10^{-4}\%$  uranu. Występują one w dolnej części serii menili-

towej, w strefach geantyklinalnych i w strefie przybrzeżnej w postaci poziomów o wykształceniu soczewkowatym. Uran w tych łupkach znajduje się w stanie rozproszenia i związany jest z substancją bitumiczną.

Przypuszczalnie uran jest pochodzenia syngenetycznego i powstawał w procesie sorpcji przez organizmy planktoniczne oraz substancję organiczną w czasie jej bituminizacji. Redukcja  $U^{+6}$  do  $U^{+4}$  zachodziła prawdopodobnie w osadzie.

Karpacka Stacja Terenowa  
Instytutu Geologicznego  
Kraków, ul. Grzegorzewska 81  
Zakład Złóż Pierwiastków Rzadkich i Promieniotwórczych  
Instytutu Geologicznego  
Warszawa, ul. Rakowiecka 4  
Nadesłano dnia 31 marca 1964 r.

#### PIŚMIENNICTWO

- BADAK J. (w druku) — Łupki bitumiczne w utworach serii menilitowej w Karpatach Środkowych. *Biul. Inst. Geol. Warszawa*.
- BATES T., STRAHL E. (1958) — Mineralogy and Chemistry of Uranium Bearing Shales. *Proceedings of the Second United Nations International Conference of the Peaceful Uses of Atomic Energy. Survey of Raw Material Resources*, 2, p. 404—411. Genewa.
- BREGER I. A., DEUL M. (1956) — The Organic Geochemistry of Uranium. *Proceeding of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Geology of Uranium and Thorium*, 6, New York.
- BROWN A. (1936) — Uranium in the Chattanooga Shale of Eastern Tennessee. *Proceeding of the International Conference on the Peaceful Use of Atomic Energy. Geology of Uranium and Thorium*, 6, New York.
- DAVIDSON C. F., PONSFORD D. R. (1954) — On the Occurrence of Uranium in Coals. *Mining Journal*, 56, nr 644, p. 402—414. Brisbane.
- JĘCZALIK A. (1959) — Rola substancji organicznej w geochemicznym cyklu uranowym. *Prz. geol.*, 7, p. 457—463, nr 10. Warszawa.
- McKELVEY V. E., EVERHART D. L., GARRELS R. M. (1956) — Summary of Hypothesis of Genesis of Uranium Deposits. *Proceeding of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Geology of Uranium and Thorium*, 6, New York.
- KTTA-BADAK M., BADAK J. (1960) — Występowanie łupków radioaktywnych w utworach serii menilitowej w Karpatach. *Kwart. geol.*, 4, p. 173—178, nr 1. Warszawa.
- KOCZY G. (1950) — Weitere Uranbestimmungen an Meerwasserproben. *Akad. Wissenschaft. Wien. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, Sitzungsberichte*, 11a, 158, nr 1—5. Wien.
- KSIĄŻKIEWICZ M. I ENNI (1962) — Atlas Geologiczny Polski. Zagadnienia stratygraficzno-facjalne, z. 13 — Kreda i starszy trzeciorzęd w polskich Karpatach zewnętrznych. *Inst. Geol. Warszawa*.
- RISTIĆ M. (1956) — Uranium and Thorium Deposits in Yugoslavia. *Proceeding*

- of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Geology of Uranium and Thorium, 6. New York.
- SWANSON V. E. (1956) — Uranium in marine black shales of the United States. Proceeding of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Geology of Uranium and Thorium, 6. New York.
- WDOWIARZ S., WIESER T. (1960) — Skąły egzotyczne fałdu Grabownicy. Kwart. geol., 4, p. 1001—1013, nr 4. Warszawa.

Мария КИТА-БАДАК, Ежи БАДАК, Мариан САЛДАН

### ХАРАКТЕРИСТИКА УРАНОНОСНЫХ СЛАНЦЕВ МЕНИЛИТОВОЙ СВИТЫ В ЦЕНТРАЛЬНЫХ КАРПАТАХ

#### Резюме

Исследования гамма-радиоактивности менилитовой свиты в Центральных Карпатах указывает на то, что некоторые разновидности битуминозных сланцев по отношению к окружающим породам характеризуются повышенным содержанием урана. Их распространение ограничивается к трем зонам: северной, центральной (саноцкой) и южной (фиг. 1). Рассматривается подробная характеристика этих сланцев, их литологическое развитие, результаты определения содержания урана (таблица 1) и радиометрических измерений. Для некоторых районов распространения этих сланцев приводятся литологические профили нижней части менилитовой свиты (фиг. 2).

Результаты произведенных исследований позволяют констатировать, что ураноносные сланцы встречаются преимущественно в нижней части менилитовой свиты. Они представлены черными глинистыми, битуминозными сланцами с пластинчатой или, иногда, листообразной отдельностью. Их мощность колеблется от 0,5 до 5,0 м. Ураноносные сланцы образуют, по всей вероятности, линзы с размерами по длине порядка нескольких километров. Максимальное содержание урана в этих сланцах достигает  $620 \cdot 10^{-4} \%$ , а количество пиробитумов составляет обычно больше  $4 \%$ .

Произведенные статистические вычисления (табл. 2 и фиг. 3) указывают на высокий геохимический фон урана в исследуемых сланцах менилитовой свиты, который составляет около  $12 \cdot 10^{-4} \%$ . На этом фоне наблюдается в некоторых случаях обогащения среды урановым веществом. Этому второму ненормальному максимуму кривой (фиг. 3) отвечает значение  $35 \cdot 10^{-4} \%$ .

В урановых сланцах в некоторой мере наблюдалась функциональная зависимость между содержанием урана и количеством битуминозного вещества. Эта зависимость представляется в виде гиперболической кривой (фиг. 4), построенной на основании произведенных анализов. Из этой кривой следует, что эти, иногда одним и тем же, содержаниям урана отвечают различные количества битуминозного вещества. Это указывает на изменчивость содержания урана и возможность выявления битуминозных сланцев не содержащих урана. В общем все ураноносные сланцы характеризуются повышенным содержанием

битуминозного вещества, в то время как не все битуминозные сланцы являются ураноносными.

Сланцы менилитовой свиты характеризуются относительно высоким кларком урана, который составляет  $12 \cdot 10^{-4} \%$ . Это единственные отложения карпатского флиша, характеризующиеся повышенным содержанием урана. В этих породах наблюдаются горизонты ураноносных сланцев, содержащих до  $620 \cdot 10^{-4} \%$  урана. Они распространены в нижней части менилитовой свиты в геосинклинальных и береговой зонах в виде горизонтов линзеобразной формы. Уран в этих сланцах находится в рассеянном состоянии и связан с битуминозным веществом.

Уран, по всей вероятности, сингенетического происхождения и образовался путем сорпции планктонными организмами и органическим веществом во время ее битуминизации. Переход  $U^{+6}$  в  $U^{+4}$  осуществлялся, вероятно, в осадке.

Małgorzata KITA-BADAŁ, Jerzy BADAŁ, Marian SAŁDAN

## CHARACTER OF URANIFEROUS SHALES OF MENILITE SERIES IN THE MIDDLE CARPATHIANS

### Summary

The researches on gamma radioactivity of menilite series from the Middle Carpathians have shown that some varieties of oil shales reveal, in relation to the adjacent rocks, an increased content of uranium. Their occurrence is restricted to three zones: northern, middle (Sanok) and southern (Fig. 1).

In the present paper there are discussed character of the shales, their lithological development, results of determining the uranium contents (Tab. 1) and of the radiometrical measurements. For some occurrence localities there are given lithological profiles of the lower part of the menilite series, too (Fig. 2).

The results of the study allowed to state that the uraniferous shales commonly occur in the lower part of the menilite series. They are represented by black oil shales showing platy or leaf-like joints. Their thickness ranges from 0,5 to 5,0 m. The uraniferous shales probably form lenses some kilometres in length. Their uranium contents reach maximum  $620 \cdot 10^{-4}$  per cent and quantities of pyrobitumens amount, as a rule, to more than 4 per cent.

Statistical computations (Tab. 2 and Fig. 4) demonstrate a high geochemical background of uranium in the shales of the menilite series examined, amounting here to  $12 \cdot 10^{-4}$  per cent. Against this background an enrichment in uranium contents in the environment may be observed at places. To this second anomalous maximum of the curve corresponds a value of  $35 \cdot 10^{-4}$  per cent (Fig. 3).

Moreover, a certain functional interdependence between uranium contents and the quantities of bituminous substances has been observed in the uraniferous shales considered. This is represented by a hyperbolic curve (Fig. 4) drawn on the basis of the analyses performed. It results from this curve that in certain cases various quantities of bituminous substances correspond to the same uranium contents. This indicates a change in uranium percentage and a possibility of finding uraniumless oil shales. As a rule, all the uraniferous shales contain

increased contents of bituminous substances, however, not all the oil shales are uraniferous.

The shales of the menilite series are characterized by a relatively high uranium clark, amounting here to  $12 \cdot 10^{-4}$  per cent. These occur as the only formations in the Carpathian flysch, which are characteristic of an increased uranium content. Among these formations the uraniferous shale horizons are found to contain up to  $620 \cdot 10^{-4}$  per cent uranium. They occur in the lower part of the menilite series, in the geanticlinal zones, as well as in the marginal zone, and may be observed as horizons of lens-like development. In these shales uranium is found in a disseminated form and is fixed with the bituminous substance.

Presumably, the uranium is here of syngenetic origin and has been formed during the sorption processes by planktonic organisms and by organic substance during its bituminization. A reduction of  $U^{+6}$  into  $U^{+4}$  took probably place within the sediment.

---