

# KARBONATLARIN TANINMASINDA KULLANILAN KİMYASAL BOYAMA METODLARI

Tamer AYAN

*Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Ankara*

## GİRİŞ

Karbonat mineralleri tortul kayaların önemli bir bileşenidir, magmatik ve metamorfik kayalar içinde, ilkel veya sonradan gelme olarak, yer alırlar. Kimyasal veya mekanik çökelme sonucunda türemiş karbonatik kayalarda asıl «kayaç yapıcı» bileşen niteliğinde oldukları gibi, pelit-psamit-psefit serisinde de, bazan bol miktarda, mevcuttur.

Karbonat mineralleri kristalografik özelliklerine göre iki ana grup altında toplanabilir :

- 1) Kalsit grubu mineralleri : Heksagonal-rombohedral sistem.
- 2) Aragonit grubu mineralleri: Ortorombik sistem «psödoheksagonal».

Kalsit grubu minerallerinden, tortullar içinde diğerlerinden fazla bulunan ilk ikisi kalsit ( $\text{CaCO}_3$ ) ve dolomit [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ] tir. Kalsit, saflığına veya kapsadığı «ferro» demir ve manyezyum miktarına göre; saf kalsit, ferrokalsit, az veya çok manyezyumlu kalsit şeklinde bulunabilir. Buna göre, dolomiti de bileşiminde bulunan ferro yüzdesine göre, saf dolomit ile ferro-dolomit kutupları arasında düşünmek yerinde olur. Diğer kalsit grubu mineralleri olarak, ankerit «ferroferrik dolomit» [ $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ ], Manyezit ( $\text{MgCO}_3$ ), siderit ( $\text{FeCO}_3$ ), smitsonit ( $\text{ZnCO}_3$ ), rodokrosit ( $\text{MnCO}_3$ ) ve sferokobaltit ( $\text{CoCO}_3$ ) gösterilebilir.

Aragonit grubu minerallerinden en önemlisi aragonit ( $\text{CaCO}_3$ ) olup, diğerleri de viterit ( $\text{BaCO}_3$ ), stronsiyanit ( $\text{SrCO}_3$ ), serüsit ( $\text{PbCO}_3$ ) ve alstonit [ $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{CO}_3$ ] olarak sıralanır. Karbonat minerallerinin optik ve kristalografik özellikleri, kırılma indislerinin dışında, birbirlerine çok benzer. Bu bakımdan karbonatların el numunelerinden ve hattâ ince kesitlerden ayırımı oldukça güçtür. Bilindiği gibi, kırılma indisi tâyinleri de ancak «oil-immersion» metodu ile yapılabilir.

Kimyasal analizler veya optik araştırmalarla zaman kaybetmeksizin, ince kesitte veya el numunesindeki karbonat minerallerinin tanınması ve birbirlerinden ayırımı, basit kimyasal boyama (staining) deneyleri yardımı ile kolaylaşmaktadır. Bu konudaki çalışmalar, ondokuzuncu yüzyılın sonlarında-başlamıştır ve halen de devam etmektedir. Kesin sonucun, kısa bir zamanda, basit usullerle alınması, metodun tutunmasına yol açmış ve her geçen gün yeni buluşlarla zenginleşmiştir,

Bilimsel veya ekonomik araştırma amacı ile incelenecek tortul, özellikle karbonatik, kayaç numunelerinin önce boyama deneyleri yolu ile tetkiki faydalı ve başarılı olmaktadır.

Aşağıda, bugüne kadar bilinen bazı kimyasal boyama metodları, bu konuda araştırma yapacaklara faydalı olacağı kanısı ile, toplu bir şekilde takdim edilmiştir.

#### BOYAMA ÖNCESİ İŞLEMİ

Kimyasal boyama deneylerine geçmeden önce, incelenecek numunenin (ince kesit veya bir yüzü düzeltilmiş el numunesi) sulandırılmış hidroklorik asitle temas ettirilmesi (etching) tavsiye edilir. HCl yerine sulandırılmış asetik asit veya 2 N formik asit de kullanılabilir (Williams, Turner, Gilbert, 1954). Uygun bir yoğunlukta hazırlanmış hidroklorik asit içine, yine uygun bir süre daldırılacak numunedeki değişik karbonat mineralleri, birbirlerine göre farklı tepki göstereceklerdir. Bu numune saf su ile iyice yıkanıp kurutulduktan sonra, binoküler veya polarizan mikroskop altında incelenirse, karbonatik minerallerin dokusal mineralojik özellikleri ayrıntılı olarak görülebilir. Aşağıdaki cetvelde (Tablo 1), farklı araştırmacılar tarafından kullanılan asit yüzdeleri ve deney süreleri gösterilmiştir. Bununla beraber, gerek asit yoğunluğunun ve gerekse deney süresinin, incelenecek numunenin litolojik niteliklerine göre ayarlanması yerinde olur. Tabloda belirtilen asit eriyikleri daima soğuk olarak (oda sıcaklığında) kullanılmıştır. Ancak Warne (1962), soğuk olarak yapılan deneylerde, kalsit, aragonit ve viteritin hızlı köpürme, rodokrosit, ankerit, serüsit, smitsonit ve Stronsiyanın yavaş köpürme göstereceğini, siderit, dolomit ve manyezitin ise tepki göstermeyeceğini belirtir ve zayıf reaksiyon gösteren minerallerin 30 saniye ile 1 dakika arasında sıcak hidroklorik asitle denemesini tavsiye eder.

**Tablo - 1**

**Değişik araştırmacılar tarafından kullanılan asit yoğunlukları ve deney süreleri**

<i>Araştırmacı</i>	<i>Asit</i>	<i>Süre</i>
LAMAR, 1950	8-10 cc HCl + 100 cc saf su	5 dakika
WILL., TUR., GILBERT, 1954	10 cc HCl + 100 cc saf su	—
IVES, 1955	8-10 cc HCl + 100 cc saf su	8 dakika
FRIEDMAN, 1959	8-10 cc HCl + 100 cc saf su	2-3 dakika
WARNE, 1962	8-10 cc HCl + 100 cc saf su	3 dakika
DICKSON, 1965	%1.5 HCl (1.5 cc HCl + 98.5 cc saf su)	10-15 saniye

#### BOYAMA METODLARI

Değişik karbonat minerallerinin ayırımına göre, kimyasal boyama deneyleri şöyle sıralanabilir :

I - Aragonit ve kalsit ayırımı :

- (1) Meigen deneyi; (2) Feigl deneyi; (3) Rodizonik asit deneyi.

## II - Kalsit ve dolomit ayırımı :

(1) Lemberg hidroksit deneyi; (2) Lemberg deneyi; (3) Fairbanks deneyi; (4) Lemberg gümüş kromat deneyi; (5) Bakır nitrat deneyi; (6) Tripan mavisi deneyi; (7) Harris hematoksilin deneyi; (8) Alizarin kırmızısı deneyi; (9) Friedman deneyi; (10) Potasyum ferrisiyanit deneyi; (11) Alizarin kırmızısı ve potasyum ferrisiyanit birleşik deneyi; (12) Mann deneyi; (13) Ramsden deneyi.

## III - Manyezit ve smitsonit ayırımı :

(1) Friedman deneyi; (2) Magneson deneyi; (3) Tropaeolin 00 deneyi.

## IV - Ankerit - siderit ayırımı :

(1) Kirchberg deneyi; (2) Hidrojen peroksit - potasyum hidroksit deneyi.

## V - Rodokrosit ayırımı :

(1) Benzidin deneyi.

Her deneyin ayrıntısı aşağıda belirtilecektir.

### I. 1 - Meigen deneyi

İlk defa Meigen (1901), tarafından açıklanan bu deney, bugün de onun ismi ile anılır. Test, incelenecek numunenin kobalt nitrat eriyiği içinde kaynatılması ile yapılır. (Holmes, 1921; Twenhofel ve Tyler, 1941).

*Eriyik-* — Kobalt nitrat  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ .

*Deney-* — Numune 20 dakika süre ile kobalt nitrat eriyiği içinde kaynatılır (Twenhofel ve Tyler, 1941; Williams, Turner ve Gilbert, 1954).

Bu deney Togari (1955) tarafından, 2 cc 0.1 N kobalt nitrat eriyiği ile 0.2 gr tâyini istenen numunenin beraber kaynatılması ve süzülmesi şeklinde yapılmıştır.

*Sonuç-* — Deney sırasında aragonit önce eflâton (leylâk) renk alır ve sonra yavaşça mor renge döner. Oysa bu renk değişikliği kalsitte olmaz veya çok yavaş bir renklenme görülür. Fakat bu renk de deneyden birkaç saat sonra kaybolur (Twenhofel ve Tyler, 1941; Le Roy, 1950; Williams, Turner ve Gilbert, 1954; Friedman, 1959).

Deneyle ilgili mahzurlar şunlardır :

Jirovâ (1956), üç foraminifer spesiesi için Meigen testi yapmış ve aragonit neticesi almıştır, halbuki bunların X-ışınları ile incelenmesi sonucu kalsittir. Diğer bir zorluk da, çok ince taneli numunelerin incelenmesindedir. Çünkü kobalt nitrat eriyiği her iki mineralin üzerine de aynı derecede yayılabilecek ve böylece ayırım güçleşecektir. Fakat metodun hassasiyeti boyanmış yüzeye amonyum sülfid  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}]$  tatbiki ile artırılabilir. Bu durumda aragonit siyah lekeler (kobalt sülfid =  $\text{Co}_2\text{S}_3$ ) halinde görülürken, kalsitin rengi grimsi olarak kalır.

### I. 2 - Feigl deneyi

Deney Feigl (1937) tarafından, kalsit ve aragonitin su içerisinde biraz farklı erimeleri esasına göre düzenlenmiştir.

*Eriyik.* — 1 gr  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  in, 11.8 gr  $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ve 100 cc saf su karışımından elde edilen eriyik içine ilâvesi şeklinde hazırlanır. Bu karışım kaynatılır, soğuktan sonra süzülür ve içine bir iki damla sulandırılmış NaOH katılır. Bir iki saat bekletildikten sonra tekrar süzülür ve koyu renkli bir şişe içinde saklanır (Feigl, 1946).

*Deney-* — Numune hazırlanmış eriyik içinde 10 dakika kadar tutulur.

*Sonuç.* — Aragonit siyah bir renk kazandığı halde, kalsit, dolomit ve viteritte değişiklik görülmez (Warne, 1962).

### I. 3 - Rodizonik asit deneyi

Feigl (1946, 1954), eriyikler içindeki baryum ve stronsyumun varlığını tesbit etmek amacı ile kullanmıştır.

*Eriyik-* — 2 gr disodyum rodizonatın 100 ml saf su içinde eritilmesi ile hazırlanır. Sodyum potasyum rodizonat da aynı amaçla kullanılabilir.

*Deney-* — Önceden etching yapılmış ve saf su ile yıkanmış numune 5 dakika süre ile bu eriyik içinde tutulur.

*Sonuç-* — Viterit turuncu ve kırmızı arasında renklendiği halde, kalsitte bir değişiklik görülmez (Warne, 1962).

### II, 1 - Lemberg hidroksit deneyi

Deney Lemberg (1887) tarafından kalsit-dolomit ayırımı amacı ile düzenlenmiştir (Rodgers, 1940).

*Eriyik.* — 1 kısım  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ün, 10 kısım saf su ile karışımından meydana gelir.

*Deney-* — Numune 1 dakika kadar (şayet ince taneli ise daha az bir süre) eriyik içinde tutulur, saf su ile yıkanır ve sonra  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  eriyiğine batırılır (eriyik yüzdesi ve süre önemli değildir).

*Sonuç»* — Kalsitin rengi  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  e batırılmadan önce hafifçe kahverengi olmuşken—Fe (OH)<sub>3</sub> den dolayı—, batırıldıktan sonra siyaha (FeS) dönecektir. Şayet numune ikinci eriyik içinde uzun bir süre tutulursa, dolomit açık yeşil bir renk kazanır.

Deneyin mahzurları, kazanılan rengin duraysız olması, çabuk kazanabilmesi ve zamanla yer yer çatlayıp dökülebilesidir.

Bu deney, Keller ve Moore (1937) tarafından az bir değişiklikle sondaj karot ve kırıntı numunelerinin incelenmesine aşağıdaki şekilde tatbik edilmiştir. Numunenin taze kırılmış veya kesilmiş yüzeyi su ile ıslatıldıktan sonra 5-10 saniye kadar  $\text{FeCl}_3$  eriyiğinde tutulur (% 2.5 luk), iyice su ile çalkalanır ve yine aynı süre  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  eriyiğine batırılır. Tekrar su ile yıkanır ve kurutulur. Neticede kalsit siyah renk kazanacağı halde, dolomit değişiklik göstermez.

### II. 2 - Lemberg deneyi

İlk olarak Lemberg (1887) tarafından, açıklanmış ve Steidtmann (1917) tarafından da biraz değiştirilerek kullanılmıştır (Rodgers, 1940).

*Eriyik.* — 4 gr  $\text{AlCl}_3$ , 6 gr bakkam ağacı (logwood) kırıntısı ve 60 cc saf su 20-25 dakika kadar bir arada kaynatılır. Buharlaştırma ile su kaybı olursa, biraz daha su ilâve edilir. Eriyik soğuduktan sonra süzülür ve bir şişe içinde saklanır.

Steidtmann, formülde bir değişiklik yaparak, bakkam ağacı kırıntısı yerine 6 gr bakkam ağacı ruhu (hematoksilin) kullanmış ve deneyden önce eriyiği 1200 cc saf su ile karıştırmıştır (Rodgers, 1940).

*Deney-* — Numune eriyik içinde 5-10 dakika kadar tutulur.

*Sonuç.* — Kalsit bu süre içinde mor renk kazanır. Halbuki dolomitin rengi ilk 20 dakikada bir değişiklik göstermez, ancak bu süre sonunda hafifçe maviye döner (Rodgers, 1940; Twenhofel ve Tyler, - 1941). Eriyiğin duraysız olması ve kazanılan rengin çabuk kazanabilmesi ve çatlaması deneyin bilinen mahzurlarıdır.

### II. 3 - Fairbanks deneyi

Deney, Lemberg testinin Fairbanks (1925) tarafından geliştirilmiş şeklidir.

*Eriyik.*—0.24 gr hematoksilin, 1.6 gr  $AlCl_3$  ve 24 cc saf su beraberce kaynatılır. Soğuduktan sonra içine biraz hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) ilâve edilir, süzülür ve koyu renkli bir şişe içinde saklanır.

*Deney-* — Numune, eriyik içinde 30 saniye kadar tutulur ve sonra yavaşça yıkanır.

*Sonuç-* — Dolomitin renginde bir değişiklik olmadığı halde, kalsit koyu mora döner. Eriyiğin duraylılığı ve deney sonuçları yönünden, bu test genel olarak tatminkârdır.

### II. 4 - Gümüş kromat deneyi

İlk defa Lemberg (1892) tarafından kalsiyumlu mineralleri manyezyumlu minerallerden ayırmak amacı ile kullanılmış ve bazı ayrıntılarını da Rodgers (1940) belirtmiştir (Friedman, 1959).

*Eriyik.* — % 10 luk gümüş nitrat ( $AgNO_3$ ) ve potasyum kromat ( $K_2CrO_4$ ).

*Deney*—Numune 2-5 dakika süre ile (Rodgers, 1940; Twenhofel ve Tyler, 1941; Friedman, 1959) 60-70°C sıcaklıktaki gümüş nitrat eriyiğine batırılır. Saf su ile yıkandıktan sonra 1 dakika kadar da potasyum kromat eriyiğinde tutulur.

*Sonuç-* — Kalsit ve aragonit çikolata rengi veya kırmızı-kahverengi olurken, dolomit ve manyezit değişiklik göstermez.

### II. 5 - Bakır nitrat deneyi

Bu metod Hindin (1903) tarafından  $FeCl_3$  ün kalsit ayırımında kullanılması şeklinde açıklanmıştır. Mahler (1906) ve Spangenberg (1913) de aynı konu üzerinde çalışmışlar, fakat  $FeCl_3$  yerine bakır tuzları [ $CuSO_4$  veya  $Cu(NO_3)_2$ ] kullanmayı uygun bulmuşlardır. Son olarak, Rodgers (1940) bu deneyi daha da geliştirmiş ve bazı ayrıntılarını vermiştir. Bu ayrıntılar deney sonucu ile ilgili olan, test süresi, eriyik yoğunluğu, asit derecesi, sıcaklık ve numune içindeki kalsit yüzdesi faktörleridir.

*Eriyik.* — Bakır nitrat molar eriyiği, 188 gr  $Cu(NO_3)_2$ , 225 gr  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  —veya 332 gr  $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ —ve 1000 gr saf su karışımı ile hazırlanır. Ayrıca bir miktar da yoğun  $NH_4OH$  lâzımdır

*Deney.* — Numune 5-6 saat molar bakır nitrat eriyiğinde tutulur. Bu esnada renklendirilecek yüzeyin, eriyik kabına değmiyecek şekilde yerleştirilmesine ve numune yüzeyinde hava kabarcığı birikmemesine dikkat edilmelidir. Numune yıkanıp kurutulduktan sonra, birkaç saniye de yoğun  $NH_4OH$  eriyiğine batırılır. Sonra yine yavaşça yıkanır.

*Sonuç-* — Kalsit, yeşil veya mavimsi yeşil bir renk alacağı halde, dolomit eski rengini değiştirmez (Rodgers, 1940).

**II. 6 - Tripan mavisi deneyi**

*Eriyik.* — İki ayrı formül verilmiştir (Friedman, 1959).

10 gr potasyum alüminyum sülfat [ $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ ] 100 cc sıcak su içinde eritilir ve bu sıcak eriyik, 0.25 gr tripan mavisinin 5-8 cc metanol içinde eritilmesinden elde edilecek karışıma ilâve edilir. Ayrıca 8 cc % HCl de katılır.

Diğer formülün hazırlanması çok daha basittir. 0.1-0.2 gr tripan mavisinin 100 cc sudaki çözeltilisine 6 cc % 10 luk HCl ilâvesi ile hazırlanır.

*Deney.* — Numune eriyik içinde bir süre tutulur.

*Sonuç-* — Deney sonunda hem kalsit ve hem de dolomit renklenir. Ancak kalsit koyu mavi bir renk kazanırken, dolomitin rengi açık mavi olarak değişir.

**II. 7 - Harris hematoksilin deneyi**

*Eriyik-* — Harris hematoksilini hazır olarak bulunabileceği gibi, Gurr (1956) tarafından verilen aşağıdaki formüle göre de hazırlanabilir :

«5 ml hematoksilin ( $C_{16}H_{16}O_6$ ) çözeltilisi (saf alkol içinde % 10 hematoksilin) ile 100 ml potasyum alüminyum sülfat eriyiği (% 10 luk) beraberce ısıtılır. Kaynama noktasına erişilince, eriyiğe 0.25 gr civa oksit ( $HgO$ ) ilâve edilir. Eriyiğin rengi koyu eflâtuna dönünce ısıtmaya son verilir. Soğuduktan sonra içine 4 ml asetik asit ( $CH_3 \cdot COOH$ ) katılır.»

Deneyde kullanılacak eriyik, 50 cc Harris hematoksilini ile 3 cc % 10 luk HCl karışımından elde edilir. Kullanılmadan önce hematoksilin şişesi iyice çalkalanmalıdır.

*Deney.* — incelenecek numune 3-10 dakika kadar eriyik içinde tutulur. Şayet eriyik taze ise, sonuç 9-10 dakikada alınır. Kullanılmış eriyikle yapılan diğer numune testlerinde deney süresi en fazla 3 dakika olacaktır.

*Sonuç.* — Kalsitin rengi eflâtuna döndüğü halde, dolomit bir değişiklik göstermez (Friedman, 1959).

**II 8 - Alizarin kırmızısı deneyi**

Alizarin kırmızı (alizarin red s.) ilk defa Huegi (1945) tarafından ankerit ve siderit ayırımı için kullanılmıştır. Daha sonra Friedman (1959) bu metodu diğer karbonat minerallerine de uygulamış ve başarılı sonuçlar almıştır. Warne (1962), Evamy (1963) ve Dickson (1965) da testin gelişmesine yardım edenlerdir.

*Eriyik'* — Friedman'a göre, 0.1 gr alizarin kırmızısı [sodyum alizarin sülfonat= $CO_2C_6H_4 \cdot CO_2C_6H_4(OH)_2 \cdot SO_3 Na_4 \cdot H_2O$ ] nın, 100 ml % 0.2 lik soğuk HCl içinde eritilmesi ile elde edilir. % 0.2 lik HCl, 2 ml yoğun HCl ile 998 ml saf suyun karıştırılması ile hazırlanabilir.

Warne tarafından da aynı formül kullanılmıştır.

Evamy, bu eriyiği % 0.2 HCl ve % 0.2 alizarin kırmızısı karışımından elde etmiştir.

Dickson, formülü biraz değiştirmiş ve 0.2 gr alizarin kırmızısını, 100 cc % 1.5 luk soğuk HCl içinde eritmiştir.

Tarafımızdan yapılan deneylerde, eriyik, 0.1 gr alizarin kırmızısının 100 cc % 2 lik soğuk HCI içinde eritilmesi şeklinde hazırlanmıştır.

*Deney.* — Daha önce etching yapılmış ve yıkanmış numune eriyik içinde bir süre tutulur. Bu süre, eriyiklere göre, Warne tarafından 5 dakika, Friedman tarafından 2-3 dakika, Evamy tarafından 1 dakika, Dickson tarafından 10-15 saniye ve tarafımızdan da 3 dakika olarak atanmıştır. Deney esnasında numune yüzeyine hava kabarcığı birikmemesine dikkat edilmelidir. Deneyden sonra numune saf su ile yavaşça yıkanır. Şayet musluk suyu kullanmak zorunluluğu varsa, numunenin boyanmamış yüzünü veya ince kesidin ters tarafını akarsuya tutmakla suyun basıncı önlenir.

*Sonuç.* — Kalsitin rengi koyu kırmızı - kahverengiye dönecek, halbuki dolomit renklenmeyecektir (Friedman).

Evamy, kalsit ve ferrokalsitin kırmızıya boyanacağını, dolomit, ferrodolomit ve ankeritin değişiklik göstermeyeceğini açıklar.

Dickson, kalsit ve ferrokalsitin renginin pembe-kırmızı arasında olacağını, dolomit ve ferrodolomitin renklenmeyeceğini belirtir.

Yazar, kalsit ve ferrokalsitin açık veya koyu pembemsi kırmızı arasında renklenmediğini, halbuki dolomit ve ferrodolomitte renklenme olmadığını görmüştür.

Warne'a göre, deney sonucunda, kalsit, çok manyezumlu kalsit, aragonit ve viterit koyu kırmızı, ankerit ferrodolomit, stronsiyanit ve serüsit eflâton bir renk alır. Buna karşılık, siderit, dolomit, rodokrosit, manyezit ve smitsonit renklenme göstermez.

## II. 9 - Friedman deneyi

Deney şekli Friedman (1959) tarafından açıklanmıştır.

*Eriyik-* — 0-2 gr organik boya (titan sarısı, eosin Y, Kongo kırmızısı, alizarin kırmızısı, v. b. kullanılabilir.) 25 cc metanol (CH<sub>3</sub>OH) içinde kaynatılır ve bu arada karışıma 15 cc % 30 luk sodyum hidroksit (30 gr NaOH + 70 cc saf su) ilâve edilir.

*Deney-* — Numune kaynamakta olan eriyik içinde 5-10 dakika tutulur.

*Sonuç.* — Dolomit, deneyde kullanılan organik boyanın cinsine göre renklenir.

Meselâ,

Titan sarısı ile koyu turuncu-kırmızı,  
Eosin Y ile koyu pembe,  
Kongo kırmızısı ile kırmızı,  
Alizarin kırmızısı ile eflâton renk gösterir.

Numune zamanla rengini kaybederse, sulandırılmış NaOH ile eski renk tekrar restore edilebilir.

## II. 10 - Potasyum ferrisiyanit deneyi

Lemberg ilk defa potasyum ferrisiyaniti [K<sub>3</sub>Fe (CN)<sub>6</sub>], hidroksit deneyinde Fe S ü tesbit için kullanmıştır. Aynı madde Krech (1909) tarafından dolomit içindeki Fe" in boyanmasına uygulanmıştır. Daha sonra bu metod Heegel (1913) tarafından, bileşimlerine giren demirin oranına göre, dolomitin kalsitten ayırımında kullanılmıştır. Ayrıca Rodgers (1940), Twenhofel ve Tyler (1941), Friedman (1959), Warne (1962) ve Evamy (1963) de, testin gelişmesinde emeği olanlardır.

*Eriyik.* — Değişik araştırmacılara göre farklı şekilde hazırlanabilir.

Krech, kullandığı karışımı, taze hazırlanmış potasyum ferrisiyanit eriyiğini bir iki damla HCl ile asitlendirerek elde etmiştir.

Heeger, bir iki damla potasyum ferrisiyanidi sulandırılmış HCl ile karıştırmıştır.

Henbest (1913), 2 kısım yoğun HCl ve 88 kısım saf su karışımına 10 kısım  $K_3Fe(CN)_6$  ilâvesi şeklinde hazırlamıştır.

Tvenhofel ve Tyler, sulandırılmış hidroklorik asit (1 kısım yoğun HCl+100 kısım saf su) içine bir iki damla potasyum ferrisiyanit ilâve eder.

Friedman, bu eriyiği, içine bir iki damla potasyum ferrisiyanit konulan sulandırılmış HCl (1:50-100) olarak tavsiye eder.

Warne, % 2 lik hidroklorik asit ile potasyum ferrisiyanit eriyiğinin [0.01 gr  $K_3Fe(CN)_6$  100 ml saf su] eşit miktarda yapacakları karışımı faydalı bulmuştur.

Evamy, % 0.2 HCl ile 0.5-1.0 % potasyum ferrisiyanit karışımını kullanmıştır.

Tarafımızdan yapılan deneylerde, bu eriyik, 2 gr potasyum ferrisiyanidin 100 cc saf su içindeki çözeltisine, 2 cc yoğun HCl ile 98 cc saf suyun ilâvesi şeklinde hazırlanmıştır. Ancak eriyik duraysız olduğundan, bir iki gün içinde kullanılmalıdır. Aksi halde HCN e dönüşerek koyu bir renk alır.

*Deney-* — Numunenin bir süre soğuk potasyum ferrisiyanit eriyiği içinde tutulması ile yapılır. Yazar tarafından 3 dakika yeterli görülmüştür. Evamy, 1 dakikalık deney süresini tavsiye eder. Test sonunda numune saf su ile dikkatlice yıkanır.

*Sonuç-* — Twenhofel ve Tyler'in açıklamasına göre, deney sonunda dolomit mavi bir renk kazanırken, kalsit değişiklik göstermeyecektir. Bu reaksiyon, dolomit içindeki ferrodemir ile potasyum ferrisiyanitin birleşmesinden doğan Turnbull mavisi  $[Fe_3(FeC_6N_6)_2]$  nden meydana gelir. Test sonuçlarından, ferrodemir bileşeninin dolomitler içinde fazla, kalsit içinde az olduğu düşünülebilirse de, bu durum tabii her zaman varit değildir. Çünkü bazı dolomitler çok az ferrodemir kapsadıkları veya tamamen saf oldukları halde, aynı bileşen bazı kalsitler içinde fazla miktarda bulunabilir.

Friedman'a göre ferrodemir kapsayan dolomit mavi renk alırken, kalsit renklenme göstermez.

Warne, soğuk eriyikle yapılan deney sonunda ankerit ve ferrodolomitin koyu mavi renk aldıklarına, dolomit ve sideritin ise ancak sıcak eriyikle renklenebileceğine işaret eder. Isıtılarak yapılan denemede sideritteki renk değişiminin, dolomittekenden evvel olacağını belirtir.

Evamy, ferrokalsit, ferrodolomit ve ankeritin açık veya koyu mavi renk ( $Fe^{2+}$  bileşenine göre) kazanacaklarını, saf kalsit ve saf dolomitte renklenme görülmediğini anlatır.

Yazar tarafından yapılan deney sonuçlarında, ferrodolomit ve ferrokalsit mavi renk kazanmış, saf kalsit ve saf dolomitte değişiklik görülmemiştir. Mavi rengin koyuluk derecesi; mineraller içindeki ferrodemirin miktarı ile doğru orantılıdır.

## II. 11-Alizarin kırmızısı ve potasyum ferrisiyanit birleşik deneyi

Dört farklı karbonatın (kalsit, ferrokalsit, dolomit ve ferrodolomit) tek bir deneyle birbirlerinden ayırımı için uygulanır. Evamy (1963) ve Dickson (1965) test şekli ve sonuçlarını açıklamışlardır.

*Eriyik.*— Evamy, % 0.2 HCl, % 0.2 alizarin kırmızısı ve % 0.5-1.0 potasyum ferrisiyanit karışımını kullanmıştır.

Dickson'a göre önce iki eriyik ayrı ayrı hazırlanır.

Alizarin kırmızısı eriyiği: 0.2 gr alizarin kırmızısının, 100 cc % 1.5 luk hidroklorik asit (98i5 cc saf su + 1.5 cc yoğun HCl) içinde eritilmesi ile elde edilir.

Potasyum ferrisiyanit eriyiği: 2.0 gr potasyum ferrisiyanidin 100 cc % 1.5 luk HCl içinde eritilmesi ile hazırlanır.

Deneyde kullanılacak karma eriyik ise, 3 kısım alizarin kırmızısı ve 2 kısım potasyum ferrisiyanit eriyiği karışımından elde edilir.

Yazar tarafından yapılan deneylerde eriyikler şöyle hazırlanmıştır :

- a) 0.1 gr alizarin kırmızısı, 100 cc % 2 lik HCl içinde eritilir,
- b) 2 gr potasyum ferrisiyanit ile 100 cc saf su karışımına, 100 cc % 2 lik HCl ilâve edilir.

Sonra bu iki eriyik aynı oranda karıştırılarak, karma eriyik elde edilir.

*Deney-* — incelencek numune soğuk eriyik içinde 3 dakika (yazara göre) tutulur. Evamy 1 dakikalık, Dickson 30-45 saniyelik deney süresini yeterli bulmuşlardır. Sonra saf su ile dikkatle yıkanır ve kurutulur.

*Sonuç.* — Evamy'ye göre deney sonuçları şöyledir,

Kalsit : kırmızı.

Ferrokalsit (ferrodemir miktarı az) : leylâk rengi «kırmızımsı ton hâkim».

Ferrokalsit (ferrodemir miktarı çok) : erguvan rengi «mavimsi ton hâkim».

Dolomit : renklenme göstermez.

Ferrodolomit : açık mavi.

Ankerit: koyu mavi.

Dickson, kazanılan renkleri şöyle sıralar,

Kalsit : çok açık pembe-kırmızı arasında. (Rengin tonu optik yönelme ile ilgilidir. Boyanan yüzey c-ksenine paralelse renk daha koyu, dikse daha açıktır).

Ferrokalsit : çok açık pembe - kırmızı ile açık mavi - koyu mavi renk gruplarının karışımından meydana gelen, leylâk rengi (pembeye bakan açık mor) - erguvan rengi - parlak mavi (royal blue) arasında.

Dolomit: renklenme göstermez.

Ferrodolomit: açık - koyu firuze rengi (turquoise) arasında. Rengin tonu kapsadığı ferrodemir yüzdesine bağlıdır.

Yazar tarafından yapılan deney sonuçlarında :

Kalsit, pembemsi kırmızı; ferrokalsit, leylâk - eflâtun veya açık erguvan rengi; ferrodolomit, cam göbeyi (mavimsi) renk vermiş; dolomit ise değişiklik göstermemiştir.

Şayet deney ince kesitle yapılmışsa, kesidin üstü camla kaplanmadan evvel, renktenen kısım üzerine Durofix ve amilasetat karışımı (1:3) sürülmelidir. Bu şekilde ısıtma esnasında renk korunmuş olur.

**II. 12 - Mann deneyi**

Mann (1955), Feigl (1946) tarafından tarif edilen ve eriyiklerdeki Mg un tesbitinde uygulanan alkali p-nitrobenzen-azo-resorsinol eriyiğini, saf ve MgO li kalker ayırmasına uygulamıştır.

*Eriyik.*—% 10 luk HCl ve 0.002 gr p-nitrobenzen-azo-resorsinolun 100 cc 2N NaOH içindeki eriyiği.

*Deney'* — Numune yüzeyine önce bir damla % 10 luk HCl konur. Köpürme tamamen sona erince, aynı yere yine bir damla alkali p-nitrobenzen-azo-resorsinol damlatılır.

*Sonuç-* — Renk 30 saniye içinde mavije dönerse, numune yüksek miktarda MgO kapsıyor demektir. Mor veya erguvan rengi, MgO nun yokluğunu gösterir. Mavi rengin tonu MgO muhtevası ile ilgilidir.

Bu metod litolojik sınırın açık olmadığı veya gözle tesbitinin zor olduğu yerlerde başarı ile kullanılır. Kalker ve dolomitik kalker arasındaki sınır, jeolog tarafından saha çalışması sırasında kolaylıkla tesbit edilebilir.

**II. 13 - Ramsden deneyi**

Ramsden (1954) tarafından kalsit ve dolomit tayıni için tarif edilmiştir.

*Eriyik.*—2.5-3.0 gr  $AlCl_3$  ve 1.0 gr metil kırmızısının, 1 litre ılık su içinde eritilmesi ile hazırlanır. Eriyik duraylıdır.

*Deney.* — Küçük bir kap içinde 2 kısım eriyik ve 1 kısım toz haline getirilmiş numune beraberce karıştırılır.

*Sonuç-* — 30 saniye veya daha kısa bir süre sonra saf kalkerin pembe ile açık sarı arasında renklendiği görülür. Dolomitik kalker pek az bir renklenme gösterir. Dolomite değişiklik görülmez.

**III. 1 - Friedman deneyi**

Deney şekli Friedman (1959) tarafından açıklanmıştır. II.9 da belirtilen organik boyalardan birinin 0.2 gramı, metanol içinde kaynatılır ve bu arada 15 cc % 5 lik NaOH ilâve edilir. Deney ve sonuçları, 11.9 un benzeri şekildedir.

**III. 2 - Magneson deneyi**

Deney eriyikler içindeki Mg un tayıni esasına dayanır (Feigl, 1946 ve 1954; B.D.H., 1946 ve 1963).

*Eriyik.* — 0.5 gr magneson ( p-nitrobenzen-azo-resorsinol  $= O_2N-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-N$   
 $= N-\langle \text{C}_6\text{H}_3(OH)_2 \rangle$  ) un 100 ml 0.25 N (% 1.0) NaOH içinde eritilmesi ile hazırlanır  
 (B.D.H., 1946).

Aynı amaçla magneson I [4-p-nitrofenil-az-oresorsinol  $= NO_2.C_6H_4.N: N. C_6H_3(OH)_2$ ] veya magneson II (4-p-nitrofenil-azo-1-naftol  $= C_6H_4.NO_2. N: N. C_{10}H_6OH$ ] da kullanılabilir (B.D.H., 1963).

*Deney ve sonuç.* — Yukarda belirtilen şekilde hazırlanmış magneson eriyiği ile % 30 luk NaOH eşit miktarda karıştırılır ve numune bir süre bu eriyik içinde tutulur.

Manyezit 1 dakika sonra mavi ve 2-3 dakika sonra da koyu mavi bir renk alır. Halbuki, smitsonitin rengi ancak beş dakika sonra hafifçe maviye döner. Daha sonra bu numune iyice yıkanıp, % 30 luk NaOH içinde ısıtılırsa (kaynama noktasına ulaşmadan), yalnız manyezitin üstündeki koyu rengin sabit kaldığı, smitsonitin renginin ise kaybolduğu görülür (Warne, 1962).

Feigl (1946) bu deneyde, p nitröbenzen-azo-resorsinol veya p-nitrobenzen-azo-a- naftolün 0.001 gramı ile 100 ml alkali karışımını kullanmıştır.

### III. 3 - Tropaeolin 00 deneyi

Deney, eriyikler içindeki çinkonun tesbiti için Vogel (1945) tarafından tarif edilmiş ve Warne (1962) tarafından da smitsonit-manyezit ayırımı için kullanılmıştır.

*Eriyik-* — 1 kısım tropaeolin eriyiği [0.01 gr tropaeolin 00 (4-p-sülfofenil-azo»difenilamin) in 100 ml saf su içindeki karışımı], 1 kısım 1.5 N sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) ve 3-5 kısım taze] hazırlanmış % 2 lik potasyum fenisiyanit eriyiğinin [2 gr  $K_3Fe(CN)_6$  + 100 cc saf su] beraberce karıştırılması şeklinde hazırlanır.

*Deney-* ----- Numune 5 dakika süre ile hazırlanmış eriyik içinde tutulur.

*Sonuç-* — Manyezitin rengi değişmediği halde, smitsonit sarı bir renk kazanır.

### IV. 1 - Kirchberg deneyi

Deney, Kirchberg (1940, 41) tarafından ankerit (ferroferrik dolominin tâyininde kullanılmıştır. (Friedman, 1959; Warne, 1962).

*Eriyik.* — % 10 luk bakır sülfat ( $CuSO_4$ ) ve ayrıca amonyum sülfid [ $(NH_4)_2S$ ] eriyiği.

*Deney-* — Parlatılmış numune yüzeyi, 2 dakika süre ile % 10 luk hidroflorik asit [80 cc saf su + % 48 lik HF] içinde tutulur, yıkanır ve kurutulur, 1 dakika kadar amonyum sülfid eriyine batılır, yıkanır ve sonra 5 dakika kadar da bakır sülfat eriyiğinde tutulur. Tekrar iyice yıkanır ve yine bir süre amonyum sülfid eriyiğine daldirilir, Şayet gerekli ise, deney bu şekilde birkaç defa tekrarlanabilir.

*Sonuç-* — Ankerit, gri-siyah bir renk kazanır.

Eriyiğin hazırlanmasında amonyum sülfid yerine sodyum sülfid de kullanılabilir. Böyle yapılan deneyde, ankerit ve ferrodolomit birkaç denemeden sonra hemen hemen siyahlaştığı halde, siderit pek az bir renklenme gösterir (Warne, 1962).

### IV. 2 - Hidrojen peroksit - potasyum hidroksit deneyi

Deney Hallimond (1925) tarafından ankerit ve siderit (Warne, 1962) in renklendirme yolu ile tâyininde kullanılmıştır.

*Eriyik.*—Yoğun potasyum hidroksit (KOH) ve hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ).

*Deney-* — Numune sıcak KOH eriyiği içinde 5-10 dakika tutulur ve bu işlem sırasında eriyiğe damla damla  $H_2O_2$  ilâve edilir. Numune saf su ile yıkanır ve kurutulur.

*Sonuç.* — Deneyden sonra ankerit portakal rengine döner, fakat saf dolomitte bir renklenme görülmez (Friedman, 1959). Siderit ise kahverengiye boyanır (Warne, 1962). Taylor (1948) a göre rengin koyuluk derecesi, ferrodemir miktarı ile ilgilidir.

**V. 1 - Benzidin deneyi**

Eriyikler içindeki Mn in tesbiti esasına dayanmaktadır (B.D.H., 1946; Warne, 1962).

*Eriyik.* — 2 gr saf benzidin ( $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ) in, içinde 1 ml 10N. HCl kapsiyon 100 ml saf suya karıştırılmasından elde edilir.

*Deney.* — Numune 1.5 dakika kadar sulandırılmış sodyum hidroksit (% 1-3 NaOH) eriyiğine batırılır. 1.5 dakika kadar havalandırıldıktan sonra, benzidin eriyiği ile renklendirilir.

*Sonuç-* — Dolomitte bir değişiklik görülmezken, rodokrosit mavi bir renk kazanır.

**SONUÇLAR**

Yukarda ayrıntıları verilen basit kimyasal boyama deneyleri yardımı ile, bazı karbonat minerallerinin ayırımı oldukça kolay ve zaman kazandırıcıdır. Bu deneylerden bir kısmının, sondaj yakınına kurulacak küçük lâboratuvarlarda, kırıntı ve karot numunelerinin incelenmesine tatbiki mümkündür. Ayrıca hazırlanması nispeten daha kolay ve diğerlerine nazaran duraylı olan eriyikler, sağlam şişeler içinde, saha çalışması esnasında jeolog tarafından zahmetsizce taşınabilir. Numunelere yapılacak basit testler, tortul-özellikle karbonatik-sahalarda tesbiti gereken litolojik sınır veya önemli kılavuz tabakaların bulunmasına ışık tutacaktır. Böylece kesin kimyasal analiz ve sedimanter petrografi determinasyonlarının neticelerinden evvel, jeolog, harita ve kesidindeki litolojik veya mineralojik ayrıntılar hakkında fikir sahibi olabilecektir.

**TEŞEKKÜR**

Makalenin yazılması sırasında yardım ve değerli eleştirmelerinden faydalandığım Newcastle upon Tyne Üniversitesi Jeoloji Bölümü profesörlerinden Dr. J.E. Hemingway'e, doktora öğrencileri T.M. Chowns, B. Waugh'a ve Durham Üniversitesi Jeoloji bölümü doktora öğrencisi Tuncay Kineş'e derin teşekkürlerimi sunarım. Bilgimin artması amacı ile İngiltere'ye gelmemi sağlayan ve bu yazımın yayınlanmasına müsaade veren M.T.A. Enstitüsü Genel Direktörü Sayın Doç. Dr. Sadrettin Alpan'a ve Jeoloji Şubesi Müdürü Sayın Dr. Cahit Erentöz'e minnet nişlerim sonsuzdur.

*Neşre verildiği tarih 1 Nisan, 1965*

**B İ B L İ Y O G R A F Y A**

- BİSSEL, H. J. (1957) : Combined preferential staining and cellulose peel technique. *Journal of Sedimentary Petrography*, v. 27, pp. 417-420.
- BRITISH DRUG HOUSE LTD. (1946) : The B. D. H. book of organic reagents for analytical use. The British Drug House Ltd., B.D.H. Laboratory Chemicals Group, Poole, Dorset, 196 p.
- DICKSON, J. A. D. (1965) : A modified technique for carbonates in thin section. *Nature*, v. 205, no. 4971, p. 587.
- EVAMY, B. D. (1963) : The application of a chemical staining technique to a study of dedolomitisation. *Sedimentology*, v. 2, pp. 164-170.

- FAIRBANKS, E. E. (1925) : A modification of Lemberg's staining method. *American Mineralogist*, v. 10, pp. 126-127.
- FEIGL, F. (1937) : Ojualitative analysis by spot tests. *Nordemann Publishing Company*, p. 400, New York.
- (1947) : Oualitative analysis by spot tests. III. Edition, *Elsevier Publishing Company*, Nevv York.
- (1954) : Spot tests. *V. L Elsevier Publishing Company*, London, p. 518.
- FRIEDMAN, G. M. (1959) : Identification of carbonate minerals by staining methods. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 29, pp. 87-97.
- HALLIMOND, A. F. (1925) : Iron ores : bedded ores of England and Wales. Petrography and chemistry. *Mem. Geol. Survey, Min. Resources*, v. 29, p. 111.
- HEEGER, W. (1913) : Über die mikrochemische Untersuchung fein verleiher Karbonate im Gesteinschliff. *Centralbl. f. Min.*, pp. 44-51.
- HENBEST, L.G. (1931) : The use of selective stains in paleontology. *Journal of Paleontology*, v. 5, pp. 355-364.
- HINDEN, F. (1903) : Neue Reaktionen zur Unterscheidung von Calcit und Dolomit. *Verh. Naturf. Ges. Basel*, v. 15, no. 2, p. 201.
- (1913) : *Centraiblatt für Min Geol. und Paläont.*, p. 44.
- HAMBLIN, W.M.K. (1962) : Staining and etching techniques for studying obscure structures in Clastic rocks. *Journal of Sedimentary Petrography*, v. 32, pp. 530-533.
- HOBBS, C.R.B. Jr. (1954) : Staining methods for differentiating limestones and dolomites. *Virginia Journal of Science*, v. 5, no. 4.
- (1955) : *Geological Abstracts*, v. 3, no. 2, pp. 126-127.
- HOGBERG, E. (1950) : Staining methods for examination of carbonate rocks in the field. *Geol. Foren.i. Stockholm Forh.*, v. 72, pp. 348-358.
- HOLMES, A. (1921) : Petrographie methods and calculations. *Thomas Murby Comp.*, London.
- HUEGLI, Th (1945) : Gesteinbildend vvichtige Karbonate und deren Nachweis mittels Färbmethoden. *Schweizerische Mineralog, und Petrographische Mitteilungen*, v. 25, pp. 114-140.
- IVES (1955) : Evaluation of acid etching of limestone. *Kansas Geol. Sur. Bull.* 114, pt, 1.
- JIROVA, D. (1956) : Modifications of CaCO<sub>3</sub> in the shells of Foraminifera. *Casopis mineral, geol.*, v.1, pp. 101-104.
- KELLER, W. D. & MOORE, G.E. (1937) : Staining drill cuttings for calcite-dolomite differentiation. *Am. Assoc. Pet Geol. Bull.*, v. 21, pp. 949, 951.
- KIRCHBERG, H. (1940) : Die Bestimmung des Ankerites in Spateisenerzen. *Berg- und Huettenmannische Monatshefte*, v, 88, pp. 73-77.
- (1911) : Über Feinbauuntersuchungen an Eisenerzen. *Metal und Erz*, v. 38, pp. 361-365.
- KRAUS, HUNT & RAMSDELL (1951) : Mineralogy. *McGraw-Hill Book Comp.*, pp. 225-226.
- KRECH (1909) ; Jahrbuch der königlichen preussischen geologischen Landesanstalt, I, p. 68.
- LEMBERG, J. (1887) : Zur mikrochemischen Untersuchung von Calcit, Dolomit und Predazzit. *Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft*, v. 39, pp. 489-492.
- (1888) : Zur mikrochemischen Untersuchung von Calcit, Dolomit und Predazzit. *Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft*, v. 40, pp. 357-359.
- (1892) : Zur mikrochemischen Untersuchung einiger Minerale. *Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft*, v. 44, pp. 224-242.
- LEITMEIER, H. & FEIGL, F. (1930) : Der Nachweis von Magnesium in Mineralien. *Tscherm. Min. Petr. Mitt.*, v. 40, pp. 325-334.
- LEROY, L.W. (1950) : Stain analysis : Subsurface geologie methods. *Colorado School of Mines, Golden, Colo.*, pp. 193-199.

- MAHLER, O. (1906) : Ueber das chemische Verhalten von Dolomit und Kalkspath. Freiburg.
- MANN, V.I. (1955) : A spot test for dolomitic limestones. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 25, pp. 58-59.
- MEIGEN, W. (1901) : Eine einfach Reaktion zur Unterscheidung von Aragonit und Kalkspath. *Centralb. für Min. Geol. und Paläont.*, pp. 577-578.
- RAMSDEN, R.M. (1954) : A Colour test for distinguishing limestone and dolomite. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 24, p. 282.
- RODGERS, J. (1940) : Distinction between calcite and dolomite on polished Surfaces. *American Journal of Science*, v. 238, pp. 788-798.
- RUDI, D. I. (1954) : Method for investigating (research) the Composition of carbonate rocks by means of stains. *Miner. Subornik Lvov Geol. Soc.*, no. 8, pp. 295-296.
- SPANGENBERG, K. (1913) : Die künstliche Darstellung des Dolomites. *Zeitschrift für Krystall. u. Min.*, v. 52, pp. 529-567.
- STEIDTMANN, E. (1917) : Origin of dolomite as disclosed by stains and other methods. *Geol. Soc. Am. Bull.*, v. 28, pp. 431-450.
- TAYLOR, J. H. (1949) : Petrology of the Sand Ironstone formation. *Mem. Geol. Survey Great Britain*, VI, p. III.
- TOGARI, K. & TOGARI, S. (1955) : Conditions controlling the crystal form of calcium carbonate minerals (I). *Jour. Fac. Sci., Hokkaido Üni., Geol. and Min.*, v. 9, pp. 55-60.
- TWENHOFEL, W.H. & IYLER, S.A. (1941) : Methods of study of sediments. *McGraw-Hill Book Comp.*, London, pp. 128-131.
- VOGEL, A.I. (1945) : A textbook of qualitative analysis including semimicro qualitative analysis: III. Edition. *Longmans-Green and Comp.*, London, p. 578.
- WARNE, S.St.J. (1962) : A quick field or laboratory staining scheme for the differentiation of the major carbonate minerals. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 32, pp. 29-38.
- WELCHER, F. J. (1948) : Organic analytical reagents. *D. Van Nostrand Comp.*, v. 4, p. 624.
- WILLIAMS, TURNER & GILBERT (1954) : Petrography. *Freeman Comp.*, pp. 335-337.
- WOLF, K.H. & WARNE, S. St.J. (1960) : Remarks on the application of Fritdman's staining methods. *Journal Sedimentary Petrology*, v. 30, pp. 496-497.