

ZDZISŁAW MIGASZEWSKI, MAREK NARKIEWICZ

Przedsięb. Geologiczne w Kielcach, Instytut Geologiczny

IDENTYFIKACJA POSPOLITYCH MINERAŁÓW WĘGLANOWYCH PRZY UŻYCIU WSKAŹNIKÓW BARWIĄCYCH

UKD 549.741/.746:549.1:543.541.5:[548.5+551.7

Metody selektywnego barwienia minerałów skałotwórczych są od dawna powszechnie wykorzystywane przez geologów zajmujących się stratygrafią, analizą facjalną, sedymentologią i diagenezą utworów węglanowych. Barwniki stosuje się nie tylko w terenie, w celu szybkiej diagnozy składu mineralnego skały, ale także w badaniach mikroskopowych — do wyodrębniania i zarejestrowania monomineralnych stref w obrębie naszlifów i płytek cienkich. W Polsce metody te, znane co najmniej od czasu publikacji S. J. Thugutta w 1910 r. (13), ale później nieco zapomniane, cieszą się ostatnio coraz większym zainteresowaniem. Nie znajduje ono jednak wsparcia w opracowaniach metodologicznych: wcześniejsze prace (np. 8, 9, 12) straciły aktualność, a w nowszych wydawnictwach (np. 1) proste i skuteczne metody barwienia pomija się na korzyść może dokładniejszych, ale za to droższych i bardziej czasochłonnych analiz instrumentalnych.

Niniejszy artykuł ma, w intencji autorów, uzupełnić ten brak poprzez omówienie kilku wskaźników barwiących najszerzej stosowanych w analizie skał węglanowych. Punktem wyjścia, a następnie pomocą w czasie prób z poszczególnymi barwnikami były liczne opracowania publikowane (zwłaszcza 2, 4–6, 14). Pierwsze próby obejmujące czerwień alizarynową, chlorek żelazowy, żelazocyjanek potasu i odczynnik Feigla wykonano jeszcze w 1974 r. przy udziale M. Krajewskiego z Instytutu Geologii Podstawowej UW. Od tego czasu wymienione barwniki wielokrotnie sprawdziły się w terenowych i laboratoryjnych pracach nad formacjami różnego wieku, a ostatnio ich lista wzbogaciła się o żółcień tytanową i hematoksylinę Harrisa. Oczywiście, niżej omówione roztwory nie wyczerpują długiej listy znanych wskaźników barwiących. Skład i zastosowanie innych, rzadziej wykorzystywanych odczynników, znajdzie Czytelnik w wymienionych pozycjach literatury.

rodzaj badań	minerał	kalcyt i aragonit	aragonit	ankeryt Fe-kalcyt Fe-dolomit	Mg-kalcyt dolomit
prace terenowe		hematoksyлина Harrisa cz. alizar. „S”	roztwór Feigla	roztwór Evamy'ego	
badania laboratoryjne	okazy makroskopowe	hematoksyлина Harrisa cz. alizar. „S”	roztwór Feigla	roztwór Evamy'ego	żółcień tyt., cz. alizar. „S” i in.*
	szlify	cz. alizar. „S”		roztwór Evamy'ego	żółcień tyt., cz. alizar. „S” i in.*
	odciski octanowe i metapleksowe	roztwór Lemberga			

* Inne wskaźniki selektywne barwiące dolomit – patrz (5, 6).

CHARAKTERYSTYKA WSKAŹNIKÓW BARWIĄCYCH

Czerwień alizarynowa „S” (alizarynosulfonian sodowy) (5)

Odczynnik przygotowuje się przez rozpuszczenie 0,1 g czerwieni alizarynowej „S” w 100 ml 0,2% roztworu kwasu solnego. Jest to podstawowy wskaźnik stosowany w badaniach makro-, a zwłaszcza mikroskopowych, służący do odróżniania kalcytu i aragonitu od dolomitu. Działanie jego polega na tworzeniu z jonami Ca w środowisku lekko kwaśnym kompleksu trudno rozpuszczalnego. Czerwień alizarynowa „S” barwi polimorficzne odmiany CaCO_3 na kolor różowy, czerwony, niekiedy czerwono-karminowy zależnie od wielkości ziarn, ich orientacji krystalograficznej, zawartości rozproszonej substancji organicznej, minerałów ilastych oraz pierwiastków śladowych. Dolomit nie ulega zabarwieniu, ujawniając dopiero po kilku minutach odcień fioletowosiny.

W przypadku obserwacji makroskopowych, aby uzyskać zabarwienie kalcytu lub aragonitu wystarczy umieścić kroplę wskaźnika na powierzchni skały na okres kilku – kilkunastu sekund. Szlify odkryte wymagają dłuższego zanurzenia we wskaźniku – na ok. 1–2 min. Zbyt długie działanie odczynnika powoduje powstanie grubej warstewki kompleksu, która łatwo ulega spękaniu i złuszczeniu. W czasie barwienia wskazane jest kilkakrotne poruszenie szlify, co uniemożliwia osiadanie na jego powierzchni pęcherzyków CO_2 utrudniających dostęp barwnikowi. Po zabarwieniu spłukuje się szlif bieżącą wodą, uważając by nie dotknąć barwnej powierzchni, a następnie suszy w pozycji pionowej, co zapobiega powstawaniu zacieków. Dużej wprawy wymaga czynność naklejania szkiełka nakrywkowego. Należy przy tym pamiętać o nie dodawaniu większej ilości ksylenu do balsamu, ze względu na możliwość częściowego lub całkowitego rozpuszczenia powstałej warstewki barwnej.

Gorący, silnie alkaliczny roztwór alizaryny selektywnie barwi dolomit pomijając kalcyt i aragonit. Wykorzystuje się w tym celu roztwór 0,2 g barwnika w 20 ml metanolu i z dodatkiem 15 ml 30% roztworu NaOH (5). Zanurzenie okazu w takim gotującym się roztworze powoduje czerwone zabarwienie się dolomitu. Przy badaniach szlifów należy przestrzegać wymogów szerzej opisanych przy żółceni tytanowej (poniżej).

Roztwór Lemberga (chlorek żelazowy) (5)

Przygotowanie roztworu wymaga rozpuszczenia 2,5 g chlorku żelazowego w 97,5 ml wody destylowanej. Wskaźnik ten barwi po kilku – kilkunastu sekundach kalcyt lub

aragonit na kolor żółty do brązowego. Szczególnie przydatny jest do barwienia powierzchni naszlifowanych, z których zdejmuje się odciski octanowe lub metapleksowe (por. 7).

Hematoksyлина Harrisa (5)

W celu przygotowania roztworu należy zmieszać 5 ml 10% roztworu hematoksyliny w alkoholu metylowym ze 100 ml 10% wodnego roztworu ałunu potasowego i zagotować. W trakcie tej operacji dodać 0,25 g tlenku rtęciowego, i po uzyskaniu barwy purpurowej przerwać gotowanie. Po ostudzeniu dodać 4 ml kwasu octowego lodowatego. Do otrzymanego roztworu dodać 10% kwasu solnego w porcji 3 ml kwasu na 50 ml roztworu.

Hematoksyлина Harrisa barwi kalcyt i aragonit na kolor fioletowoniebieski. Kropla wskaźnika umieszczona na powierzchni próbki zmienia barwę od czerwono-purpurowej do fioletowoniebieskiej, przy czym czas zmiany barwy uzależniony jest od zawartości fazy CaCO_3 i wynosi w przypadku wapieni kilka do kilkunastu sekund, wapieni dolomitycznych ok. 20–40 sek., dolomitów zaś ok. 2–3 minuty.

Odczynnik nadaje się znakomicie do obserwacji makroskopowych – terenowych. Ma on w terenie tę przewagę nad alizaryną, że umożliwia łatwiejszą diagnozę skał o ciemnym zabarwieniu, które łatwo maskują barwnik wytrącony przez alizarynę. W preparatach mikroskopowych uzyskuje się natomiast gorsze efekty z powodu mniejszej kontrastowości wskaźnika.

Roztwór Feigla (5)

W celu przygotowania odczynnika należy rozpuścić 1 g siarczanu srebra w roztworze złożonym z 11,8 g siarczanu manganawego w 100 ml wody destylowanej; a następnie zagotować. Odsączyć po ostudzeniu, a do roztworu dodać 1–2 krople rozcieńczonego wodorotlenku sodu. Po upływie 1–2 godzin odfiltrować, a uzyskany odczynnik przelać do ciemnej butelki. W trakcie przygotowywania powyższego roztworu nie należy używać wody z kranu, ze względu na możliwość wytrącenia srebra w postaci chlorku. Jest to najlepszy wskaźnik do odróżniania aragonitu od kalcytu. Po upływie kilkunastu sekund do kilku minut barwi aragonit na kolor szary, a potem czarny.

Mieszany roztwór Evamy'ego (4)

Przygotowując roztwór należy rozpuścić 1 g czerwieni alizarynowej „S” oraz 5 g żelazocyjanku potasu w 1000 ml 0,2% roztworu kwasu solnego. Poza diagnozą węglanu wapnia wskaźnik reaguje na domieszki Fe^{2+} w kalcyście i dolomicie. Zależnie od mineralogii i zawartości sieciowej

domieszki Fe^{2+} daje on następujące reakcje barwne: kalcyt (aragonit) pozbawiony Fe^{2+} – czerwony, kalcyt z niewielką domieszką Fe^{2+} – różowofioletkowy, kalcyt żelazisty (Fe-kalcyt) – purpurowy, dolomit pozbawiony Fe^{2+} – bezbarwny, dolomit żelazisty (Fe-dolomit) – jasnoniebieski, ankeryt – ciemnoniebieski.

Opisany wskaźnik reaguje na domieszkę rozproszonej substancji organicznej – np. w utworach formacji węglonośnych – co, przy subtelności stopniowania skali barw, może prowadzić do mylnych oznaczeń.

Żółcień tytanowa (2)

Roztwór barwiący uzyskuje się przez rozpuszczenie 1 g żółcień tytanowej, 8 g wodorotlenku sodu i 4 g EDTA w 1000 ml wody destylowanej, dokładne wymieszanie, a następnie odfiltrowanie. Przed barwieniem, badany okaz trawi się 5% roztworem HCl przez ok. 30 sek. Po spłukaniu i wysuszeniu zanurza się w odczynniku na ok. 20 min., po czym ponownie suszy. W celu utrwalenia barw zanurza się z kolei próbkę na ok. 30 sek. w roztworze NaOH, sporządzonym przez rozpuszczenie 200 g wodorotlenku sodu w 1000 ml wody destylowanej.

Barwnik służy do identyfikacji kalcytu wysokomagnezowego, zawierającego powyżej 4% mol. $MgCO_3$. Brak zabarwienia świadczy o niskiej (do 3%) zawartości $MgCO_3$ w kalcycie. Pojawienie się barwy różowej–jasnoczerwonej wskazuje na zawartość $MgCO_3$ w granicach 3–8%, natomiast barwy ciemnoczerwonej – powyżej 8%. W tym ostatnim przypadku, w celu wykluczenia możliwości występowania dolomitu, należy wykorzystać dowolny barwnik na kalcyt, np. czerwień alizarynową lub hematoksylinę Harrisa.

Odczynnik nadaje się głównie do obserwacji makroskopowych. W przypadku płytek cienkich badany fragment skały musi być przyklejony do szkiełka przedmiotowego za pomocą żywicy epoksydowej lub akrylowej, gdyż balsam kanadyjski rozpuszcza się pod wpływem zawartego we wskaźniku wodorotlenku sodu.

UWAGI KOŃCOWE

Zalety taniego i mało kłopotliwego w zastosowaniu barwienia wskaźnikowego skał węglanowych wydają się dość oczywiste. Przede wszystkim umożliwia ono szybką diagnozę trudnych nieraz do makroskopowego odróżnienia faz węglanowych; w tym celu można posłużyć się specjalnymi schematami do oznaczania minerałów skałotwórczych (5, 6) oraz ich rzadziej spotykanych (3, 14). Inna korzyść polega na możliwości obserwacji przestrzennego rozmieszczenia poszczególnych, selektywnie zabarwionych minerałów. Badania można przy tym prowadzić w skali okazów makroskopowych*, w tym naszlifów, a także w płytkach cienkich. Niektóre barwniki można też przenosić na odciski octanowe i metapleksowe (tab. I). W niniejszej pracy pominięto ponadto barwniki o specjalnych zastosowaniach, np. błękit metylenowy służący m. in. do badania rozmieszczenia substancji organicznej (11) albo stref różniących się mikroporowatością (10).

Stosowanie wskaźników barwiących może wiązać się, zwłaszcza przy braku wprawy, z pewnymi problemami i niedogodnościami. Należy do nich trudność w dobraniu właściwego czasu barwienia. Zbyt krótkotrwałe działanie

* Po wielu latach praktyki terenowej autorzy mogą stwierdzić, że dzięki selektywności swego działania wskaźniki takie, jak alizaryna czy hematoksylina Harrisa są mniej zawodne od tradycyjnego kwasu solnego.

wskaźnika daje efekty słabo zauważalne, a nadmierne przedłużanie reakcji powoduje powstanie grubej, łatwo ulegającej mechanicznemu usunięciu powłoki barwnej. Może się też zdarzyć, zwłaszcza w badaniach terenowych, że zabarwieniu ulegną wówczas minerały, które teoretycznie powinny zostać selektywnie pominięte. Np. dłuższe działanie czerwień alizarynowej powoduje fioletowe zabarwienie dolomitu.

Inna trudność wynika z subiektywnej oceny barw; szczególnie kłopotliwe może się to okazać w przypadku stosowania mieszanego roztworu Evamy'ego, kiedy różnice zabarwienia różnych odmian mineralnych wydadzą się bardzo subtelne. Pamiętać też należy, że wpływ na efekty barwienia ma struktura skały i orientacja krystalograficzna minerałów, a także barwa badanych próbek oraz inne czynniki, jak np. długość przechowywania niektórych barwników. Jako najlepszy sposób uniknięcia wymienionych trudności w praktycznych badaniach autorzy zalecają samodzielne wypróbowanie różnych wskaźników na okazach o znanym składzie mineralnym.

LITERATURA

1. Bolewski A., Żabiński W. (Red.) – Metody badań minerałów i skał. Wyd. Geol. 1979.
2. Choquette P. W., Trusell F. C. – A procedure for making the titan-yellow stain for Mg-calcite permanent. J. Sedim. Petrol. 1978 vol. 48 no. 2.
3. Dickson J. A. D. – Carbonate identification and genesis as revealed by staining. Ibidem. 1966 vol. 36 no. 2.
4. Evamy B. D. – The application of a chemical staining technique to a study of dedolomitization. Sedimentology 1963 vol. 2 no. 2.
5. Friedman G. M. – Identification of carbonate minerals by staining methods. J. Sedim. Petrol. 1959 vol. 29 no. 1.
6. Friedman G. M. – Staining. In: R. E. Carver (Ed.) Procedures in sedimentary petrology. Wiley-Interscience 1971.
7. Narkiewicz M., Krajewski M. – Odciski octanowe i metapleksowe w analizie petrograficznej skał węglanowych. Prz. Geol. 1975 nr 1.
8. Piotrowski H. L. – O nowym mikrochemicznym sposobie rozpoznawania magnezytu. Spraw. Tow. Nauk. Lwów 1934 vol. 14.
9. Piotrowski H. L. – O rozpoznawaniu minerałów węglanowych barwnikami organicznymi. Ibidem.
10. Scoffin T. P. – The conditions of growth of the Wenlock reefs of Shropshire (England). Sedimentology 1971 vol. 17 no. 3/4.
11. Smith M. H. – Identification of organic matter in thin section by staining and a study programme for carbonate rocks. J. Sedim. Petrol. 1970 vol. 40 no. 4.
12. Tatarski W. B. – Metody oznaczania skałotwórczych minerałów węglanowych. Wyd. Geol. 1955.
13. Thugutt S. J. – O reakcjach barwnikowych na kalcyt i na aragonit. Kosmos 1910 z. 5–6.
14. Warne S. – A quick field or laboratory staining scheme for the differentiation of the major carbonate minerals. J. Sedim. Petrol. 1962 vol. 32 no. 1.

SUMMARY

The authors have reviewed various stains diagnostic for the major carbonate rock-forming minerals. Of all previously proposed stains the Alizarine Red S, Harris' Haematoxylin and Feigl's Solution are in the authors'

opinion the valuable most for staining. The former stain in general imparts a red color to calcite within 1—2 minutes whereas dolomite is unaffected. Alizarine Red can be used for both microscopic and megascopic examinations. Harris' Haematoxylin brings about the colour change of a drop itself from purple to dark blue within a few seconds for calcite or 2—3 minutes for dolomite.

This stain is recommended in the field studies, especially of dark-coloured rocks. Feigl's Solution imparts a black colour to aragonite only. In addition to this, combined organic and inorganic stains specific for Fe-calcite and Fe-dolomite as well as Choquette and Trusell's Solution (2) for a discrimination between high and low magnesium calcite may be recommended. The visual differentiation between aragonite, calcite and dolomite is of great importance to most basic studies of carbonate rocks in aspects of their genesis and stratigraphic correlation.

Translated by the Authors

РЕЗЮМЕ

Авторы провели исследования разных окрашивающих показателей, диагностических для основных карбонатных породобразующих минералов. По мнению

авторов, из применяемых до сих пор показателей, самыми пригодными являются: ализариновый красный „С”, гематоксилин Харриса и раствор Файгля. Первый из этих показателей красит кальцит на красный цвет в течении 1—2 минут, опуская селективно доломит. Ализариновый красный можно применять как в микроскопических так и в макроскопических исследованиях. Капля гематоксилина Харриса на поверхности кальцита принимает темносиний цвет в течении нескольких секунд, а на поверхности доломита — в течении 2—3 минут. Этот показатель следует применять в полевых исследованиях, особенно для пород темносерого или чёрного цвета. Раствор Файгля красит арагонит на чёрный цвет. Кроме того можно рекомендовать смешанный раствор ализаринового красного и железосинеродистого калия для различения железистых модификаций кальцита и доломита, а раствор Шокэта и Траселла (2) для диагноза Mg — кальцита. Раствор $FeCl_3$ селективно окрашивающий кальцит является весьма пригодным для исследования метаплексовых и ацетатных оттисков. Выделение и регистрация мономинеральных зон в пределах карбонатных пород может иметь большое значение для эффективности исследований этих пород, определения их стратиграфии и генезиса.