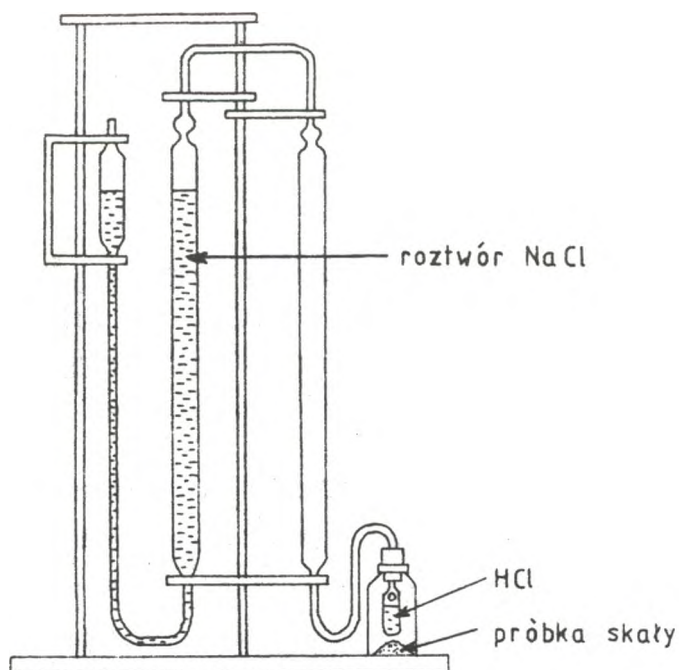


## Możliwości zastosowania metody Scheiblera w badaniach zawartości węglanu wapnia w litych skałach węglanowych

Zawartość węglanu wapnia ( $\text{CaCO}_3$ ) jest wskaźnikiem powszechnie stosowanym w badaniach nad paleoekologią środowiska. Przy jego oznaczaniu stosuje się przede wszystkim metody analizy chemicznej, termograwimetryczną, rentgenowską, spektroskopową (*Metody badań...*, 1979). Wszystkie te metody są bądź czasochłonne, bądź też kosztowne, stąd istnieją pewne ograniczenia w ich zastosowaniu. Prowadząc na przykład szczegółowe profilowanie odsłoneń o dużej zmienności litotypów badania zawartości węglanu wapnia będą się ograniczały do wybiórczych prób, które nie oddadzą wiernie rzeczywistej zmienności  $\text{CaCO}_3$  w profilu.

W pracy tej przedstawiono możliwość zastosowania do tego celu szybkiej, taniej i prostej w użyciu metody Scheiblera, z której korzystają gleboznawcy.

Metoda Scheiblera (*R. Turski, 1986*) należy do metod objętościowych, w których zawartość  $\text{CaCO}_3$  oblicza się z objętości dwutlenku węgla wydzielonego pod wpływem reakcji próbki z kwasem solnym. Używany do tego aparat Scheiblera (ryc. 1) składa się ze szklanego pojemnika na próbkę skalną, z umocowanym w korku tego pojemnika zbiorniczkiem na kwas z dwoma otworami, oraz dwu połączonych ze sobą rur, z których jedna jest skalibrowana w jednostkach objętości-



Ryc. 1. Aparat Scheiblera (R. Turski 1986)

wych i łączy się ze zbiornikiem wypełnionym roztworem nasyconym chlorku sodu (NaCl).

Odczytana na rurze pomiarowej aparatu Scheiblera objętość  $\text{CO}_2$  zależy od temperatury i ciśnienia atmosferycznego. Stąd konieczne jest stosowanie współczynnika przeliczeniowego dla uzyskania poprawnego wyniku. Obliczenie procentowej zawartości węglanów przeprowadza się wg wzoru:

$$(1) \quad \% \text{CaCO}_3 = \frac{V_{\text{CO}_2} \times k \times 100}{a \times 1000}$$

$V_{\text{CO}_2}$  - objętość wydzielonego  $\text{CO}_2$  w  $\text{cm}^3$  odczytana na aparacie Scheiblera.

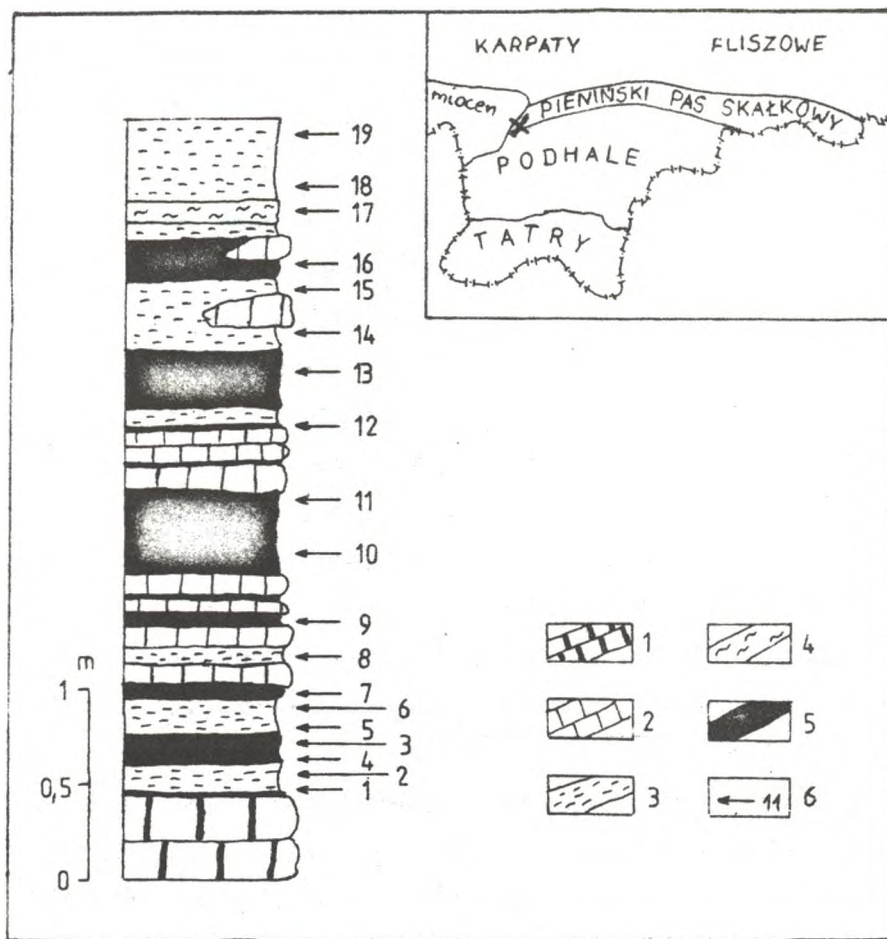
$k$  - współczynnik zależny od temperatury i ciśnienia atmosferycznego (R. Turski 1986),

$a$  - naważka próbki w gramach.

Metodę powyższą wykorzystano w badaniach osadów marglisto-wapiennych środkowej kredy w Starym Bystrym w Pienińskim Pasie Skałkowym (K. Bąk 1991). Wykonano oznaczenia dla wszystkich pobranych z profilu prób (S.B. -1 do S.B.-19) - ryc. 2. W tym celu przygotowano naważki w ilości 1g sproszkowanego osadu przesianego wcześniej na sicie 0,1 mm. Wyniki badań zamieszczono w tabeli 1. Stosowany w tej analizie kwas solny (HCl) o stężeniu 10% wyklucza reakcję z dolomitem, który mógłby być składnikiem osadu. Natomiast kwas ten reaguje z siarczkami dając gazowy siarkowodór, który absorbowany w rurkach aparatu Scheiblera razem z CO<sub>2</sub> zawyża jego wartość, a tym samym powiększa obliczoną zawartość CaCO<sub>3</sub>. Z tego też powodu wykonano analizę porównawczą metodą termogravimetryczną. Jest to metoda analizy termicznej polegająca na rejestrowaniu zmian zachodzących w badanej próbce pod wpływem regularnego ogrzewania do 1000°C. Obserwacje i pomiary dotyczą zmian energetycznych polegających na występowaniu w próbce reakcji cieplnych endo- i egzotermicznych oraz zmian ilościowych masy próbki. Wyniki tej analizy są przedstawione w postaci wykresu temperatury, krzywej termicznej analizy różnicowej (DTA), krzywej termogravimetrycznej (TG) oraz jej pochodnej (DTG) (Metody badań..., 1979).

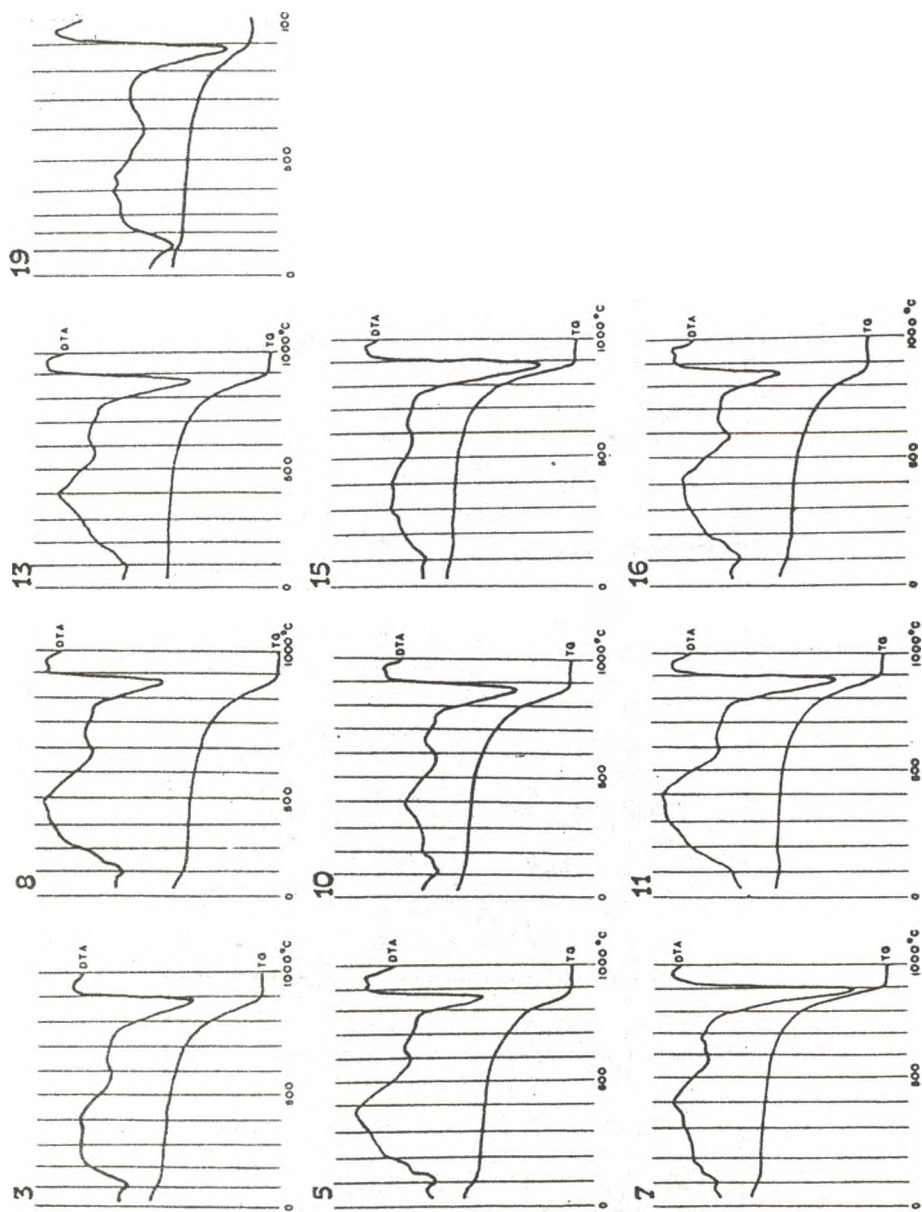
Tabela 1

S.B. -	1	2	3	4	5	6	7	8	9
% CaCO <sub>3</sub>	81,6	57,7	39,9	39,9	33,2	57,6	54,0	35,7	49,1
10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
40,3	44,9	34,1	42,9	41,5	44,7	31,1	61,5	9,4	24,9



Ryc. 2. Profil osadów kredy środkowej w Starym Bystrym (Pieniński Pas Skałkowy). 1 - wapień jasnozielone, 2 - wapień margliste ciemnoszare, 3 - margle jasnozielone, 4 - margle czerwone, 5 - margle ciemnoszare i czarne, 6 - numer próbki

Do analizy termogravimetrycznej wybrano 10 spośród 19 próbek przygotowując naważki po 400 mg każda. Czułość krzywych DTG i DTA wynosiła odpowiednio: 1/10 i 1/3. Czułość skali krzywej TG ustalono na 200 mg. Krzywe DTA i TG zestawiono na tle skali temperatury na ryc. 3.



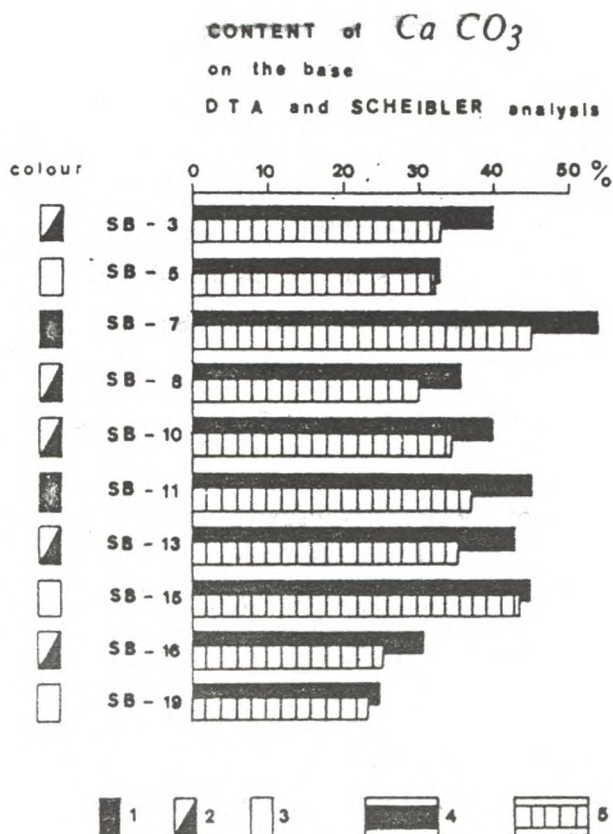
Ryc. 3. Krzywe DTA i TG dla 10 wybranych próbek

Interpretacja krzywych termicznych pozwala na wyróżnienie kilku efektów energetycznych, jakie zaznaczyły się w czasie spalania tych próbek. Jednym z nich jest bardzo silnie endotermiczna reakcja rozpadu kalcytu w zakresie temperatur 850 - 900°C. Ten efekt wykorzystano do obliczenia procentowej zawartości CaCO<sub>3</sub>. Wyniki zestawiono w tabeli 2, a następnie porównano z wartościami obliczonymi metodą

Tabela 2

Nr próbki S.B.	Metoda Scheiblera %	Metoda DTA TG %	Różnica %
3	39,9	33,9	6,0
5	33,2	32,5	0,7
7	54,0	45,0	9,0
8	35,7	30,0	5,7
10	40,3	34,5	5,8
11	44,9	37,0	7,9
13	42,9	35,5	7,4
15	44,7	43,5	1,2
16	31,1	25,5	5,6
19	24,9	23,5	1,4

Scheiblera (ryc. 4). Porównanie to uwidacznia zbieżność wyników analiz obydwu metod dla osadów o barwie jasnej (utlenionych, bez siarczków) - próbki SB- 5, 15, 19. Wskazuje ono natomiast na zawyżenie wartości otrzymanych metodą Scheiblera dla ciemnoszarych i czarnych margli o około 6,8% - próbki SB- 3, 7, 8, 10, 11, 13. Byłaby to jednocześnie przybliżona zawartość siarczków w tych



Ryc. 4. Zawartość  $CaCO_3$  obliczona na podstawie analizy termogravimetrycznej (3) i Scheiblera (4); kolor badanych osadów: 1 - czarny, 2 - ciemnoszary, 3 - jasnozielony

próbkach. Wyniki powyższe pokazują więc duże możliwości zastosowania metody Scheiblera w badaniach osadów scementowanych, szczególnie gdy należy przeanalizować dużą ilość próbek, aby wykazać zmienność  $\text{CaCO}_3$  w badanym profilu.

Na zakończenie pragnę wyrazić podziękowanie prof. dr inż. W. Parachoniakowi oraz dr hab. inż. M. Pawlikowskiemu za wykonanie oraz pomoc w analizie wybranych próbek metodą termiczną. Dziękuję również dr W. Cabajowi za uwagi podczas badań metodą Scheiblera.

## LITERATURA

- Bak K., 1992. Albian and Cenomanian Biostratigraphy and Palaeocology in the Branisko Succesion at Stare Bystre, Pieniny Klippen Belt, Carpathians. Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. geol. & geogr., 40 (in print)
- Metody badań minerałów i skał, 1979. Red. A. Bolewski, W. Żabiński, Warszawa
- Turski R., 1986. Gleboznawstwo, Warszawa.

Krzysztof Bak

## POSSIBILITIES OF SCHEIBLER METHOD APPLICATION IN RESEARCHES ON CALCIUM CARBONATE CONTENT IN SOLID CARBONATE ROCKS

This paper presents the opinion of application of the pedological Scheibler method in estimation of the  $\text{CaCO}_3$  from cemented carbonate deposits. The Scheibler method belongs to volumetric



analysis in which content of  $\text{CaCO}_3$  is calculated from volume of emitted carbon dioxide as a consequence of reaction of the rock sample with HCl. Investigations are realized using Scheibler apparatus - fig.1. - taking the readings of  $\text{CO}_2$  volume from the measuring pipe. Percentage calculation of carbonate content is calculated on the base of formula "1".

Marls and limestones from middle Cretaceous profile in Stare Bystre (Pieniny Klippen Belt) were exposed to the action of this method - fig.2. Results of researches have been listed in tab. 1.

In order to verify the correctness of these results, thermogravimetric analysis has been done for ten selected samples. On the basis of TG and DTA curves the content of calcite has been estimated. Calcite have suffered desintegration in temperature 850 - 900°C, during warmig up. It was strong endothermal reaction (fig. 3). The results of these investigations and their comparison with results based on Scheibler analysis have been compiled in table 2 and fig. 4. In this comparison concurrence of results from these methods for light (oxidized) deposits is well visible. However the value of the findings from Scheibler method are a little higher (6,8%) for dark grey and dark deposits. This is effect of additional  $\text{CO}_2$  cummulation of sulphuretted hydrogen ( $\text{H}_2\text{S}$ ) which created as a result of HCl reaction with sulphides. Consequently, this surplus is approximate content of sulphides in the rock.

The above mentioned results give possibility to adopt Scheibler method in researches of this type of deposits. This way, time-consuming and expensive indications of  $\text{CaCO}_3$  by thermogravimetric, chemical and others methods can be successfully replace by this one.