

**Jerzy BADAŁ**, Irena GUCWA

## Badania geochemiczne utworów menilitowych w Karpatach środkowych

### WSTĘP

Wzbogacenie warstw podrogowcowych serii menilitowej, a zwłaszcza ich bitumicznych odmian w rzadkie pierwiastki (I. Gucwa, 1964) skłoniły autorów do przebadania utworów menilitowych występujących nad rogocami w różnych punktach Karpat. Stwierdzenie w łupkach menilitowych, podwyższonej zawartości uranu (J. Badał, M. Kita-Badał, M. Sałdan, 1965) związanej z substancją bitumiczną pozwalało przypuszczać, że seria ta zawiera również wyższe zawartości innych rzadkich metali występujących w asocjacji z uranem.

Przy badaniu geochemicznym utworów menilitowych zainteresowanie autorów skupiło się głównie nad łupkami ilastymi wzbogaconymi w olej łupkowy. Nie pominięto także margli oraz łupków krzemienistych występujących w tej serii. Materiał pochodził z odkrywek powierzchniowych, szurfów i robót górniczych, co nie jest bez znaczenia dla zachowania w osadach rzadkich metali. Stwierdzone bogactwo minerałów wietrzeniowych (J. Badał, J. Kubisz, Z. Michałek, 1962) pozwala przypuszczać, że niektóre rzadkie metale zostają uruchomione w procesie wietrzenia i przechodzą do wtórnych minerałów wietrzeniowych (jarosyt).

### CHARAKTERYSTYKA UTWORÓW MENILITOWYCH

Utwory serii menilitowej (eocen górny — oligocen dolny) przedstawiają zespół warstw złożonych z ilastych łupków bitumicznych, przekładanych łupkami marglistymi. W spągu tej serii, a rzadziej w jej stropie obserwuje się obecność kilku do kilkunastometrowego kompleksu wkładek rogoców czarnych i brunatnych, niekiedy warstwowanych, łącznie z towarzyszącymi im łupkami lub marglami krzemionkowymi. W części stropowej pojawiają się poziomy łupków marglistych wykształcone soczewkowato, przechodzące stopniowo w warstwy krośnieńskie. W podrzędnych ilościach obserwuje się cienkie przerosty ilów zielonych oraz piaskowców, przeważnie cienkoławicowych, zbliżonych swym wykształceniem do kwarcytów. Lokalnie w serii menilitowej, mniej więcej

w środkowej jej partii, występują kompleksy piaskowców nazywane piaskowcami cergowskimi, kłiwskimi czy magdaleńskimi.

Dominującym składnikiem serii menilitowej są czarne, szaroczarne, czekoladowe łupki bitumiczne, ilaste, o podzielności płytkowej lub liściastej. Zawartość pirobituminów wynosi w nich średnio 1÷2%. Wśród nich występują poziomy łupków bitumicznych o wyższej zawartości substancji bitumicznej sięgającej 12,3%. Obserwacje mikroskopowe wykazały, że skład łupków jest słabo zróżnicowany. Głównymi składnikami są minerały ilaste z grupy illitu i montmorillonitu zabarwione wodorotlenkami żelaza na brunatno lub ciemnobrunatno. Na ich tle, w zmiennej ilości, występuje substancja bitumiczna w postaci okrągłych miodowobrunatnych punktowych skupień rozmieszczonych nierównomiernie lub też w postaci większych skupień. Zawierają one dość znaczne ilości pirytu. W zmiennych ilościach reprezentowane są glaukonit oraz minerały detrytyczne jak: kwarc, skalenie i cyrkon.

### METODYKA BADAŃ

Badaniami geochemicznymi objęto utwory serii menilitowej Karpat środkowych. Przedmiotem badań były przede wszystkim bitumiczne łupki ilaste, które są elementem dominującym w utworach serii menilitowej. Próbki do badań pochodziły z utworów jednostki skolskiej: Brzeży koło Ustrzyk Dolnych, Jamna Dolna koło Birczy, Hyżne koło Rzeszowa, Szkodna koło Sędziszowa, Tyrawa Solna koło Sanoka; jednostki śląskiej: Kołaczyce koło Jasła, Rudawka Rymanowska koło Sanoka, Bezmiechowa Górna i Monasterzec koło Leska; oraz z fałdów dukielsko-użockich: Komańcza koło Sanoka i Habkowce koło Bałigrodu. Próbki pochodziły z odkrywek powierzchniowych, z odsłonień sztucznych z głębokości 1÷2 m oraz z robót górniczych — Bezmiechowa Górna, Monasterzec, Komańcza i Jamna Dolna z głębokości kilkunastu metrów od powierzchni terenu. W próbkach tych nie zaznaczył się wpływ czynników wietrzeniowych (nie obserwowano na nich nalotu jarosytu lub kryształów gipsu na płaszczyznach podzielności).

Ze wszystkich próbek wykonano pełne analizy chemiczne według klasycznych metod analitycznych Jakoba i Doeltera, oraz oznaczenia rzadkich metali, takich jak wanad, molibden, nikiel, chrom metodami kolorymetrycznymi (I. Gucwa, 1964). Ponadto wykonano analizę popiołu oleju łupkowego z Kołaczyce i jarosytu z Kołaczyce na zawartość rzadkich metali.

### CHARAKTERYSTYKA CHEMICZNA

Pełne analizy chemiczne osadów menilitowych zestawione są w tab. 1. Pozwoliły one wśród badanych osadów wyróżnić: łupki ilaste bezwęglanowe, łupki ilaste margliste, margle, wapienie krzemieniste, łupki krzemieniste.

Łupki ilaste bezwęglanowe (próbki 1, 6, 8, 13, 16, 17, 19, 20) zawierają 36,38÷57,15% wag.  $\text{SiO}_2$ , która jest częściowo związana w minerałach ilastych, a częściowo wchodzi w skład minerałów detrytycznych (kwarc, skalenie). Zawartość  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wynosi 6,10÷14,71%.

Wyniki analiz chemicznych osadów menilitowych w % wag.

Składniki	Bezmiechowa		Tyrawa Solna			Jamna Dolna		Szkodna				Monasterzec			Ru- dawka Ry- ma- now- ska	Ko- mań- cza	Hyżne	Hab- kowce	Brzegi		Ko- lacz- ce
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
SiO <sub>2</sub>	43,70	36,55	47,67	46,73	59,70	58,65	10,38	57,15	76,19	32,69	16,18	48,85	49,41	71,78	48,24	55,84	39,70	77,45	36,38	49,52	58,15
TiO <sub>2</sub>	0,69	0,36	0,45	0,64	ślad	0,57	—	0,54	ślad	0,38	—	0,49	0,51	0,56	0,44	0,80	0,21	0,54	0,44	0,88	0,77
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,71	2,10	7,04	7,66	10,50	6,10	—	6,48	2,46	6,90	—	12,66	10,90	4,55	9,16	11,27	6,50	6,50	11,26	14,41	6,53
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,91	17,86	8,37	16,67	1,68	3,29	9,76	8,23	4,29	7,22	4,21	10,55	14,24	8,98	10,10	10,67	14,73	5,58	13,53	6,09	9,47
MgO	0,18	4,55	0,72	0,51	0,20	0,34	2,42	0,31	0,36	0,29	0,14	0,37	1,08	0,45	3,66	0,93	0,60	0,25	0,78	0,44	n.o.
CaO	1,02	13,67	3,02	4,38	3,66	0,46	39,88	0,43	0,26	19,30	41,26	4,13	1,57	0,22	7,44	0,55	0,89	ślad	1,61	0,57	0,85
Na <sub>2</sub> O	ślad	0,13	ślad	0,92	ślad	ślad	ślad	ślad	ślad	ślad	ślad	0,47	0,46	0,51	0,44	ślad	ślad	ślad	ślad	ślad	ślad
K <sub>2</sub> O	ślad	3,16	0,41	2,89	1,81	2,31	0,80	2,92	1,35	2,39	0,31	3,11	2,96	3,27	2,81	4,00	3,42	2,60	4,67	3,90	n.o.
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	13,25	4,84	11,40	8,77	7,36	10,42	4,15	11,82	7,80	9,27	3,89	8,02	8,16	5,88	2,88	9,12	14,90	3,51	12,36	11,94	n.o.
S	2,93	1,34	n.o.	3,22	3,07	0,82	0,11	0,73	n.o.	1,35	0,50	0,75	4,63	0,27	2,00	2,54	6,37	0,23	2,24	0,62	2,32
straty prażenia po odjęciu S i H <sub>2</sub> O	13,25	15,99	19,63	5,96	11,29	17,10	32,79	9,16	5,63	18,96	32,48	11,33	6,46	4,20	11,51	2,53	11,91	2,81	15,25	10,69	n.o.
Suma	99,64	100,55	98,71	98,35	99,27	100,06	100,29	97,77	98,34	98,75	98,97	100,73	100,38	100,67	98,68	98,25	99,23	99,47	98,52	99,06	78,09

Łupki te charakteryzują się wysoką zawartością oleju łupkowego 2,22÷9,50%. Ilość siarki jest w nich zmienna i wynosi 0,73÷4,63%.

Łupki ilaste węglanowe (próbki 3, 4, 12, 15) mają stosunkowo stałą zawartość  $\text{SiO}_2$  wynoszącą 46,73÷48,85%, nieco niższą od poprzednich zawartość minerałów ilastych, wahającą się, sądząc z zawartości  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , w granicach 7,04÷12,66%. Są one mniej bitumiczne, zawierają 0,27÷4,14% oleju łupkowego i mniejszą ilość siarki — 0,75÷3,22%. Zawartość  $\text{CaCO}_3$  wynosi w nich 5,39÷13,28%.

Margle (próbki 2, 10) charakteryzują się zawartością  $\text{SiO}_2$  wynoszącą 32,69÷36,55%, domieszką minerałów ilastych (zawartość  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2,10÷6,90%) i zawartością  $\text{CaCO}_3$  24,69÷34,45%. Są one w niewielkim stopniu bitumiczne (maksymalna ilość bituminów 1,16%) i zawierają nieznaczną domieszkę siarki 1,34÷1,35%.

Wapienie krzemieniste (próbki 7, 11). Są to osady złożone z węglanu wapnia oraz organogenicznej krzemionki. Zawartość  $\text{SiO}_2$  wynosi w nich 10,38÷16,18%. Nie zawierają zupełnie minerałów ilastych. Wysoka natomiast jest ilość  $\text{CaCO}_3$ , która wynosi 71,18÷73,65% wag. Wapienie krzemieniste są prawie zupełnie pozbawione bituminów (0 lub ślady). Również ilość siarki nie jest wysoka i wynosi 0,11÷0,50%.

Łupki krzemieniste (próbki 5, 9, 14, 18, 21) zawierają 59,70÷77,45%  $\text{SiO}_2$ . Zawartość  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wynosi maksymalnie 10,50%. Są one przeważnie bezwęglanowe, bitumiczne (od śladów do 4,27% oleju łupkowego), zawierają pewne ilości siarki, wahające się w granicach 0,23÷4,27%.

## CHARAKTERYSTYKA GEOCHEMICZNA

Wyniki analiz na zawartość rzadkich pierwiastków w g/t zostały zestawione w tab. 2 oraz na fig. 1. Na figurze tej ujęto ilość oleju łupkowego, siarki oraz przedstawiono charakterystykę chemiczną poszczególnych rodzajów osadów menilitowych. Na wykresie tym oprócz wyników przedstawionych w formie histogramów naniesiono również łamaną linią średnią zawartość każdego z omawianych pierwiastków w odpowiednich osadach (H. E. Hawkes, J. S. Webb, 1962). Przeanalizowanie omawianych wyników nasuwa następujące wnioski:

W anad w największych koncentracjach (926 g/t) został stwierdzony w Komańczy w łupkach ilastych o zawartości 9,5% oleju łupkowego. Ogólnie najwyższe zawartości tego mikroelementu zawierają łupki ilaste bitumiczne. Współczynnik koncentracji dla tych osadów wynosi 0÷4,4 i jest zależny od zawartości oleju łupkowego w skale. Osady wapienne i krzemieniste mają znacznie niższy współczynnik koncentracji, który waha się w granicach od 0 do 1,5. Wyjątek stanowi łupek krzemienisty z Kołaczyc o zawartości 4,27% oleju łupkowego, dla którego współczynnik ten jest znacznie wyższy. W popiele oleju łupkowego z Kołaczyc otrzymano koncentrację wanadu wynoszącą 4557 g/t. Pozwoliło to autorom upewnić się co do związku pomiędzy ilością wanadu i oleju łupkowego. Na związek ten zwrócił uwagę V. M. Goldschmidt (1954) obserwując wzbogacenie oleju łupkowego w wanad w Iraku i Meksyku. Autor ten dopatruje się również udziału wanadu jako katalizatora przy kondensacji i tworzeniu się węglowodorów. Współzależność występowania wanadu i oleju łupkowego ilustruje fig. 2. Krzywa ma charakter

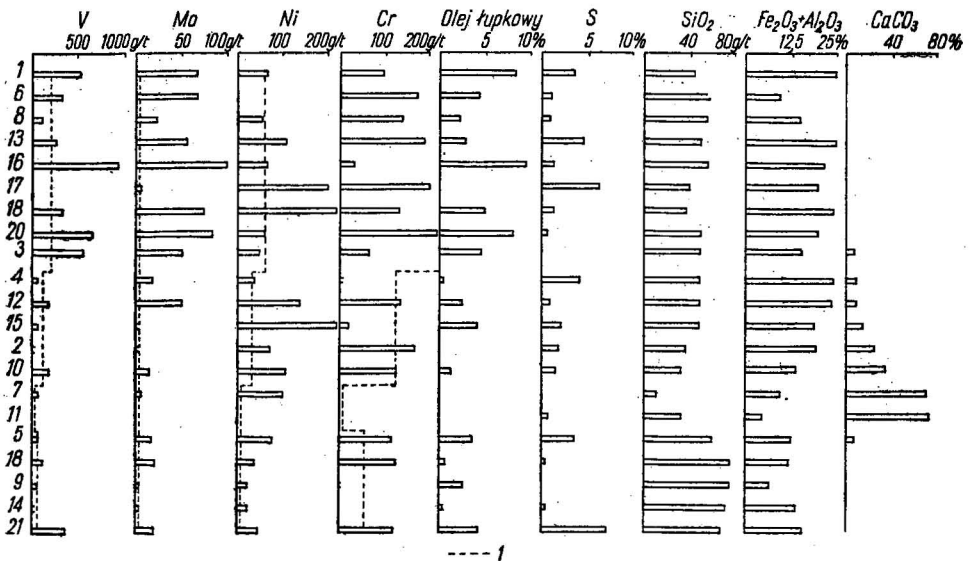


Fig. 1. Wyniki badań chemicznych i geochemicznych osadów menilitowych  
Results of chemical and geochemical researches of menilite deposits

1 — linia wskazująca średnią zawartość omawianego pierwiastka w osadach menilitowych

1 — line showing mean content of the element discussed, found in menilite deposits

wprost proporcjonalny, zwłaszcza w łupkach ilastych wzbogaconych w bituminy i zebranych poniżej strefy wietrzenia (Bezmiechowa, Jamna Dolna, Monasterzec, Komańcza). Nagromadzenie wanadu w tych osadach odbywało się niewątpliwie na drodze biochemicznej. Wanad wchodzi bowiem w cykl biochemiczny przechodząc z  $V^{+3}$  w  $V^{+5}$ . Przemiany energetyczne tego pierwiastka są wykorzystywane przy tym do funkcji życiowych organizmów. Tworzy on następnie trwałe połączenia metaloorganiczne, które są zdolne oprzeć się procesom diagenetycznym, a nawet metamorficznym (L. Bober, I. Gucwa, T. Wieser, 1966). Za przyjęciem tego wniosku przemawia fakt, że jarosyt analizowany na zawartość rzadkich pierwiastków wykazał zaledwie 18 g/t wanadu. Wynika z tego, że w procesie utleniania utworów menilitowych przechodzenie wanadu do roztworu jest utrudnione ze względu na stosunkowo wysoki potencjał oksydacyjno-redukcyjny (+1,24 V) potrzebny do przejścia  $V^{+3}$  w  $V^{+5}$ , znacznie wyższy od potencjału potrzebnego, aby  $Fe^{+2}$  przeszło w  $Fe^{+3}$ , a wynosi on +0,75 V (K. Smulikowski, 1952).

Molibden — najwyższe koncentracje tego pierwiastka, podobnie jak w przypadku wanadu, zostały stwierdzone w łupkach ilastych bitumicznych z Komańczy, które wykazały 100-krotne wzbogacenie. Łupki ilaste z innych miejscowości wykazują niewiele mniejszy współczynnik koncentracji 3÷84. Inne osady wapniste i krzemieniste uboższe w olej łupkowy mają maksymalnie 50-krotne wzbogacenie. Zawartość molibdenu w popiele z oleju łupkowego z Kołaczyc wynosi 2500 g/t. Tak wysoka koncentracja tego pierwiastka w oleju łupkowym pozwala przypuszczać, że nagromadzenie molibdenu w osadach menilitowych odby-

wało się na drodze biochemicznej. Zależność występowania molibdenu od zawartości oleju łupkowego ilustruje fig. 3. Podobnie jak i w przypadku wanadu można tu przeprowadzić linię, wzdłuż której układają się punkty dla próbek pobranych z robót górniczych. Przebieg tej linii jest zbliżony do krzywej koncentrowania się uranu w osadach menilitowych (J. Badak, M. Kita-Badak, M. Sađdan, 1965).

Tabela 2  
Wyniki oznaczeń rzadkich pierwiastków w osadach menilitowych w g/t

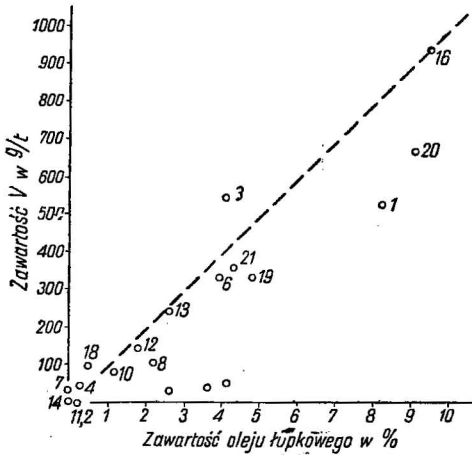
Nr próbki	V	Mo	Ni	Cr
1	518	84	66	100
2	ślad	ślad	70	164
3	540	48	44	65
4	38	18	34	ślad
5	36	19	76	114
6	324	68	ślad	175
7	35	4	99	—
8	100	23	53	140
9	32	ślad	18	ślad
10	86	13	103	124
11	—	ślad	ślad	—
12	137	50	137	137
13	234	56	108	190
14	ślad	ślad	22	20
15	50	ślad	225	35
16	926	100	63	37
17	17	4	199	60
18	100	20	36	126
19	330	76	226	133
20	659	84	59	225
21	350	22	43	120

Analizy wykonała I. Gucwa

Rozpatrywano również możliwość zależności występowania molibdenu i siarki. Zależność ta nie została stwierdzona w omawianych osadach. Zauważono przekłady osadów zawierających siarkę w dużych ilościach, a pozbawionych oleju łupkowego, które nie zawierają nawet śladów molibdenu i odwrotnie. Jakkolwiek przy rozkładzie materii organicznej (rozkład białka) i wydzieleniu się siarki może dojść do połączeń obu tych pierwiastków, to nie jest to jedyna droga do zatrzymania molibdenu w osadzie. Wydaje się, że bardziej trwale i o większym znaczeniu geochemicznym, ze względu na ich trwałość, są połączenia metaloorganiczne molibdenu.

Nie wykluczony jest również wpływ czynników wietrzeniowych na zawartość molibdenu w skale. Analiza jarosytu z Kołaczyc wykazała obecność tego pierwiastka w ilości 57 g/t. Powstanie jarosytu w strefie

utlenienia utworów menilitowych jest związane z utlenieniem  $Fe^{+2}$  do  $Fe^{+3}$  i uwalnianiem go ze skały oraz reakcją tego ostatniego ze składnikami skały (J. Badak, J. Kubisz, Z. Michałek, 1962). Jest możliwe, że w procesie tym zostaje uwolniona ta część molibdenu, która znajduje się w połączeniach siarczkowych i ona to przechodzi do jarosytu.



Nikiel występuje w badanych utworach w maksymalnych koncentracjach w łupkach ilastych wzbogaconych w bituminy i wykazuje współczynnik koncentracji równy 4. W podobnych ilościach występuje w utworach manglistych i krzemienistych. Jakkolwiek nikiel, podobnie jak poprzednio omówione dwa pierwiastki wchodzi w cykl biochemiczny,

Fig. 2. Zależność wanadu od oleju łupkowego  
Dependence of vanadium upon shale oil

utrzymanie się jego w osadzie jest utrudnione ze względu na stosunkowo dużą mobilność (por. migrację w glebach). Inną formą wzbogacenia osadów w nikiel jest adsorpcja przez minerały ilaste w basenie sedymentacyjnym, zależna od tego koncentracji w basenie sedymentacyjnym i własności adsorpcyjnych minerałów. Niewysokie zawartości minerałów ilastych w badanych osadach i przewaga illitu (W. Nareński, 1958) o niższych własnościach adsorpcyjnych może tłumaczyć stosunkowo niską zawartość niku w badanych osadach.

Chrom występuje w łupkach ilastych w ilościach mieszczących się w granicach klarku dla litosfery. Niewielkie wzbogacenie w ten pierwiastek wykazują osady wapieniste i krzemieniste. Jest możliwe, że chrom w strefie utlenienia ulega oksydacji i jako 6-wartościowy mobilny anion migruje podobnie jak nikiel. Brak wzbogacenia w omawianych osadach

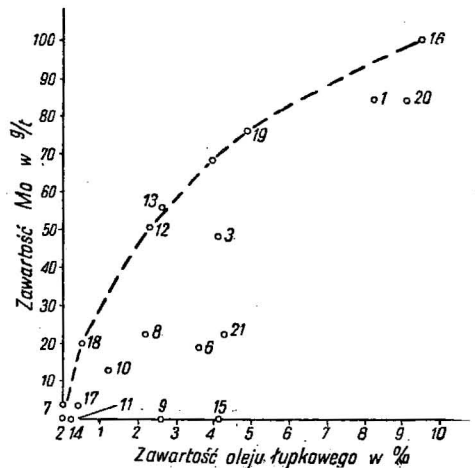


Fig. 3. Zależność molibdenu od oleju łupkowego  
Dependence of molybdenum upon shale oil



wskazywałyby na niewielką ilość tego pierwiastka w basenie lub na jego uruchomienie w strefie wietrzenia. Na to ostatnie stwierdzenie nie znaleziono dowodu, gdyż nie wykryto chromu w jarosycie (18 g/t). Można więc wnosić, że w basenie sedymentacyjnym chromu było mało i nie doszło do jego koncentracji na drodze biochemicznej.

### WNIOSKI

Utwory serii menilitowej charakteryzują się pewnym nagromadzeniem rzadkich metali w ilościach znacznie przewyższających średnią zawartość dla łupków i innych osadów im towarzyszących. Nie jest możliwe wytłumaczenie tego zjawiska drogą sorbcji przez minerały ilaste. Tylko ścisła współzależność wzmożonego rozwoju życia organicznego uzależniona od obecności rzadkich metali może wyjaśnić wysokie koncentracje, w tym szczególnym przypadku wanadu i molibdenu. Wykryte znaczne zawartości V (4557 g/t) i Mo (2500 g/t) w oleju łupkowym są dowodem na nagromadzenie obu tych metali na drodze biochemicznej. Chemizm skały nie ma większego związku z zawartością wymienionych pierwiastków, jakkolwiek musi istnieć pewna selekcja przy wykorzystywaniu rzadkich metali w procesach życiowych przez odpowiednie grupy planktonu czy glonów — wzbogacenie w Cu i Mn utworów radiolaritowych (I. Gucwa, 1966). Utwory menilitowe zawierają różne rodzaje materii organicznej, reliktyw organizmów żywych, dla których szczególnie uprzywilejowane spośród analizowanych wydają się być wanad, molibden i uran. Pierwiastki te najprawdopodobniej były zachowane w osadach w formie połączeń metaloorganicznych. Przeanalizowanie różnych poziomów strefy wietrzenia oraz głębszych partii, nie objętych procesami wietrzeniowymi, pozwoliły zauważyć, że połączenia wanadu są trwałe (nie stwierdzono większych koncentracji wanadu w jarosycie). Podobnie trwałe połączenia metaloorganiczne tworzy molibden (Mo w oleju łupkowym z najbardziej zwiertzałego łupku w Kołaczycach wynosi 2300 g/t). Stwierdzona zawartość 57 g/t Mo w jarosycie jest raczej dowodem na to, że tylko pewna niewielka część molibdenu nagromadzona na drodze biochemicznej tworzy połączenia siarczkowe przy rozpadzie białka. Połączenia te mają z punktu geochemii mniejsze znaczenie z uwagi na ilość wiązanego w ten sposób molibdenu. Stwierdzona proporcjonalna zależność wanadu i molibdenu od zawartości zwęglonej i zbituminizowanej materii organicznej w skale we fliszu podhalańskim (I. Gucwa, T. Wieser, 1965), oraz w utworach podrogowcowych serii menilitowej (I. Gucwa, 1964) została potwierdzona w badanych osadach. Inne oznaczane metale, jak Cr i Ni nie uległy większemu wzbogaceniu w osadach menilitowych.



## PIŚMIENNICTWO

- BADAK J., KUBISZ J., MICHAŁEK Z. (1962) — O minerałach wtórnych strefy wietrzenia serii menilitowej. Roczn. Pol. Tow. Geol., 32, nr 1, p. 31—55. Kraków.
- BADAK J., KITA-BADAK M., SALDAN M. (1965) — Charakterystyka łupków uranonośnych serii menilitowej w Karpatach Środkowych. Kwart. geol., 9, p. 137—156, nr 1. Warszawa.
- BOBER L., GUCWA I., WIESER T. (1966) — O pochodzeniu łupków grafitoidowych w Tatrach Zachodnich. Arch. miner., 26, z. 1/2, p. 375—386. Warszawa.
- GOLDSCHMIDT V. M. (1954) — Geochemistry. Oxford.
- GUCWA I. (1964) — Badania geochemiczne warstw podrogowcowych serii menilitowej z Ropy i Grabownicy. Kwart. geol., 8, p. 810—824, nr 4. Warszawa.
- GUCWA I. (1966) — Wyniki badań geochemicznych łupków radiolariowych cenomanu z Niedźwiady koło Ropczyc. Kwart. geol., 10, p. 1047—1059, nr 4. Warszawa.
- GUCWA I., WIESER T. (1965) — The association of bentonites and coal-rich sediments. Carpatho-Balkan Association VIII Congress Reports. cz. III, 1, p. 325—328. Sofia.
- HAWKES H. E., WEBB J. S. (1962) — Geochemistry in mineral exploration. New York.
- NAREBSKI W. (1958) — Mineralogia i geochemiczne warunki genezy tzw. syderytów fliszu karpackiego. Arch. min., 21, p. 5—100, nr 1. Warszawa.
- SMULIKOWSKI K. (1952) — Geochemia. Wyd. Geol. Warszawa.

Ежи БАДАК, Ирена ГУЦВА

**ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕНИЛИТОВЫХ ОБРАЗОВАНИЙ  
ЦЕНТРАЛЬНЫХ КАРПАТ**

Резюме

В работе даются химическая и геохимическая характеристики менилитовых образований Центральных Карпат. На основании химических исследований в менилитовых образованиях выделяются: безкарбонатные глинистые сланцы, карбонатные глинистые сланцы, мергели, кремнистые известняки и кремнистые сланцы. Эти образования, в частности безкарбонатные глинистые сланцы, богаты сланцевым маслом (максимальное содержание 9,5%). Установленные в отложениях, характеризующихся большим содержанием битумов, повышенные концентрации ванадия и молибдена свидетельствуют об их накоплении биохимическим путем. В пользу этого заключения говорят как относительно большие концентрации указанных элементов в золе сланцевого масла (V — 4557 г/т и Mo — 2500 г/т), так и график, представляющий зависимость ванадия и молибдена от содержания сланцевого масла (фиг. 2, 3).

Анализ разных горизонтов зоны выветривания и более глубокозалегающих слоев, не охваченных процессами выветривания, позволил установить, что ванадий образует устой-

чивые соединения (не выявлены более значительные концентрации ванадия в ярозите). Такие же устойчивые металл-органические соединения образует молибден, хотя и некоторые незначительные его количества, накопленные биохимическим путем, образуют также сульфидные соединения. Эти соединения менее устойчивы (содержание молибдена в ярозите порядка 57 г/т) и могут переходить в минералы выветривания. Другие определяемые металлы (хром, никель) не подвергались обогащению в исследуемых образованиях.

---

Jerzy BADAК, Irena GUCWA

### GEOCHEMICAL RESEARCHES OF MENILLITE FORMATIONS IN THE MIDDLE CARPATHIANS

#### Summary

The paper contains chemical and geochemical characteristics of the menillite formations that occur in the Middle Carpathians. Chemical analyses of the menillite formations allow to distinguish here non-carbonate clay shales, carbonate clay shales, marls, as well as flinty limestones and shales. These deposits particularly, however, the non-carbonate clay shales are rich in shale oil (maximum contents 9,5%). An increased concentration of vanadium and of molybdenum in the deposits characterized by a high content of bitumens prove that the metals have been accumulated here biochemically. This conclusion is supported by relatively high concentrations of both elements in clay shale ash (4557 ppm V and 2500 ppm Mo), and by the diagram of dependence of V and Mo upon shale oil content (Figs. 2 and 3).

Analyses of various horizons, that occur in weathered zone and in deeper parts not invaded by weathering processes, permit to observe that vanadium combinations are stable here (greater concentrations of vanadium in jarosite have not been ascertained). Similar stable metallo-organic combinations are characteristic of molybdenum, although small amounts of this chemical element, accumulated biochemically, also make sulphide combinations. These are, however, less stable (quantity of Mo in jarosite is 57 ppm), and may pass into weathering minerals. The other metals determined in the deposits considered (Cr, Ni) do not occur in great quantities there.