

Maria KITA-BADAK, Jerzy BADAŁ

Występowanie łupków radioaktywnych w utworach serii menilitowej w Karpatach

Badania łupków bitumicznych w utworach serii menilitowej w Karpatach umożliwiły stwierdzenie w szeregu miejscowości występowania skał o podwyższonej radioaktywności, a mianowicie w Bezmiechowej Górnej i Monastercu koło Leska, Tyrawie Solnej koło Sanoka, Tursku koło Ciężkowic, Hyżnym koło Rzeszowa oraz Skopowie koło Przemyśla (fig. 1).

Pomiary radioaktywności wykonywano licznikami Geigera-Müllera typu ML-57 o czułości wystarczającej do stwierdzenia podwyższonej radioaktywności w warunkach polowych. Znajomość tych występowania może mieć znaczenie dla interpretacji wykresów karotażowych, dlatego wypada zagadnieniu temu poświęcić nieco uwagi.

W Bezmiechowej Górnej skały o podwyższonej radioaktywności występują w spągu serii menilitowej ponad eoceńskimi łupkami pstrymi (fig. 2). Tworzą one kompleks o miąższości w granicach 2 ÷ 5 m. Wykształcone są w postaci łupków czarnobrunatnych, o podzielności płytkowej. Po zwietrzeniu łupki pokrywają się nalotami jarosytu oraz wodorotlenków żelaza. Sporadycznie występują wśród nich soczewkowane wkładki piaskowców i zielonych łupków. Łupki czarne zawierają średnio około 4% oleju łupkowego. Radioaktywność tych skał jest dziesięciokrotnie wyższa w stosunku do skał otaczających, których aktywność waha się w granicach 8 ÷ 10 $\mu\text{r}/\text{godz}$. Radioaktywność osiąga maksymalne wartości w części środkowej kompleksu dochodząc do 100 $\mu\text{r}/\text{godz}$. W kierunku spągu spada ona do 50 $\mu\text{r}/\text{godz}$., w stropie zaś osiąga 60 $\mu\text{r}/\text{godz}$.

W Monastercu łupki radioaktywne napotkano w warstwie o miąższości 0,5 m występującej około 2 m powyżej zielonych łupków eoceńskich. Wykształcone są one jako czarne łupki bitumiczne o podzielności płytkowej. Zawartość pirobituminów wynosi około 5%. Natężenie promieniowania waha się w granicach 40 ÷ 45 $\mu\text{r}/\text{godz}$. Występujące ponad nimi rogowce wykazują radioaktywność rzędu 10 $\mu\text{r}/\text{godz}$.

W Tursku łupki radioaktywne występują w dwóch poziomach. Pierwszy o miąższości około 1 m stwierdzono w dolnej części serii menilitowej, drugi o miąższości kilkunastu metrów obserwowano w górnej

części profilu. Wykształcone są one jako łupki czarne, ilaste, o podzielności płytkowej i liściastej. Zawierają przerosty łupków zielonych. Zawartość pirobityminów waha się w granicach 2÷3%. Natężenie promieniowania wynosi przeciętnie od 35÷40 $\mu\text{r}/\text{godz}$.

W Hłyżnym łupki radioaktywne występują w spągu serii menilitowej. Tworzą one warstwę miąższości około 1 m, ułożoną nad zielonymi marglami eoceńskimi (fig. 2).



Fig. 1. Szkic sytuacyjny miejscowości, w których stwierdzono występowanie radioaktywnych łupków bitumicznych

Map of localities where the occurrence of radioactive oil shales has been established

Łupki te są czarne o podzielności płytkowej, z cienkimi przerostami rogowców. Zawartość pirobityminów sięga w nich 4%. Natężenie promieniowania wynosi 35÷40 $\mu\text{r}/\text{godz}$. W ich stropie obserwowano rogowce oraz łupki czarne wykazujące radioaktywność około 14 $\mu\text{r}/\text{godz}$.

W Skopowie obecność łupków radioaktywnych stwierdzono w znanym odsłonięciu ze szczątkami

ryb, położonym na zachód od cerkwi. Łupki te wykazują radioaktywność około 27—35 $\mu\text{r}/\text{godz}$. Wykształcone są one w postaci łupków czarnych o podzielności płytkowej. Zawartość pirobityminów sięga w nich 4%.

W Tyrawie Solnej wyróżnić można cztery poziomy o podwyższonej radioaktywności (fig. 2).

Poziom pierwszy o miąższości około 1,5 m występuje, podobnie jak w Bezmiechowej, w dolnej części serii menilitowej, około 1 m ponad eoceńskimi łupkami pstryimi. Wykształcony jest on w postaci czarnych łupków o podzielności płytkowej i liściastej. Zawartość pirobityminów sięga w nich 4%. Radioaktywność jest zmienna, najwyższa w części środkowej (74 $\mu\text{r}/\text{godz}$), niższa w spągu (60 $\mu\text{r}/\text{godz}$), a najniższa w stropie (35 $\mu\text{r}/\text{godz}$).

Poziom drugi stwierdzono w odległości około 30 m od spągu serii menilitowej. Miąższość jego wynosi około 5 m. Łupki radioaktywne występują w trzech warstwach o miąższości około 1 m każda. Wykształcone są one jako łupki czarne, margliste grubopłytkowe, o podzielności nieregularnej i liściastej. Towarzyszą im ławice piaskowców stalowoszarych, wapnistych, o zmiennym uzarnieniu. Natężenie promieniowania waha się w granicach od 35 $\mu\text{r}/\text{godz}$ w warstwie spągowej, do 72 $\mu\text{r}/\text{godz}$ w utworach stropowych.

Poziom trzeci o miąższości około 1 m występuje 38 m powyżej spągu serii menilitowej. Składa się on z naprzemianległych ławic czarnych łupków ilastych i marglistych z przerostami drobnoziarnistych piaskowców wapnistych, stalowoszarych, z biotytem i glaukonitem. Natężenie promieniowania jest zmienne w granicach 150÷350 $\mu\text{r}/\text{godz}$.

Poziom czwarty o miąższości około 4 m stwierdzono w czarnych łupkach marglistych, występujących w strefie kontaktowej z piaskowcami

skliwskimi. Łupki te wykazują podzielność nieregularną i liściastą. Radioaktywność ich waha się od 120÷480 $\mu\text{r}/\text{godz}$ w stropie. Jest to najwyższe natężenie promieniowania, jakie stwierdzono w utworach serii menilitowej w Karpatach.

Z przedstawionych danych wynika, że występowanie łupków o podwyższonej radioaktywności wiąże się przede wszystkim z dolną częścią

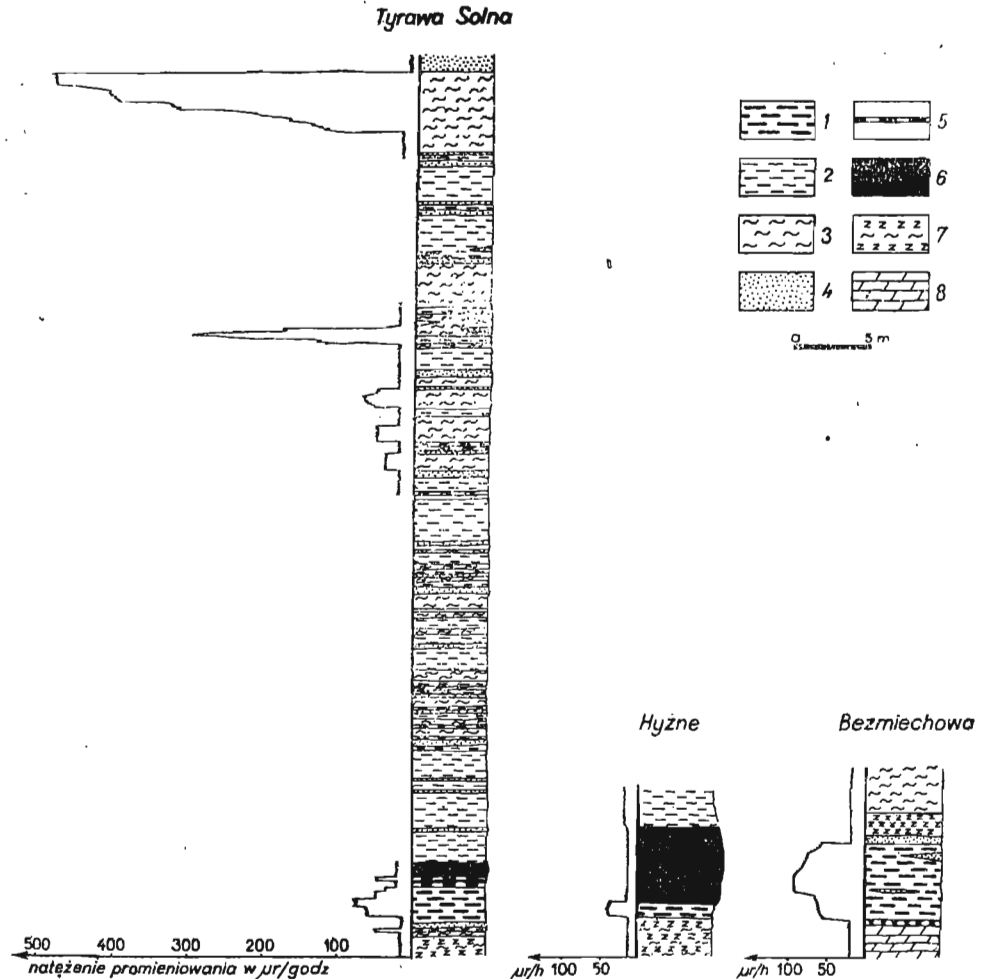


Fig. 2. Profile serii menilitowej z Tyrawy Solnej, Hyżnego i Bezmiechowej z zaznaczonym wykresem natężenia promieniowania

Section across the Menilite series from Tyrawa Solna, Hyżne and Bezmiechowa with diagram of intensity of radiation

1 — czarne łupki bitumiczne o zawartości powyżej 4% oleju łupkowego, 2 — łupki czarne i brunatne, 3 — łupki popielatoszare, margliste, 4 — piaskowce, 5 — łupki krzemionkowe, czarne, 6 — rogowce czarne i brunatne, 7 — zielone margle eoceńskie, 8 — czerwone margle eoceńskie

1 — black oil shales containing more than 4% shale oil, 2 — black and brown shales, 3 — light and grey marly shales, 4 — sandstones, 5 — siliceous black shales, 6 — black and brown silex, 7 — green Eocene marls, 8 — red Eocene marls

serii menilitowej. Stwierdzenie to nie ma charakteru ogólnego. Np. obecności łupków radioaktywnych nie stwierdzono w Kołaczycach-Podzamczu, Rudawce Rymanowskiej, Szkodnej oraz w innych miejscowościach. Utwory o podwyższonej radioaktywności tworzą prawdopodobnie skupienia w kształcie soczew o ograniczonym zasięgu. Wskazują na to między innymi warunki występowania łupków radioaktywnych na obszarze Bezmiechowej.

W utworach serii menilitowej podwyższona radioaktywność związana jest z dwoma typami łupków, a mianowicie:

- a) łupkami ilastymi, występującymi w spągowej części serii menilitowej,
- b) łupkami marglistymi, występującymi w wyższych częściach serii menilitowej.

Spągowe łupki radioaktywne charakteryzują się z zasady podwyższoną zawartością pirobituminów. W stosunku do stwierdzonych występowaniaś nasuwa się podejrzenie, że istnieje związek między zawartością pirobituminów a radioaktywnością łupków. Wynika to między innymi z badań wykonanych na obszarze Bezmiechowej, gdzie wyższym zawartościom pirobituminów odpowiada zwiększona radioaktywność skał. Stwierdzenie to nie dowodzi jednak, że wszystkie łupki zasobniejsze w pirobituminy cechuje podwyższona radioaktywność. Łupki radioaktywne dolnej części serii menilitowej występują w postaci ławic o miąższości od 0,5–5 m. Wykształcone są w postaci łupków ilastych o podzielności cienkopłytkowej. Obserwowano je przeważnie w niedalekim sąsiedztwie rogowców, a w wypadku ich nieobecności w spągu serii menilitowej. Łupki radioaktywne stwierdzono w miejscowościach położonych w znacznych odległościach od siebie (fig. 1). Wskazuje to na szersze rozprzestrzenienie tych utworów. Ich obecności należy spodziewać się również w innych profilach serii menilitowej w Karpatach.

Łupki radioaktywne spotykane w wyższych częściach serii menilitowej występują w kilku poziomach. Wykształcone są one w postaci łupków marglistych (Tyrawa Solna) lub ilastych (Tursko). W przypadku ilastego charakteru łupków natężenie promieniowania sięga 40 $\mu\text{r}/\text{godz}$. Łupki margliste wykazują wyższe natężenie promieniowania sięgające 480 $\mu\text{r}/\text{godz}$. Poziomy tych łupków występują zazwyczaj w towarzystwie ławic piaskowców (Tyrawa Solna). To współwystępowanie wydaje się wskazywać na ściślejszy związek genetyczny tych utworów. Istnienie tego związku stwarza możliwości napotykania podobnych łupków radioaktywnych w innych obszarach występowania utworów serii menilitowej, a w szczególności w regionie inoceramowym. Łupki radioaktywne wyższych części serii menilitowej zawierają niskie ilości pirobituminów. Zawartość oleju łupkowego w tych utworach nie przekracza 1%.

Podwyższona radioaktywność łupków bitumicznych nie jest zjawiskiem odosobnionym. Tego rodzaju osady zawierają przeciętnie więcej uranu niż inne skały osadowe. Wiele złóż radioaktywnych łupków bitumicznych i węgla znanych jest z USA, które, jak podaje J. D. Vine (1958), zawierają od 0,002–0,08%, niekiedy nawet do 0,1% uranu. Występowanie tego pierwiastka wiąże się w wielu przypadkach z substancją bitumiczną. W niektórych złożach źródłem uranu są według wszelkiego prawdopodobieństwa tufy wulkaniczne wzbogacone w ten pierwiastek. Łupki bitu-

miczne, występujące w Szwecji (G. Zerschke, 1956), w utworach kambryjskich, wykazują zawartość uranu sięgającą maksymalnie do 0,5%. Związany jest on z soczewkowatymi skupieniami substancji bitumicznej zwanej kolmem.

Tabela 1

Zawartość uranu w niektórych roślinach lądowych oraz wodorostach morskich

Rodzaj substancji	Stan zachowania	Zawartość w ‰	Zawartość uranu w popiele w częściach na milion	Zawartość uranu w substancjach roślinnych w częściach na milion
Drewno moreli	obumarłe	1,73	7,0	0,12
Drewno brzozy	żywe	0,65	0,059	0,0004
Drewno śliwy	żywe	1,45	0,008	0,0001
Łodygi winogron	żywe	1,66	0,0048	0,00008
Szypułka kukurydzy	obumarła	0,72	0,11	0,0008
Tytoń	obumarły	15,5	0,0255	0,004
Trawa	żywa	—	0,00038	—
Ziarno kukurydzy	żywe	—	0,0071	—
Bób	żywy	0,58	0,014	0,00008
Wodorosty morskie ze świeżej wody	żywe	—	9,1	—

W Estonii w sylurskich łupkach bitumicznych tzw. kukersytach zawartość uranu wynosi 0,02‰. W Jugosławii, jak podaje M. Ristic (1956), radioaktywne łupki bitumiczne występują w Słowenii. Uran koncentruje się w spagu serii łupków w warstwach o miąższości do 2 m. Nie stwierdzono w nich obecności minerałów uranowych i przypuszcza się, że uran tworzy związki z substancją bitumiczną.

Pochodzenie pierwiastków radioaktywnych w łupkach bitumicznych i węglach jest problemem dotychczas niewyjaśnionym. Dla wielu złóż nie można ustalić źródeł pochodzenia uranu. Zdaniem V. E. McKelvey'a i innych (V. E. McKelvey, D. E. Everhart, R. M. Garrels, 1958) nagromadzenie się uranu w łupkach mogło nastąpić: a) wskutek bezpośredniego strącenia się z roztworu, b) wskutek chemicznej adsorpcji przez substancję organiczną.

W pierwszym przypadku źródłem uranu musiały być skały zasobniejsze w uran. Do takich należeć mogą tufy wulkaniczne wzbogacone w uran, co zostało stwierdzone w USA, skały granitowe o podwyższonym klarku uranu lub skały metamorficzne wykazujące mineralizację uranową.

W drugim przypadku można przyjąć według Bregera i Deula (1956), że źródłem uranu była roślinność lądowa lub morska koncentrująca większe ilości tego pierwiastka. Z roślinności tej powstały pokłady węgla lub łupków bitumicznych o podwyższonej zawartości uranu. W celu zobrazowania rozmieszczenia koncentracji uranu przez rośliny, przedstawiono w tabeli 1 dane zestawione przez E. Hofmana (I. A. Breger, M. Deul,

1955) informujące o zawartości uranu w drewnie, w wodorostach morskich i w innych substancjach. Z tabeli tej wynika, że koncentracje uranu w roślinach są dużo niższe od średniej zawartości tego pierwiastka w skałach osadowych. Zdaniem Davidsona i Ponsdorfa w roślinach nie może dojść do większych koncentracji uranu, gdyż jego związki w większych ilościach są dla roślin trujące. Pogląd I. A. Bregera jest prawdopodobnie niesłuszny i w ten sposób nie mogło dojść do powstania większych koncentracji uranu w czarnych łupkach. Jedynie wodorosty morskie, które wykazują większe zawartości uranu, mogły w pewnym stopniu przyczynić się do powstawania osadów wzbogaconych w ten składnik.

Eksperymentalne prace wykonane w USA pozwoliły stwierdzić, że duża część uranu pochodzi z wody morskiej. Zawartość uranu w wodzie morskiej waha się od $1,0 \div 1,8 \cdot 10^{-6}$ g na litr (G. Koczy, 1950). Przejście jego do osadu zachodzi wskutek różnych reakcji chemicznych. Przypuszcza się, że substancja organiczna redukuje uran do UO_2 lub adsorbuje go w wyniku powierzchniowej aktywności tak, jak to może zachodzić w łałach. Proces redukcji zachodzi pod wpływem siarkowodoru i amoniaku powstającego przy bituminizacji i rozkładzie substancji organicznej. Substancja węglowodorowa w tym przypadku będzie tworzyła częściowe związki z uranem. Tak osadzony uran w sprzyjających warunkach może doprowadzić do powstania uranonośnych łupków bitumicznych.

Karpacka Stacja I. G.

Nadesłano 18 sierpnia 1959 r.

PIŚMIENNICTWO

- BADAK J. (1958) — Charakterystyka pozawęglowych łupków bitumicznych w Polsce. Koks, Smoła, Gaz, nr 6, p. 234—243. Katowice.
- 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, p. 418—321. New York.
- 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, p. 551—561. New York.
- KOCZY G. (1950) — Weitere Uranbestimmungen an Meerwasserproben. Akad. Wissenschaft. Wien. Mathematical-naturwissenschaftliche Klasse, Sitzungberichte, [11a], 158, nr 1—5, p. 113—120. Wien.
- RISTIC 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, p. 634—640. New York.
- VINE J. D. (1956) — Uranium — Bearing Coal in the United States. Proceeding of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Geology of Uranium and Thorium, 6, p. 452—457. New York.
- ZERSCHKE G. (1956) — Umschau der Urangehalt von Kohlen und bituminösen marinen Schiefer. Glückauf, p. 1107, nr 37/38. Bonn.

Мария КИТА-БАДАК, Ежи БАДАК

ЗАЛЕГАНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ СЛАНЦЕВ В ОТЛОЖЕНИЯХ МЕНИЛИТОВОЙ СВИТЫ В КАРПАТАХ

Содержание

Авторами описывается распространение и литологическое образование битуминозных сланцев с повышенной радиоактивностью, констатированных в Безмеховой Гурной и в Монастерце около Леска, в Тыраве Сольной около Санока, в Турске около Ценжковиц, в Хижным около Жешова и в Скопове около Пшемьсля (фиг. 1).

Залегание радиоактивных сланцев связано главным образом с нижней частью менилитовой свиты. Однако этот факт не носит общего характера. В этих местах где находятся сланцы они вероятно образуют линзы ограниченного распространения, что подтверждается например в Безмеховой.

В отложениях менилитовой свиты повышенная радиоактивность связана с двумя типами сланцев, к которым принадлежат:

а) глинистые сланцы залегающие в подошве менилитовой свиты (интенсивность радиации достигает едва 40 $\mu\text{г}/\text{час}$)

б) мергелистые сланцы залегающие в высшей части менилитовой свиты (интенсивность радиации достигает 480 $\mu\text{г}/\text{час}$)

Радиоактивные сланцы из подошвы свиты в основном отличаются повышенным содержанием пиробитумов. В отношении к констатированным местонахождениям возникает предположение о наличии связи между содержанием пиробитумов и радиоактивностью сланцев. В частности это вытекает из исследований проведенных в районе Безмеховой, где высшему содержанию пиробитумов соответствует повышенная радиоактивность горных пород. Однако, не все сланцы более богатые пиробитумитами обладают повышенной радиоактивностью. Радиоактивные сланцы нижней части менилитовой свиты встречаются в виде прослоек мощностью в 0,5—5 м. Это глинистые сланцы, обладающие тонкопластинчатой отдельностью. Они наблюдались преимущественно в близком соседстве с кремнями, а в случае их отсутствия — в подошве менилитовой свиты. Радиоактивные сланцы обнаружены в местах расположенных на значительном расстоянии друг от друга (фиг. 1), что указывает на более широкое распространение этих образований. Их нужно ожидать даже в других разрезах менилитовой свиты в Карпатах.

Радиоактивные сланцы встречающиеся в высших частях менилитовой свиты появляются в нескольких горизонтах в виде мергелистых (Тырава Сольна) или глинистых (Турско) сланцев. Горизонты этих сланцев находятся обычно в сопровождении песчаников (Тырава Сольна). Это кажется указывает на более близкую генетическую связь этих образований и на присутствие таких же радиоактивных сланцев в других районах залегания образований менилитовой свиты, а в частности в иноцерановом регионе.

Maria KITÁ-BADAK, Jerzy BADAŁ

OCURRENCE OF RADIOACTIVITE SHALES IN SEDIMENTS OF THE MENILITE SERIES IN THE CARPATHIANS

Summary

The presence of oil shales with increased radioactivity has been established: at Bezmiechowa Górna and Monasterzec near Lesko, at Tyrawa Solna near Sanok, at Tursko near Cieżkowice, at Hyżne near Rzeszów, and at Skopów in the vicinity of Przemyśl (Fig. 1). The authors discussed both the occurrence of radioactive shales at these localities and their lithological development (Fig. 2).

The occurrence of shales with increased radioactivity is primarily connected with the lower part of the Menilite series. This assertion, however, is not of universal validity. At localities where these shales occur, they are probably forming lenses of a limited range of occurrence. This seems to be implied, *inter alia*, by conditions in which the radioactive shales occur in the area of Bezmiechowa.

In the sediments of the Menilite series the increased radioactivity is connected with two types of shales to wit:

- a) argillaceous shales occurring in the bottom part of the Menilite series,
- b) marly shales occurring in higher parts of the Menilite series.

The radioactive shales of the bottom part are featured by a generally increased content of pyrobitumina. With regard to all such shale occurrences there seems to be a connection between content of pyrobitumina and radioactivity of shales. Among other arguments, this seems to be shown by investigations made in the Bezmiechowa area where a higher pyrobitumina content is matched by a higher radioactivity of the rocks. This disclosure, on the other hand, does not prove by any means that all shales richer in pyrobitumina must at the same time show an increased radioactivity.

The radioactive shales of the lower part of the Menilite series occur in the shape of banks of 0.5 to 5.0 m. thickness. They are developed in the shape of argillaceous shales with thin-platy cleavage. For the most part they have been observed in relatively close vicinity to silex and, in the absence of such rocks, at the bottom of the Menilite series. Radioactive shales have been discovered at localities far removed from each other (Fig. 1); this is an indication of the wide spread of these sediments. Their occurrence may likewise be expected in other sections of the Menilite series in the Carpathians.

The radioactive shales found in higher parts of the Menilite series occur in several horizons. They are developed as marly shales (Tyrawa Solna) or argillaceous one (Tursko). In shales of an argillaceous character the intensity of radiation reaches 40 $\mu\text{r}/\text{hour}$. Marly schists show a higher intensity of radiation, as much as 480 $\mu\text{r}/\text{hour}$. The horizons of these marly shales occur usually accompanied by sandstone banks (Tyrawa Solna). This concurrence seems to indicate a close genetic correlation between these two deposits. The existence of this concurrence facilitates the discovery of similar radioactive shales in other areas where sediments of the Menilite series occur, especially in the Inoceranian region.