

- y MARCOS, A. (in litt.).—La Formación Agüeira en el Sinclinorio de Vega de Espinareda: aproximación al modelo de sedimentación durante el Ordovícico superior en la Zona Asturoccidental-leonesa. *Trab. Geol. Univ. de Oviedo*.
- PLOGMANN, H. (1973).—Zur Geologie und Petrographie der Regionen Sanabria (Prov. Zamora) und Cabrera Baja (Prov. León) in Nordwest-Spanien. Tesis Doctoral. Universidad de Munster. 168 pp.
- RIEMER, W. (1966).—Datos para el conocimiento de la estratigrafía de Galicia. *Notas y Comunicaciones Inst. Geol. Min. España*, **81**, 7-20.
- TAMAIN, G. (1978).—L'évolution Calédono-varisque des Hespérides. In: «Caledonian-Appalachian Orogen of the North-Atlantic region». *Geol. Survey Canada*, paper 78-13. 183-212.

C. Brime (*).—INFLUENCIA DEL MODO DE PREPARACION DE LAS MUESTRAS EN LA RELACION I(002)/I(001) DE LAS ILITAS

Desde la introducción de la difracción de rayos X en los estudios mineralógicos, sus aplicaciones para la identificación de los filosilicatos se han hecho cada vez más extensas y variadas.

Es sabido que dadas las características especiales de las estructuras cristalinicas de los filosilicatos su identificación se ve facilitada mediante la utilización de agregados orientados.

En la presente nota se presta atención a los problemas que se originan cuando los diagramas de rayos X, obtenidos a partir de dichos agregados orientados, se utilizan no sólo para la identificación y cuantificación de las distintas fases minerales que componen la muestra, sino también para la determinación de aquellos otros parámetros que nos han de permitir detectar las variaciones estructurales y de composición de los minerales.

La relación entre las intensidades de los picos de difracción y la estructura de las micas ya fue puesta en evidencia por NAGELSCHMIDT (1937), quien observó que la intensidad de la reflexión (002) a 5 Å era mucho más intensa para la moscovita, mica dioctaédrica, que para las micas trioctaédricas del tipo biotita-flogopita. Un trabajo más detallado de BROWN (1955) permite distinguir, con base a la intensidad del pico presente a 5 Å, entre una composición más rica en aluminio o en hierro.

KLINGEBIEL, LATOUCHE y TASTES (1968) realizaron una recopilación de los principales parámetros utilizados para la caracterización de la estructura de las micas mediante difracción de rayos X, con especial atención a la relación entre las intensidades correspondientes a los picos (001)/(002), mostrando que dicha relación es función de la geoquímica del medio (KLINGEBIEL y LATOUCHE 1962) y del tamaño de grano de la muestra.

No obstante, este tipo de índices no alcanzó gran difusión en los estudios geológicos hasta el trabajo de ESQUEVIN (1969). Según este autor la relación entre las intensidades de los picos (002)/(001) permite distinguir las ilitas ricas en

(*) E.T.S.I.M., Universidad de Oviedo, España.

aluminio de las ricas en magnesio. Esta relación ha sido utilizada posteriormente por numerosos autores en combinación con el índice de cristalinidad de la ilita establecido por KUBLER en 1964.

Sin embargo realizando una lectura cuidadosa de dichos trabajos, no parece que se haya prestado en ellos especial atención al método de preparación de los agregados orientados y por tanto a la influencia que dicho método pueda ejercer sobre el valor de la intensidad de los picos utilizados en sus análisis.

La presente nota tiene por objeto principal poner en evidencia la influencia del modo de preparación de las muestras en la relación $I(002)/I(001)$.

MATERIAL Y METODO

Se han seleccionado veinte muestras recogidas en diversas formaciones pertenecientes al Paleozoico cantábrico. Las muestras fueron molidas y dispersadas en agua destilada y las distintas fracciones fueron obtenidas por sedimentación de la suspensión de acuerdo con la ley de STOKES.

En la preparación de los agregados orientados uno de los primeros problemas que se plantea es el de la cantidad de muestra necesaria (STOKKE y CARSON 1973). Si ésta es muy pequeña, el efecto de absorción es elevado disminuyendo por tanto las intensidades, pero si es excesiva, disminuye la fuerza adhesiva entre la muestra y la lámina de vidrio (KODAMA *et al.* 1977) lo que provoca que la muestra se despegue durante los tratamientos térmicos.

Durante los últimos años se han desarrollado y contrastado varias técnicas de preparación de muestras (NAGELSCHMIDT 1941; BROWN 1953; KINTER y DIAMOND 1956; THEISEN y HARWARD 1962; BISCAYE 1965; GIBBS 1965, 1968; FENNER 1966; GRIFFIN *et al.* 1968; KNEBEL *et al.* 1968; DREVER 1971; CODY y THOMPSON 1976; KARLSSON *et al.* 1978). Aunque GIBBS 1965 puso en evidencia que aquellas formas de preparación que implicaban sedimentación de las partículas en suspensión acuosa producían segregaciones de los minerales y daban resultados erróneos, siguen siendo de las más utilizadas. Por este motivo he escogido los métodos de sedimentación, junto con los de succión, para la realización del presente estudio.

De cada fracción $< 2 \mu$ se prepararon agregados orientados siguiendo tres procedimientos diferentes: a) Depositando unas gotas de la suspensión sobre una lámina de vidrio. b) Espesando la suspensión, dejándola secar al aire, hasta que se obtiene una pasta espesa, pero lo suficientemente fluida como para permitir su deslizamiento sobre una lámina de vidrio. c) Succión rápida de la suspensión en la forma descrita por DREVER 1971 y KARLSSON *et al.* 1978.

Las muestras fueron estudiadas en el difractómetro utilizando radiación $\text{Cu K } \alpha$ con filtro de níquel.

RESULTADOS

Los resultados obtenidos (Figs. 1 y 2) muestran que no sólo varía la intensidad absoluta de los picos para cada modo de preparación de la muestra,

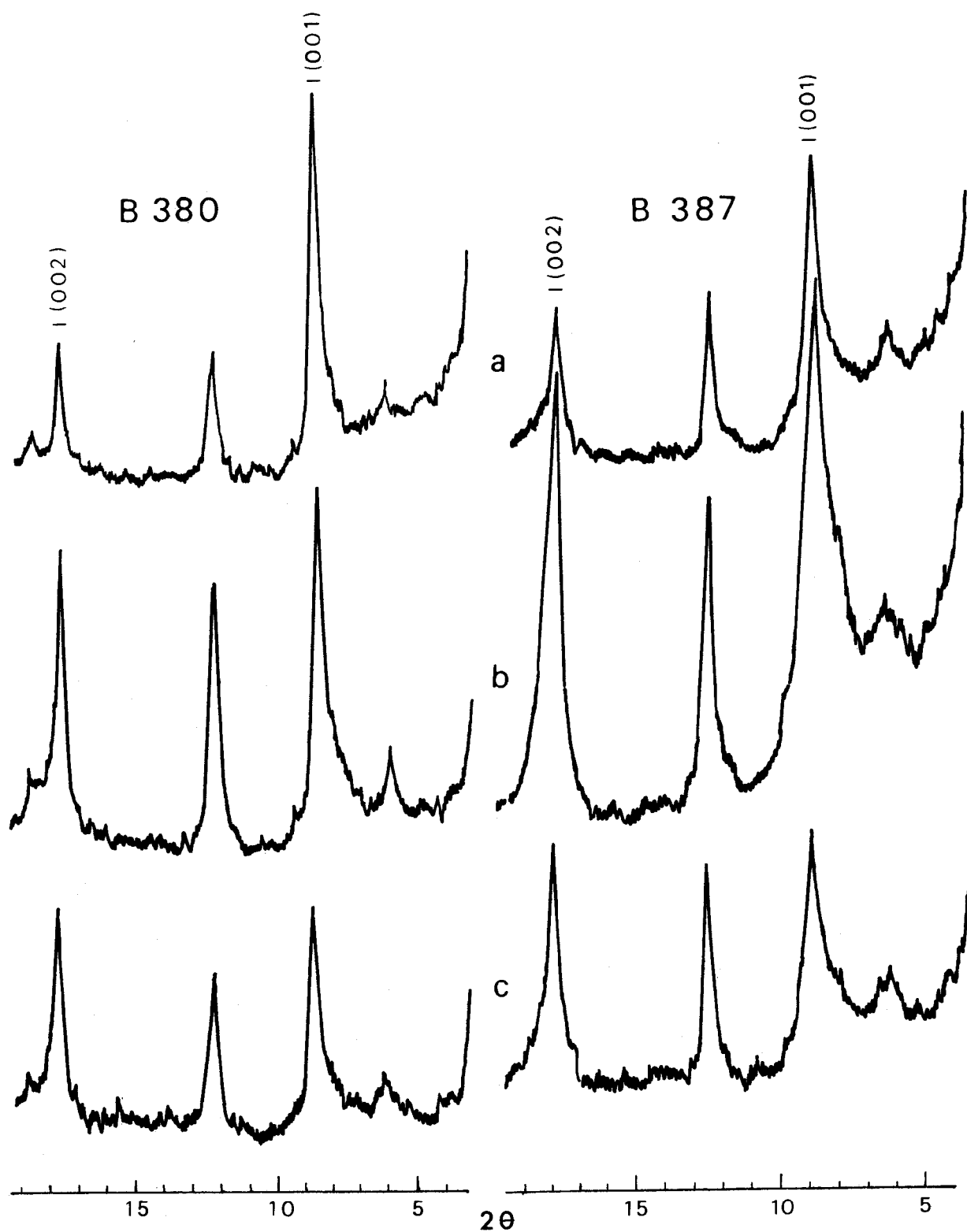


Fig. 1.-Diagramas de rayos X de muestras representativas. *a*, *b* y *c* hacen referencia a los procedimientos de preparación de los agregados orientados indicados en el texto.

sino también las relaciones entre dichas intensidades (Figs. 1 y 2). Así por ejemplo tenemos que para la muestra B 380, el valor de la relación $I(002)/I(001)$ es de 0,33 en el caso de que los agregados orientados hayan sido preparados siguiendo el primer método (*a*). Esto indicaría según ESQUEVIN 1969 que nos encontraríamos en presencia de una ilita pobre en aluminio. Mientras que el valor

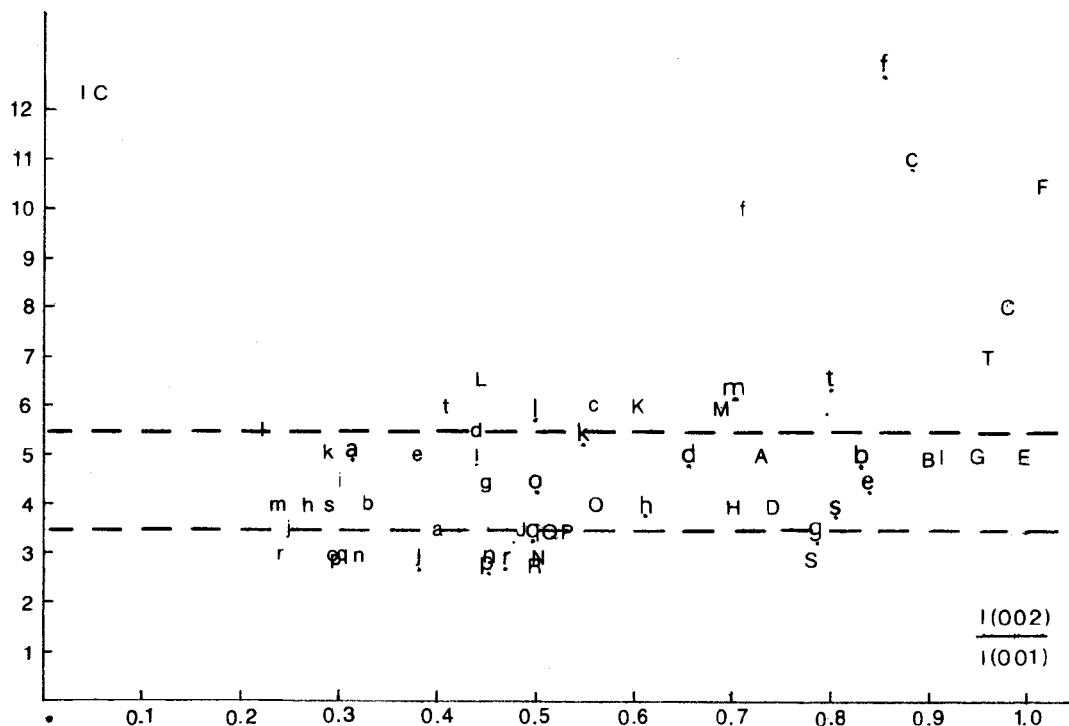


Fig. 2.-Relación entre la cristalinidad de la illita y la relación $I(002)/I(001)$ (ESQUEVIN 1969). Límites según DUNOYER DE SEGONZAC (1969). A, a, a agregados orientados preparados siguiendo los procedimientos a b y c respectivamente del texto.

de dicha relación sería de 0,83 y 0,90 en el caso de que los agregados orientados hayan sido preparados siguiendo los métodos b ó c respectivamente (zona de las illitas ricas en aluminio).

Representando los valores $I(002)/I(001)$ frente al índice de cristalinidad IC para las muestras (Fig. 2) vemos que si bien se cumplen las tendencias preconizadas por ESQUEVIN 1969 : 149 («...la largeur du pic de l'illite varie dans le même sens que son rapport 002/001.») los valores de dicha relación no son estrictamente comparables.

CONCLUSIONES

Este trabajo muestra que existen varios factores (tamaño de grano, preparación de la muestra...) independientes de los minerales presentes en las muestras estudiadas, que pueden provocar errores de interpretación. Dado que la relación $I(002)/I(001)$ depende no sólo de la composición de la capa octaédrica de las illitas (NAGELSCHMIDT 1937; BROWN 1955; ESQUEVIN 1969) y del tamaño de grano de la muestra (KLINGEBIEL *et al.* 1968) sino también, y en gran medida, de la forma en que los agregados orientados han sido preparados, creo que no debe utilizarse dicha relación para establecer las características cristal químicas de las illitas. Al mismo tiempo se ha visto que el índice de cristalinidad (KUBLER 1964) es prácticamente independiente del modo de preparación de los agregados orientados.

Por último cabe decir que de las tres formas de preparación de las muestras indicadas y contrastadas en la presente nota, es la tercera la que aparte de poseer las ventajas de su rapidez y comodidad, nos permitió obtener los mejores resultados, resultados que son además independientes de la cantidad de muestra empleada (STOKKE y CARSON 1973).

BIBLIOGRAFIA

- BISCAYE, P. E. (1965).—Mineralogy and sedimentation of Recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **76**, 803-832.
- BROWN, G. (1953).—A semi-micro method for preparation of clays for X-ray study. *J. Soil Sci.*, **4**, 229-232.
- (1955).—Intensities of 001 reflections of mica and chlorite-type structures. *Min. Mag.*, **30**, 657-665.
- CODY, R. D. y THOMPSON, G. L. (1976).—Quantitative X-ray powder diffraction analyses of clays using an orienting internal standard and pressed disks of bulk shale samples. *Clays Clay Min.*, **24**, 224-231.
- DREVER, J. I. (1971).—Chemical Weathering in a subtropical igneous terrain, Río Ameca, México. *J. Sedim. Petrol.*, **41**, 951-961.
- ESQUEVIN, J. (1969).—Influence de la composition chimique des illites sur leur cristallinité. *Bull. Centre Rech. Pau-S.N.P.A.*, **3**, 147-154.
- FENNER, P. (1966).—Clay mineral studies: Results of investigation or preparation? *Proc. Intern. Clay Conf. 1966, Jerusalem, Israel*, **1**, 401-405.
- GIBBS, R. J. (1965).—Error due to segregation in quantitative clay mineral X-ray diffraction mounting techniques. *Am. Mineral.*, **50**, 741-751.
- (1968).—Clay mineral mounting techniques for X-ray diffraction analysis: A discussion. *J. Sedim. Petrol.*, **38**, 242-243.
- GRIFFIN, J. J., WINDOM, H. y GOLDBERG, E. D. (1968).—The distribution of clay minerals in the World Ocean. *Deep-sea Res.*, **15**, 433-459.
- KARLSSON, W., VOLLSET, J., BJØRLYKKE, K. y JØRGENSEN, P. (1978).—Changes in Mineralogical composition of Tertiary sediments from North Sea Wells. *Proc. Intern. Clay Conf. 1978, Oxford, Inglaterra*, 281-289.
- KINTNER, E. B. y DIAMOND, S. (1956).—A new method for preparation and treatment of oriented aggregate samples of soil clays for X-ray diffraction analysis. *Soil Sci.*, **81**, 111-120.
- KLINGEBIEL, A. y LATOUCHE, C. (1962).—Etude cristallographique des illites dans les séries éocènes du Bordelais. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **255**, 142-144.
- , LATOUCHE, C. y TASTET, J. P. (1968).—Caracterisation de la structure des minéraux micaces application aux phenomenes geologiques. *Bull. Inst. Geol. Bassin Aquitaine*, **4**, 189-195.
- KNEBEL, H. J., KELLY, J. C. y WHETTEN, J. T. (1968).—Clay minerals of the Columbia River—a qualitative, quantitative, and statistical evaluation. *J. Sedim. Petrol.*, **38**, 600-611.
- KODAMA, H., SCOTT, G. C. y MILES, N. M. (1977).—X-ray quantitative analysis of minerals in soils. *Soil Research Institute, Ottawa*. (Informe Interno).
- KUBLER, B. (1964).—Les argiles, indicaterurs de métamorphisme. *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, **19**, 1.093-1.112.
- NAGELSCHMIDT, G. (1937).—X-ray investigation on clays. *Zeitschr. Krist.*, **97**, 514-521.
- (1941).—Identification of clays by aggregate diffraction diagrams. *J. Sci. Instrum.*, **18**, 100-101.
- STOKKE, P. R. y CARSON, B. (1973).—Variation in clay mineral X-ray diffraction results with the quantity of sample mounted. *J. Sedim. Petrol.*, **43**, 957-964.
- THEISEN, A. A. y HARWARD, M. E. (1962).—A paste method for preparation of slides for clay mineral identification by X-ray diffraction. *Proc. Soil. Sci. Soc. Am.*, **26**, 90-91.