

# INVESTIGACIÓN DE LOS PARÁMETROS MINERALÓGICOS Y PETROLÓGICOS QUE CONTROLAN LA CALIDAD INDUSTRIAL DE LA PIZARRA PARA SU USO EN CUBIERTAS

**Javier García Guinea (CSIC)**

**Manuel Lombardero Barceló (IGME)**

**Víctor Cárdenes Van den Eynde (CSIC)**

## 1. Introducción

La tendencia del mercado de la pizarra de techar es claramente alcista, siendo uno de los motores económicos de desarrollo en las comarcas Galaico-Leonesas de Valdeorras y La Cabrera, que están comprendidas en su totalidad dentro de la zona del "Estudio geológico aplicado a la investigación de recursos mineros y materias primas en las comarcas de El Bierzo, La Cabrera, Sanabria y Valdeorras".

La mayor parte de las canteras activas se localizan en del Dominio del Sinclinal de Truchas, aunque también hay canteras en explotación en otras zonas del NO peninsular. Las formaciones pizarrosas productivas del Sinclinal de Truchas (Formación Pizarras de Luarca, Formación Casaio, Formación Rozadais y Formación Losadilla) se localizan en el Ordovícico medio y superior, que está representado por una serie de cuarcitas, pizarras y areniscas (Perez-Estaún 1976, Barros 1989). Las tres últimas formaciones venían siendo tradicionalmente denominadas como miembro inferior, medio y superior de la Formación Agüeira, la cual está definida en el Dominio de Navia y Alto Sil (Marcos 1970) y tiene un claro carácter turbidítico en su estratotipo. Sin embargo, en el Sinclinal de Truchas, excepto para la formación Casayo, es dudoso que la sedimentación de las series pizarrosas haya sido de tipo turbidítico, por lo que es incorrecto extrapolar la nomenclatura de la Formación Agüeira, que tiene sus estratotipos bien definidos fuera del Sinclinal, a las formaciones pizarrosas del mismo. Por esta razón, la nomenclatura que se sigue en este trabajo es la propuesta por Barros en 1989, con los estratotipos de las formaciones definidos formalmente en el mismo Sinclinal. Tales estratotipos, aún cuando tienen cambios laterales de facies, presentan diferencias significativas con respecto a los miembros de la Formación Agüeira *sensu stricto*.

## 2. Factores de calidad en placas de pizarra

Existen en el mercado tres grupos comerciales de placas de pizarra para cubiertas, denominados primera, estándar y económica. El uso final de la placa dependerá del grupo al que pertenezca. La placa de calidad primera suele ser una pizarra homogénea, de grano muy fino, color variable, que exfolia en placas de entre 1.5 y 4 milímetros, con pocas o ninguna inclusión de sulfuros metálicos. La pizarra estándar es mas basta, las placas son mas gruesas (4-9 milímetros) y suele ser de color mas claro, teniendo mayor cantidad de sulfuros metálicos. Por último, la pizarra de calidad económica, también llamada ECO, se presenta en placas gruesas, con espesores superiores al centímetro. En el lenguaje propio de los labradores (operarios que exfolian la pizarra), se distinguen dos tipos de pizarra dependiendo de su aptitud a la hienda, la pizarra "fina", que exfolia bien, y la pizarra "seca", que suele presentar escalones y roturas durante el proceso de hienda o exfoliado.

El proceso de selección del material se realiza en varias etapas. Una primera separación de las diferentes calidades se hace en las naves de labrado, donde los labradores desechan los primeros productos que presentan defectos. A continuación, los clasificadores van controlando la calidad y eliminando aquellas placas que presentan defectos, al tiempo que las embalan en pallets. Posteriormente, en el almacén, estos pallets pasan otra revisión por parte del encargado del control de calidad.

Los factores que controlan la calidad del producto final son principalmente de carácter geológico y son los siguientes (Lombardero et al., 2002)

**Composición mineralógica:** La pizarra es una roca metamórfica de bajo grado que se compone principalmente de cuarzo y filosilicatos (moscovita, clorita, illita y sericita), junto con una serie de minerales accesorios, como plagioclasa, ilmenita, rutilo, circón, carbonatos, sulfuros de hierro y materia carbonosa, pudiendo presentar otros minerales como secundarios. Las proporciones de estos minerales en pizarra para cubiertas oscilan entre 25-45 % para el cuarzo y 40-65 % para los filosilicatos, mientras que otros minerales, como el cloritoide, los sulfuros de hierro y los carbonatos pueden estar en concentraciones cercanas al 10%. Estos dos últimos grupos de minerales son perjudiciales para la pizarra, ya que su descomposición en las placas de pizarras una vez colocadas ocasiona manchas y alteraciones indeseables e incluso la

perforación de las placas. Los procesos bioquímicos que producen la oxidación son muy rápidos, y pueden llegar a arruinar un tejado en pocos meses. En el caso de los sulfuros de hierro el problema reviste una especial importancia, ya que son muy abundantes en prácticamente todos los afloramientos pizarrosos.

**Tamaño de grano y homogeneidad textural:** El tamaño de grano de las pizarras de techar es muy fino, por lo general suele estar por debajo de los 75  $\mu\text{m}$ , distinguiéndose entre pizarras de grano fino (<30  $\mu\text{m}$ ), grano medio (30-50  $\mu\text{m}$ ) y grano grueso (>50  $\mu\text{m}$ ). En general, las pizarras de grano fino exfolian mejor, pero la homogeneidad del tamaño de grano es un factor determinante, ya que cuanto haya más dispersión en el tamaño de los granos, peor respuesta a la hienda tendrá la pizarra. Así, las pizarras de grano grueso homogéneo pueden llegar a tener una fisibilidad mayor que las pizarras de grano fino más heterogéneas (por ejemplo, que contienen microporfiroblastos o microclastos de mayores dimensiones que la media del tamaño de grano)

**Intercalaciones arenosas.** Son niveles o capas muy delgadas intercalados en la pizarra, con mayor contenido en granos de cuarzo y mayor tamaño de grano, que corresponden a etapas de aporte de arenas de cuarzo durante la sedimentación de las arcillas que posteriormente formarán la pizarra. Su aparición en un yacimiento puede llegar a hacerlo inexplorable, dependiendo de la cantidad, espesor y espaciado con los que se dispongan.

**Pizarrosidad:** es un tipo particular de foliación lepidoblástica desarrollado sobre rocas de grano muy fino, en este caso sobre las arcillas que dieron lugar a la pizarra, a favor de la cual se produce el exfoliado de las placas de pizarra, y que corresponde a la primera fase de deformación. Los planos que genera se conocen como  $S_1$ , mientras que la estratificación sedimentaria se conoce como  $S_0$ . Es la estructura más importante de la pizarra y la que permite el proceso de hienda.

**Lineación de intersección  $S_1/S_0$ .** La intersección de estas dos familias de planos en el espacio genera una familia de líneas visibles sobre los planos de exfoliación ( $S_1$ ). En pizarras masivas, sin laminaciones arenosas, esta lineación puede ser muy tenue o incluso no llegar a observarse. La lineación genera una anisotropía estructural en el bloque de pizarra que ha de ser tenida en cuenta a la hora de serrar el mismo. Generalmente se sierra este de tal manera que la lineación coincida con la altura o lado mayor de la placa de pizarra, lo que otorga a ésta mayor resistencia mecánica.

**Pliegues tipo kink, o kink-bands** (Ramsay 1977) por su geometría característica en bandas. Se forman debido a una compresión que actúa sobre la roca formando un cierto ángulo con los planos  $S_1$ , que se pliegan y adoptan un aspecto escalonado. Este tipo de pliegues inutiliza la pizarra para su explotación, ya que producen desde ondulaciones de las placas hasta trituración de la roca, dependiendo de su grado de desarrollo en los flancos.

**Crenulación,** debida a la segunda fase de deformación local, o la tercera fase hercínica. La crenulación es otro tipo de foliación no continua (se presenta en dominios) que provoca pequeñas ondulaciones sobre las superficies  $S_1$  que dificultan el exfoliado de la placa e incluso llegan a romperla, impidiendo el aprovechamiento de las canteras que se ven afectadas por esta.

**Fracturas o diaclasas en la roca,** que aparecen como líneas de rotura muy finas que pueden estar rellenas o no por cuarzo u otros minerales y que producen la rotura de la placa durante el exfoliado o que las placas sean desechadas durante el proceso de selección. Este tipo de defectos son muy difíciles de ver, por lo que es relativamente común que las placas con este defecto lleguen a ser colocadas en la cubierta.

En la elaboración y calidad final de la placa de pizarra, los factores de tipo petrológico y petrográfico tienen una mayor importancia que los de tipo tectónico, ya que estos últimos conciernen más específicamente a las labores de arranque y extracción en cantera.

Las soluciones susceptibles de adoptarse para mejorar el rendimiento final se pueden agrupar en tres grupos, dependiendo de la fase de elaboración en la que se encuentre la placa, en cantera, en nave o en tejado.

**Cantera:** Las pautas que se pueden seguir pasan por limitar al máximo el uso de explosivos que rompen el raxón o rachón (bloque primario extraído), haciéndolo demasiado pequeño para la sierra, o bien el aprovechamiento más cuidadoso de los bloques de menor tamaño. El rendimiento en cantera suele oscilar alrededor del 8 % del total de pizarra extraída, mientras que en mina este aprovechamiento puede llegar

hasta el 12 %, debido al mayor cuidado con que se maneja el rachón. El conocimiento detallado de la geología y estructura de la cantera acelera las labores de desmonte y permite optimizar los esfuerzos, así como la planificación racional del emplazamiento de las escombreras y las naves, ya que hay casos de emplazamientos de estas encima de niveles productivos.

**Nave:** Se pueden distinguir tres clases de operaciones que se llevan a cabo en nave:

a) Serrado y labrado de los rachones. Según llegan de la cantera, los rachones se exfolian mediante pequeñas máquinas tipo *pika*, que los dividen en partes de entre 22 y 24 centímetro de espesor, que es la medida adecuada para la sierra, aunque determinadas sierras admiten grosores de hasta 35 centímetros. En este proceso es importante que el operario conozca bien la roca, ya que los rachones defectuosos con presencia de kink-bands, intercalaciones arenosas, etc., no se deben exfoliar, desechándose directamente. Una vez ya exfoliados en porciones más pequeñas, se pasan a las sierras. El primer corte se efectúa paralelo a la dirección de la lineación de intersección  $S_1/S_0$ , que se hace coincidir con la longitud de la placa, mientras que el segundo corte se ejecuta de forma perpendicular a esta. El serrado se hace tomando como medida una plantilla estándar de 35 x 25 normalmente. Los trozos del rachón que no tengan esta medida también pueden ser aprovechados para elaborar placas más pequeñas, pero necesitan de una atención especial por parte de los operarios que no siempre se les otorga, puesto que es más fácil para estos últimos pasar a los bloques mayores, desechando estos pequeños recortes que pueden ser aprovechables. En este momento, la labor del encargado de la nave pasa por llevar un control cuidadoso sobre el trabajo de los operarios, vigilando que se aprovechen al máximo todos los bloques susceptibles de ser serrados y labrados. También a la hora del labrado se hace necesario un cierto control sobre el aprovechamiento de estos pequeños bloques, que son un poco más difíciles de labrar pero perfectamente aprovechables.

b) Acabado de las placas. Existen una serie de problemas que son los más importantes que se pueden encontrar en el proceso de acabado: b1) Mala calibración de las tijeras que recortan la placa, haciendo que esta no sea perfectamente rectangular. La rectangularidad de las placas se cuantifica con ayuda de una escuadra, haciendo coincidir un borde de esta con un lado de la placa y midiendo la separación máxima del otro borde de la pizarra con el otro lado de la escuadra. Los resultados se expresan en forma de porcentajes (Norma UNE-EN 12326-2, 2000). Las desviaciones de la rectangularidad aceptables para este proceso han de ser menor o igual 1 % a la longitud declarada por el fabricante. Si las tijeras no están bien calibradas, producirán un tipo de placa no válida para su comercialización, por lo que es necesario llevar un control periódico sobre el estado de las mismas. b2) En las placas que se comercializan perforadas hay que tener cuidado con estas perforaciones, ya que al introducir la placa en la perforadora automática se puede mover la placa o los topes ajustables que permiten perforar placas de distintos tamaños, dando como resultado una perforación incorrecta. b3) Las placas que van troqueladas, con uno de sus lados redondeado, han de coincidir en anchura exactamente con la troqueladora, ya que de no ser así quedarán pequeños escalones en estas que no permiten su venta.

c) Almacenaje. Los pallets donde se empaquetan la pizarra no están concebidos para el almacenaje, si no para el transporte. Por este motivo, el tener gran cantidad de stock en almacén provoca un deterioro de los pallets y también de las placas, ya que estas se oxidan mucho más estando empaquetadas y a la intemperie. El acabado de los pallets es también importante, ya que si presentan salientes estos se pueden enganchar durante las operaciones de carga y descarga en los camiones, llegándose a romper el pallet entero, con la consiguiente pérdida del mismo.

El perfeccionamiento del proceso de serrado y labrado, mediante la introducción de maquinaria especial, como por ejemplo sierras pequeñas para aprovechar a pie de cantera el rachón pequeño, o recortadoras neumáticas que automatizan el proceso de troquelado, y la formación del personal que trabaja en la nave por medio de cursos específicos puede llegar a aumentar los porcentajes de producción y la calidad del producto final, así como unos controles de calidad más exhaustivos llevados a cabo por personal especializado y con un buen conocimiento de la pizarra.

**Cubierta:** La instalación de una cubierta de pizarra requiere un cuidado especial, ya que si no se efectúa correctamente puede ocasionar goteras y otros problemas en el tejado. Hoy en día, la colocación de las placas se realiza por personal que en la mayoría de los casos ha aprendido el oficio de forma práctica, a pesar de que existe un módulo de Formación Profesional, de dos años de duración, que se imparte en la Escola do Colocadores de Pizarra en Sobrado de Valdeorras, Ourense. Una vez instalado el tejado, se hace necesario una revisión del estado de las placas de pizarra cada cierto tiempo, el cual variará dependiendo de la calidad del producto que se haya colocado, aunque se pueden poner ejemplos de

cubiertas en edificios históricos con buen estado de conservación, como el Palacio Arzobispal en Astorga, la Catedral de La Almudena en Madrid o el Palacio de La Magdalena en Santander.

Las placas de calidad ECO pueden tener un riesgo de rotura menor que otras pizarras de mejor calidad que se presentan en placas más finas, aunque en ocasiones pueden tener un contenido en sulfuros de hierro alto, que se oxidan generando "lloros" u oxidaciones con chorreo. Para evitar el problema de las oxidaciones una vez ya colocadas las placas sobre la cubierta se pueden aplicar una serie de productos que recubren la superficie de esta. Estos productos suelen estar compuestos por xiloxanos, que actúan como una membrana que impide el paso de líquidos hacia dentro pero deja que la piedra transpire. Esta es una solución que tiene un carácter temporal, ya que la efectividad de estos productos, diseñados en principio para ser utilizados sobre granito y gres, no está suficientemente probada en la pizarra, que es una roca con una marcada anisotropía estructural. Además, el color y brillo de la placa se puede ver alterado por el mismo producto.

Sin embargo, el problema mas importante una vez ya instalada la placa en la cubierta es el de las diaclasas rellenas de cuarzo de espesor que en ocasiones no supera las pocas micras pero de gran continuidad lateral, por lo que se hacen muy difíciles de distinguir a simple vista en los controles de calidad que se llevan a cabo. Las placas con este defecto colocadas en la cubierta llegan a romper de forma súbita con el transcurso de las heladas, pudiendo llegar a ocasionar goteras y otros desperfectos en el tejado que hacen necesaria la inmediata sustitución.

La localización geográfica también incide en el aspecto de la cubierta, ya que en las zonas de costa el deterioro y oxidación que se pueda producir en las pizarras es mayor y más temprano que en zonas de interior con un ambiente menos salino.

### **3. Identificación de sulfuros de hierro en placas de pizarra para cubiertas.**

Dos son las formas predominantes de sulfuros de hierro en la pizarra, pirita y pirrotina, entre otras muchas que aparecen con menor frecuencia (marcasita, calcopirita, arsenopirita, etc.). La pirita es un mineral de cúbico, con una fórmula atómica  $FeS_2$ , que en las pizarras se presenta en forma de cubos con aristas entre 2 y 20 milímetros formado agregados o aislados en la masa de pizarra. Estos cubos de pirita no presentan un alto grado de oxidación, ya que la estructura atómica es muy estable y ordenada, pero tienen el problema de que perforan la placa con sus aristas, impidiendo un exfoliado aceptable. La pirrotina ( $Fe_{1-x}S$ ) tiene una estructura cristalina mucho más desordenada, apareciendo normalmente en las pizarras como lentejones y escamas, frecuentemente relleno de moldes de conchas fósiles (generalmente gasterópodos y bivalvos), con tamaños muy variables (0.5 – 60 milímetros). La pirrotina tiene una mayor vulnerabilidad frente a la oxidación, por lo que es el mas perjudicial de los sulfuros de hierro presentes.

La determinación de las especies de sulfuros de hierro presentes en las pizarras para cubiertas reviste una especial importancia, ya que la oxidación que sufrirán las placas de pizarra una vez colocadas en el tejado está directamente relacionada con el tipo de sulfuro. Las condiciones para que los sulfuros de hierro se vean oxidados son muchas y muy variadas, pero el principal requisito es que el pH del medio este comprendido entre 2 y 4. Los medios ácidos también favorecen el crecimiento de bacterias sulfo-reductoras, como por ejemplo *Thiobacillus ferrooxidans*, que aceleran enormemente el proceso de oxidación.

La identificación de estos sulfuros de *visu* requiere un estudio cuidadoso de la muestra ya que las morfologías y hábitos con los que se presentan son muy variados, habiéndose distinguido hasta la fecha 14 tipos principales, que van desde cubos de pirita perfectamente formados a cefalones (restos de la cabeza) de trilobites pirrotinizados y pátinas de origen hidrotermal. Este método puede ser útil en campo pero a la hora de efectuar un estudio cuidadoso se muestra poco eficaz.

La difracción de rayos X, probablemente el método mas utilizado para la identificación mineralógica, se muestra poco precisa en el caso de análisis de roca total, ya que debido a la relativamente baja concentración de sulfuros en ella, no llega a dilucidar la estructura cristalográfica del compuesto, que en el caso de la pirita y la pirrotina tiene especial importancia, ya que estos dos minerales se comportan de forma radicalmente distinta frente a la oxidación. La pirita, al tener una estructura atómica cúbica bien ordenada, presenta una resistencia mucho mayor que la pirrotina, que tiene estructura hexagonal peor ordenada y oxida mucho más. Utilizando métodos ópticos, tales como el reconocimiento en muestra de mano y el microscopio de luz reflejada se puede llegar a diferenciar entre pirita y pirrotina con un margen de error

aceptable, pero el pulido de las probetas para luz reflejada ha de ser muy fino y cuidadoso, ya que de otra forma cambiarían los índices de refracción e inducirían a equivocación.

Un método alternativo propuesto por los autores para efectuar esta identificación mineralógica es el empleo de la microsonda electrónica. La microsonda electrónica permite hallar la proporción entre los distintos elementos de los que se componga la muestra. Así, se pueden conocer las proporciones relativas de *Fe* y *S* que tiene cada mineral, que en el caso de la pirita es de aproximadamente 53 % de *S* y 47 % *Fe*, y para la pirrotina las proporciones están entre 74 – 42 % para el *S* y 58 –26 % para el *Fe*, aunque en este mineral el contenido en *Fe* suele ser mayor que el *S*. Con estos datos se puede averiguar diferenciar entre pirrotina y pirita de forma fiable.

La preparación de las muestras no reviste gran complicación, solamente hay que embutir los fragmentos de pizarra con los sulfuros de hierro, cortados en trozos de varios milímetros cuadrados en resina, de la misma forma que se preparan las probetas mineralógicas para luz reflejada, y pulirlas de la forma mas fina posible. Posteriormente se metalizan con carbono y se introducen en la microsonda. Cada probeta tiene 25 milímetros de diámetro, lo que permite colocar entre 9 y 13 muestras por probeta, mientras que en la cámara de vacío de la microsonda caben 9 probetas a la vez, lo que arroja un total de entre 81 y 117 muestras susceptibles de ser analizadas sin interrupción. Es conveniente hacer dos o tres análisis por muestra para estar seguro de que se pincha en la zona adecuada.

Para comprobar la efectividad del método se efectuaron 90 análisis con la microsonda en sulfuros de hierro extraídos de placas de pizarra para cubiertas. Los elementos analizados fueron *As*, *Pb*, *Fe*, *S*, *Se*, *Sb*, *Ag*, *Bi*, *Zn*, *Co*, *Nd*, *Ce*, *Ni*, *Cu* y *Te*. El resto de los elementos se presenta en concentraciones bajas o muy bajas. La tabla 1 muestra los porcentajes obtenidos de *S* y *Fe* ajustados a 100, ignorando los elementos minoritarios.

Tabla 1								
%Fe en muestra	%S en muestra	%Fe referido al 100%	%S referido al 100%		%Fe en muestra	%S en muestra	%Fe referido al 100%	%S referido al 100%
0,95	0,01	99,47	0,53		59,11	38,57	60,51	39,49
46,64	50,53	47,99	51,99		43,77	48,49	47,44	52,56
46,21	50,99	47,54	52,46		46,76	52,43	47,14	52,86
58,66	38,04	60,66	39,34		46,63	53,11	46,75	53,24
58,48	38,22	60,47	39,52		55,70	9,84	84,96	15,01
46,00	51,76	47,06	52,94		12,57	0,57	95,66	4,31
45,85	51,96	46,87	53,12		59,07	38,43	60,58	39,41
46,00	53,06	46,43	53,57		45,71	11,99	79,14	20,75
0,08	0,01	93,75	6,25		46,10	51,02	47,47	52,53
0,24	0,00	98,33	1,67		59,07	38,53	60,53	39,47
46,35	52,22	47,02	52,98		59,28	38,45	60,65	39,35
38,94	42,64	47,73	52,27		58,66	38,15	60,59	39,40
43,33	48,09	47,39	52,61		58,43	37,97	60,61	39,39
43,85	49,73	46,72	52,98		56,02	7,12	88,70	11,27
45,92	52,35	46,73	53,27		58,61	37,99	60,66	39,32
45,47	50,24	47,51	52,49		0,41	0,00	99,03	0,97
45,99	52,06	46,91	53,09		46,68	51,46	47,57	52,43
44,88	50,44	47,08	52,92		46,09	51,75	47,10	52,88
58,69	66,10	47,03	52,97		62,49	38,21	62,05	37,95
78,26	50,16	60,94	39,06		37,36	0,00	99,99	0,01
64,10	71,27	47,35	52,65		63,33	37,60	62,75	37,25
64,18	73,37	46,66	53,34		63,02	37,91	62,44	37,56
87,36	56,64	60,66	39,34		62,49	37,30	62,62	37,38
82,96	53,90	60,61	39,39		47,83	51,72	48,05	51,95
58,87	38,09	60,72	39,28		49,08	51,69	48,71	51,29
46,46	51,42	47,46	52,52		48,89	51,48	48,71	51,29

46,13	52,09	46,96	53,03		62,44	38,39	61,92	38,08
58,68	38,09	60,64	39,36		62,61	38,81	61,73	38,27
58,82	38,06	60,71	39,28		62,21	38,37	61,85	38,15
58,63	38,33	60,47	39,53		48,88	51,20	48,84	51,16
58,45	38,14	60,51	39,49		48,99	51,57	48,72	51,28
11,59	0,00	99,80	0,00		49,03	52,64	48,23	51,77
0,38	0,00	99,48	0,52		62,22	38,65	61,68	38,32
2,22	0,00	99,51	0,18		61,80	38,50	61,62	38,38
59,09	38,56	60,51	39,49		62,10	38,09	61,98	38,02

Estos datos se representaron en la Figura 1, quedando alineados los puntos debido al ajuste a 100. En dicha figura se pueden observar tres zonas bien diferenciadas:

- 1) Zona de la pirita. Las proporciones de *Fe* no llegan al 50 %, mientras que el *S* esta cercano a 60 %. Este resultado se corresponde con las relaciones deducidas de la fórmula de la pirita
- 2) Zona de la pirrotina. Se separa claramente de la zona anterior. El contenido en *Fe* es mucho mas elevado, pasando del 60 %, mientras que el *S* disminuye.
- 3) Zona de óxidos de hierro. La muestras de sulfuros de hierro estudiadas presentan muy bajos o nulos contenidos en *S*, y muy altos contenidos en *Fe*, lo que indica que los minerales presentes son mas bien óxidos de hierro.

Los resultados muestran un agrupamiento de los puntos en tres zonas bien diferenciadas, que se corresponden a las tres zonas anteriormente señaladas. Los contenidos en *S* y *Fe* de las muestras situadas en la zona de la pirita y la zona de la pirrotina están muy agrupados, revelando la validez del método para determinar especies de sulfuros de hierro con una confianza aceptable.

La determinación de la especie mineralógica es muy importante para la industria de la pizarra para cubiertas, ya que permite predecir de forma fiable hasta que punto llegará a oxidar una placa de pizarra una vez colocada en el tejado. Hasta ahora la medida de la oxidabilidad se hacia mediante la prueba de choque térmico, contemplada en las Normas UNE-EN 12326-1 y UNE-EN 12326-2, que consta de 20 ciclos de 24 horas cada uno, lo que supone 20 días de ensayos mas 8 días de fines de semana, lo cual hace un total de 28 días para determinar la oxidabilidad de las placas que se hayan introducido en una estufa estándar, que suele tener una capacidad de entre 9 y 11 placas. Se ha diseñado un método alternativo a este. Con él, se puede determinar la oxidabilidad de unas 50 y 75 placas por día, mas medio día para preparar las muestras.

La determinación cualitativa de la cantidad de sulfuro de hierro presente en la muestra, se realiza introduciendo las placas de pizarra, a temperatura ambiente, en una disolución al 4 % de peróxido de hidrógeno durante 6 horas. Así se produce una oxidación acelerada que pone de manifiesto cualquier tipo de material oxidable que pueda haber en la placa en un plazo de tiempo corto de una forma muy llamativa, lo que permite efectuar una estimación visual de la abundancia y el hábito de los sulfuros de hierro bastante aproximada y fácil, ya que además al no producirse las oxidaciones con aureola ("lloros" en el argot minero) típicas del choque térmico que llegan a enmascarar los propios sulfuros de hierro, la cuantificación numérica se hace de forma más precisa. Ello se hace por comparación con gráficas de estimación visual de porcentajes (por ejemplo, Corrales et al., 1977 apéndice 3).

#### **4. Determinación de la especie de sulfuro de hierro en pizarras para cubiertas con separación magnética previa.**

Como ya se ha mencionado, actualmente la oxidabilidad de las placas de pizarra se determina mediante el ensayo de choque térmico, que es fácil de interpretar, aunque tiene el inconveniente de ser cualitativo y sujeto en cierta medida a la subjetividad del operador de laboratorio.

Mediante difracción de rayos X también se pueden diferenciar los sulfuros de hierro presentes en la pizarra, ya que al ser la pirita cúbica y la pirrotina hexagonal, los picos de máxima intensidad aparecen en posiciones  $2\theta$  muy distintas (1.63 y 2.07  $2\theta$  respectivamente). Pero ya antes se ha mencionado que esta técnica es difícil de aplicar en roca total. Por ello, hace falta extraer de la muestra mediante técnicas de concentración mineral, y además, en muchas placas de pizarra existen varios tipos de sulfuros de hierro con distinto hábito y morfología, que al ser concentrados se mezclan, complicando su identificación. Esto tiene fácil solución mediante los métodos de separación magnética.

El método que se propone para la determinación cuantitativa y cualitativa de los sulfuros de hierro en pizarras se basa en la separación magnética de los mismos y se hace en varias etapas.

- Preparación de la muestra: La muestra (placas de pizarra para cubiertas) se muele hasta un tamaño de grano aproximado de 0.5 milímetros. Una vez molida se pesa con una precisión de al menos centésimas de gramo.
- Separación de los minerales ferromagnéticos: La susceptibilidad magnética específica de la pirita sin oxidar es de 0.21 C.G.S.E.M., mientras que la de la pirrotina está entre 1500 y 6100 C.G.S.E.M (Parfenoff, Pomerol y Tournel, 1970). Esta diferencia tan grande entre susceptibilidades magnéticas específicas permite que en un primer momento la separación se pueda efectuar pasando un imán sobre la muestra, a una altura constante de 5 centímetros. Los minerales adheridos al imán se ponen aparte. Después de esta primera separación, se hace pasar la muestra por un separador magnético. En este caso, el aparato utilizado fue un separador Franz isodinámico de los laboratorios del IGME.
- Uso del separador Frantz en pizarras para cubiertas: Una vez efectuada la primera separación, se introduce la muestra de pizarra en el embudo alimentador. La inclinación lateral y la pendiente longitudinal se ajustan a 15°, mientras que la intensidad del campo se sitúa en 0.2 amperios. Se hace pasar la muestra al menos un par de veces por el separador, apartando en cada vez los minerales ferromagnéticos. Es importante señalar que la intensidad del campo no debe ser superior, ya que correríamos el riesgo de incluir pirita que pudiera estar oxidada o tener un ligero ferromagnetismo. Además, hay que tener en cuenta que la pirita oxidada presenta una alta susceptibilidad magnética, aunque no es frecuente encontrarla alterada en muestras provenientes de pallets, ya que la pizarra lleva poco tiempo exfoliada y la pirita suele estar fresca. Aún así, es aconsejable efectuar un somero análisis visual de las muestras antes de triturarlas para determinar el grado de oxidación y evitar sorpresas al procesar los datos.

El experimento se realizó con cinco placas de pizarras para cubiertas, de calidad ECO (que suele tener mayor contenido en sulfuros) de dimensiones 30 x 20 centímetros. Se trituraron en los molinos del MNCN hasta un tamaño de 0.5 milímetros. Se pesaron las muestras y se procedió a la primera separación mediante un imán de mano. Los minerales ferromagnéticos se sometieron a separación con el aparato Frantz isomagnético. Los resultados obtenidos se relacionan en la tabla 2:

Tabla 2				
Peso Total muestra	1ª Medida (imán)	2ª Medida (Frantz)	Total ferromagnéticos	% Total muestra
P1 = 793.4 grs.	1.68 grs.	0.42 grs.	2.10 grs.	0.26%
P2 = 650.9 grs.	0.89 grs.	0.56 grs.	1.45 grs.	0.18%
P3 = 714.3 grs.	2.58 grs.	1.50 grs.	4.08 grs.	0.51%
P4 = 843.4 grs.	2.64 grs.	2.88 grs.	5.52 grs.	0.69%
P5 = 624.5 grs.	1.46 grs.	1.07 grs.	2.53 grs.	0.31%

Se observa que existe una gran dispersión poblacional en las muestras, tanto en el peso total como en el porcentaje de minerales ferromagnéticos. Esto es debido a que la calidad de la pizarra escogida, la clase ECO, es la que peor clasificada viene y presenta grandes heterogeneidades entre los individuos de un mismo *pallet*, pero también es la que tiene una mayor cantidad de sulfuros de hierro.

Al efecto de conseguir una primera estimación cuantitativa y cualitativa del contenido en sulfuros de hierro en pizarra de techar, la separación magnética es un método rápido, sencillo y barato, y no es tan largo ni necesita unas instalaciones especiales como en el caso del choque térmico.

## 5. Estudios sobre la fisibilidad de la pizarra.

Las pizarras exfolian debido a que están compuestas principalmente por filosilicatos de hábito tabular ordenados según planos paralelos debido a la orientación metamórfica de los mismos. Unos son de origen detrítico y se estudian por microscopía óptica y scanning de barrido (SEM) (tamaños por encima de los 10

micrómetros), otros son neoformados (autigénicos) solamente detectables por microscopía electrónica de transmisión (TEM) (tamaños alrededor de 10 nanómetros) y catodoluminiscencia.

La fisibilidad o aptitud de la pizarra para ser hendida o exfoliada para obtener tejas ligeras y planas, es la principal cualidad industrial exigida al producto comercial (García Guinea et al., 1997). La pizarra presenta otra particular propiedad: solo exfolia bien en húmedo y habiendo sido mantenida en húmedo desde la cantera. Sin embargo, se exfolia mal cuando ha sufrido desecación, aunque, a posteriori, se intente rehidratar. Se trata de un considerable problema tecnológico porque implica mucho movimiento industrial de contenedores con agua para mantener la humedad de los bloques de pizarra. Teniendo en cuenta que no existen explicaciones sencillas para este fenómeno, se ha realizado un estudio de los mecanismos de desecación y deshidroxilación de las pizarras por: a) DTA-TG, b) Termoluminiscencia (RISØ) y c) SOSXRD (Simultaneous Optical and Stimulated X-Ray Diffraction) que es un prototipo original creado para este proyecto (en el Museo Nacional de Ciencias Naturales, CSIC). Las muestras de pizarra, todas ellas de la comarca de Valedoras fueron caracterizadas previamente por microscopías y termoluminiscencia espectral de alta sensibilidad (García Guinea et al., 1998).

La presencia de álcalis ( $K^+$ ,  $Na^+$ ) y aguas (hidroxilos, moléculas adsorbidas, y absorbidas) en una masa policristalina (illita, clorita, cuarzo) con interfases y pequeños tamaños de cristal, configura un sistema reactivo muy dinámico desde temperatura ambiente; por esta razón, han existido muchas teorías, observaciones y experimentos para explicar el origen geológico de la pizarrosidad. Por ejemplo, las hipótesis más recientes (Van-Der-Pluijm et al., 1998) explican la formación de la pizarra destacando los procesos mecánicos (rotación y/o plegado de granos) ó los procesos químicos (disolución y nuevo crecimiento de granos, -efecto *Ostwald-ripening*-). De acuerdo con estos últimos datos (Van-Der-Pluijm et al., 1998), resulta muy difícil diferenciar los papeles que juegan las energías térmicas y mecánicas en la formación de la pizarrosidad. Por esta razón, en la formación de la pizarrosidad intervienen la temperatura y la deformación y ambas contribuyen a la energía total del sistema. El mecanismo de deformación dominante queda definido por la energía total del sistema, en regiones de metamorfismo de bajo grado y escasa tectonización, las transformaciones mecánicas requieren menos energía que los cambios químicos. Los procesos mecánicos (microplegues y rotación de granos) se producen mejor en medios de baja energía, mientras que los procesos químicos (disolución de granos y neocrystalizaciones) se producen mejor en medios más energéticos.

En filosilicatos dispersos (illita, clorita), se puede asumir que los principales modificadores de la geometría del pico de difracción de rayos X (DRX) a  $10\text{\AA}$  de la clorita-illita son el tamaño de cristal y el hinchamiento de las capas 001 (Kodama, 1965; Jiang et al., 1997). Los mecanismos de deshidroxilación de la moscovita-illita son conocidos, cabiendo destacar que hacia los  $475^\circ\text{C}$ , la red cristalográfica expande doble según el eje c (001) que según los otros ejes (Takeda & Morosin, 1975; Guggenheim et al., 1987). Finalmente, hay que recordar que en la illita también están descritos los fenómenos *Ostwald-ripening* (Baronnet, 1982; Eberl & Srodon, 1988) que consisten en el crecimiento y disolución simultáneos de partículas en un medio (p.ej., pizarra), tendiendo a minimizar la superficie de energía libre por disolución de cristales pequeños y crecimiento de otros mayores, según un mecanismo de transporte de masa en disolución (p.e. salida de agua de secado en una pizarra).

Los cambios geométricos de las reflexiones basales de DRX de illita se han utilizado desde la década de los sesenta (Kübler, 1967) como indicadores geológicos termobáricos; el índice de cristalinidad de la illita o índice de Kübler (IC) relaciona la anchura del pico de DRX a  $10\text{\AA}$  (medido a media altura) con la cristalinidad de la illita. El valor de IC disminuye con el aumento de cristalinidad de la illita coincidiendo con aumentos de diagénesis y/o metamorfismo (Frey, 1987). Las variables que afectan al valor de IC incluyen temperatura, presión de fluidos, tectónica de cizalla, duración de la diagénesis de enterramiento, condiciones metamórficas, litología, composición de la illita, presencia de otros filosilicatos, preparación de la muestra y condiciones instrumentales. Los efectos de muchas de estas variables están deducidos más de correlaciones con la naturaleza e historia de las rocas estudiadas que a partir de observaciones directas de la química, textura y estados estructurales de la illita en comparación con su IC. Hemos considerado utilizar una modificación del método BWA (Bertaut-Warren-Averbach) recientemente propuesta (Drits et al., 1998) para medir los tamaños de dominios de difusión coherentes y las tensiones en los minerales de la pizarra por DRX. Sin embargo tuvimos que descartar este método porque, previamente, hemos visto que sus estudios no funcionan en muestras de rocas en bloque. Estos mismos autores (Eberl & Srodon, 1988) utilizan análisis de Fourier y TEM para obtener tamaños de espesor de cristalito según  $c^*$ , asumiendo que el tamaño de cristalito y el hinchamiento de las capas son las principales contribuciones a la geometría del pico de DRX  $10\text{\AA}$ , sin embargo, especifican esto solo se puede afirmar para partículas dispersas.

En este trabajo, difractando placas alícuotas de pizarra pulida según (001) a bajas temperaturas (por debajo de  $100^\circ\text{C}$ ) hemos detectado espectaculares anomalías en geometrías del pico  $10\text{\AA}$ . Este hecho, nos está llevando

a pensar que, efectivamente, el tamaño de cristalito y el hinchamiento de las capas podrían ser las principales contribuciones a la geometría del pico a 10Å de DRX. Pero también hay que recordar, que se trataría de un sistema muy dinámico donde unas bajas temperaturas de secado y evaporación de aguas de adsorción y absorción podrían modificar estos factores mediante mecanismos *Ostwald-ripening* a lo largo de los planos de interfases. Esta línea de razonamiento, de paso, podría explicar la irreversibilidad de las pérdidas de agua por secado y las disminuciones de fisibilidad por secado observadas en los talleres industriales de hienda y corte de pizarra. Estas observaciones se han realizado utilizando el prototipo SOSXRD recientemente construido para este proyecto en el Departamento de Geología del Museo Nacional de Ciencias Naturales de Madrid, que permite hacer difracción de rayos X en automático, bajo radiación termal simultánea in situ con control electrónico de temperatura, con el objetivo de imitar las condiciones naturales de solarización-deseccación de la pizarra.

### **Metodología**

Con la colaboración de SAMACA, (el Trigal, Carballeda de valdeorras, Orense) y procedente de un gran bloque de 5 t aproximadamente de una de sus canteras de pizarra de alta fisibilidad en condiciones de humedad natural, se cortó un bloque paralelepípedo menor de unos 6 kg con disco diamantado, que se subdividió en dos alícuotas. Una de ellas se dejó secar en condiciones naturales u la otra se mantuvo en un contenedor con agua.

Se procedió a continuación al estudio mineralógico por microscopía óptica y difracción de rayos X.

Para simultáneamente las variaciones de masa de la pizarra en función del tiempo-temperatura (termogravimetría, TG) con una rampa térmica de 4º/minuto y las diferencias de temperatura entre la pizarra y el corindón de referencia (análisis térmico diferencia, ATD), se utilizó un analizador simultáneo de TG-ATD marca Netzsch (Mod. 409/3/410/D) con un sistema de pesada con compensación electromagnética en un horno (hasta 1600ºC) en atmósfera de nitrógeno.

Para analizar las emisiones termoluminiscentes en el azul de alícuotas de pizarra con diferentes temperaturas de precalentamiento (desde 250ºC hasta 425ºC en intervalos de 25ºC en 25ºC), se preparó una batería de 24 discos de aluminio con alícuotas de 5.0±0.1 mg de pizarra en un sistema automático de TL/OSL automatizado modelo TL-DA-12 desarrollado por Risø National Laboratory de Roskilde, Dinamarca (Botter & Duller, 1992). Este lector consta de una unidad principal con portamuestras, horno, irradiador provisto de una fuente de Sr/Y-90 cuya tasa de dosis es 0.025 Gy/s y un tubo fotomultiplicador EMI modelo THORN 9635QA. Todas las medidas se efectuaron en presencia de nitrógeno y a una velocidad de calentamiento de 5 K/s

Las medidas de caracterización previas de DRX fueron efectuadas en un difractómetro Siemens D-5000 con radiación CuK $\alpha$ . Los difractogramas fueron obtenidos desde 2º 2 $\theta$  hasta 64º 2 $\theta$  en saltos de 0.020º con 6 s por escalón. Las medidas de anisotropía de absorción y difracción de rayos X en diferentes orientaciones espaciales de bloques de pizarra se hicieron siguiendo el método Chen (Chen, 1991). Para el estudio de DRX con radiación termal simultánea y control de temperatura, en un difractómetro Philips PW-1710 se instaló: a) un termopar y una lámpara halógena dentro de la cámara de difracción, b) un controlador de temperatura Eurotherm y c) unos tiristores para regular el voltaje en modo de ángulo de fase. El bucle de control automático de voltaje-temperatura se hizo por el método proporcional-integral-derivativo (PID). El sistema permite obtener difractogramas secuenciales bien en forma isothermal automática o bien manualmente con rampa termal.

### **Resultados y discusión**

Al microscopio, la muestra de pizarra contiene, en orden de importancia, illita, micas fengíticas sodico-potásicas 2M<sub>1</sub>, algo de paragonita, clorita, cuarzo, feldespatos detríticos, ilmenita, rutilo, apatito, cloritoide y turmalina. Texturalmente, está compuesta de partículas de tamaño limo de cuarzo detrítico formando pequeños micropliegues, feldespatos, apilamientos mica-clorita, moscovita e ilmenita en una matriz lepidoblástica recristalizada de micas blancas, clorita y lentes de cuarzo. Todo ello mostrando una fuerte orientación preferencial. La turmalina, el rutilo y el apatito están dispersos en la matriz y frecuentemente también muestran orientación cristalográfica preferencial. La pizarra tiene solo escasos apilamientos o interestratificados de clorita-mica dispersos en una matriz de filosilicatos de grano muy fino altamente orientados, que definen los planos S<sub>1</sub>.

Los contactos intergranulares muestran relaciones de deformación. Los apilamientos están fuertemente deformados con relaciones axiales de 1:4 a 1:5. Tienen tamaños de hasta 60x250 µm, pero normalmente son de 20x100 µm. Los granos de cuarzo detrítico también están ampliamente dispersos, fuertemente deformados y, normalmente, tienen un tamaño de 10x30 µm. Los granos de feldespatos potásicos tienen tamaños similares

y solo se presentan ocasionalmente. El tamaño del cuarzo y feldespato más común es el de limo, mientras que los apilamientos de clorita-mica alcanzan tamaños de arena muy fina. También aparecen micro-porfiroblastos rectangulares de cloritoide orientados según el plano  $S_1$ , alcanzando tamaños de hasta  $150 \times 15 \mu\text{m}$ . Ocasionalmente, aparecen en secciones transversales con tamaños de hasta  $100 \times 25 \mu\text{m}$ ; en estos casos desarrollan contactos de presión. La fracción  $< 2 \mu\text{m}$  fue identificada por DRX y en orden de abundancia decreciente es mica sódico-potásica  $2M_1$ , clorita, paragonita, cuarzo, albita y rutilo. El cloritoide y el feldespato potásico no se detectan en esta fracción. El tamaño y la frecuencia de los apilamientos mica-clorita y los micro-porfiroblastos no orientados de cloritoide influyen sobre el espesor de las placas que se pueden obtener de esta pizarra. La muestra tiene un índice de Kubler de  $0,29 D^{02J}$ , pero este valor está exagerado por la presencia de mica sódico-potásica y una discreta cantidad de paragonita. El parámetro de celdilla  $b$  de las micas blancas, que es  $9,01 \text{ \AA}$ , apunta hacia unas facies metamórficas de baja presión.

Además de estos estudios previos de caracterización de fases mineralógicas, también por DRX (polvo cristalino), se hicieron ensayos de anisotropía de difracción y absorción de rayos X según las orientaciones espaciales de la pizarra (Figura 2). Evidentemente, el plano de apertura de la pizarrosidad ( $//X$ ), o plano  $X_1X_2$  de lineación de Chen, muestra los mayores picos (001) de la illita y clorita confirmando la orientación 001 generalizada de los filosilicatos. Este plano contiene la lineación geológica. El plano perpendicular a la pizarrosidad ( $\perp//X$ ), o  $X_1X_3$  slaty cleavage de Chen, muestra pequeños picos 001 de moscovita y clorita y por último el plano ( $\perp\perp X$ ) o plano  $X_2X_3$  de Chen no presenta los picos  $10,01 \text{ \AA}$  y  $14,11 \text{ \AA}$  de la illita y clorita. La máxima absorción de rayos X se produce en dirección perpendicular al plano ( $\perp//X$ ) o pizarrosidad (slaty cleavage).

Utilizando el sistema de DRX bajo excitación termofotónica simultánea (SOSXRD), se realizaron 32 secuencias automáticas de pizarra húmeda y seca (654 difractogramas en forma isoterma y rampa termal), sobre todo, en la región angular del pico a  $10 \text{ \AA}$  de la illita. Se usaron bloques alícuotas iguales (001) pulidos al SiC 400 ASTM. El pico de difracción de  $10 \text{ \AA}$  es una envolvente de tres componentes: a) pico de difracción basal de la illita, b) fase de Interestratificados illita-clorita y c) una tercera fase que denominaremos anómala por su aparición, tamaño, geometría y desarrollo térmico-temporal aleatorios (Figura 3). Los difractogramas en rampa termal con excitación termofotónica muestran desdoblamiento y desplazamiento ( $0,2$  de  $2\theta$ ) de pico a  $95^\circ\text{C}$ . Sin embargo, los análisis isotermos detallados de alícuotas de pizarra ( $80^\circ\text{C}$ ,  $85^\circ\text{C}$ ,  $90^\circ\text{C}$ ,  $95^\circ\text{C}$ ,  $100^\circ\text{C}$ ,  $105^\circ\text{C}$ ,  $110^\circ\text{C}$ ) tienen una evolución anómala presentando el mismo análisis isoterma a la misma temperatura (siempre con alícuotas frescas, iguales e igualmente pulidas) el desdoblamiento-desplazamiento a tiempos diferentes (10 minutos, 1 hora, 3 horas) o no presentándolo (Figura 4). La primera observación de estos resultados muestra que difractando alícuotas (001) de una misma muestra monobloque de pizarra se producen grandes anomalías del pico a  $10 \text{ \AA}$ , solo modificando la temperatura por debajo de  $100^\circ\text{C}$ .

Los análisis TG de la pizarra tanto la seca como la húmeda, mostraron unas pérdidas de un  $0,76\%$  en el intervalo  $20^\circ\text{C}$ - $100^\circ\text{C}$ . Estos resultados, igualan las aguas de absorción y adsorción de ambas muestras, quizás, debido a la misma baja porosidad. Sin embargo, si se considera el intervalo  $20^\circ\text{C}$ - $400^\circ\text{C}$ , la seca pierde  $1,38\%$  y la húmeda  $1,97\%$ . En el intervalo  $400^\circ\text{C}$ - $600^\circ\text{C}$ , la seca pierde  $1,23\%$  y la húmeda  $0,97\%$ , es decir, deshidroxila mejor, la pizarra seca. Una forma de entender estos datos podría ser considerando las interferencias álcalis (Na/K) - agua (OH, O,  $\text{H}_2\text{O}$ ) durante los procesos de deshidroxilación.

La figura 5 de termoluminiscencia (TL) de la pizarra, muestra una clásica distribución continua de trampas. Se representan curvas de TL natural (intensidad por mg en función de la temperatura en grados centígrados obtenidas a partir de muestras de pizarra seca sin irradiar con diferentes precalentamientos (desde  $250^\circ\text{C}$  hasta  $425^\circ\text{C}$  en intervalos de  $25^\circ\text{C}$  en  $25^\circ\text{C}$ ). En la estructura de las curvas destaca la presencia inicial de dos máximos, que a medida que sufren calentamientos progresivamente mayores se produce un desplazamiento del primer máximo ( $310^\circ\text{C}$ ) hacia zonas de alta temperatura. Mientras el pretratamiento térmico no alcanza  $340^\circ\text{C}$  el segundo máximo no se ve afectado, pero, pretratamientos térmicos más altos hacen que el comportamiento del máximo a  $370^\circ\text{C}$  sea similar al observado anteriormente en el primero. Este movimiento monotónico de los máximos se asocia a un progresivo vaciado de trampas llenas que se encuentran en niveles energéticos muy próximos. Es conocido como distribución continua de trampas. En consecuencia, los picos de termoluminiscencia no estarían definidos por el proceso típico de termoluminiscencia donde la temperatura del máximo depende de los parámetros de atrapamiento (i.e. profundidad de la trampa -E- y el factor de frecuencia -s-) que se define por una ecuación general del tipo:

$$\beta E / kT_m^2 = n^b s \exp(-E / kT_m)$$

(donde  $\beta$  es la velocidad de calentamiento,  $n$  es el número de portadores de carga,  $b$  es un valor determinado empíricamente conocido como orden de cinética,  $s$  depende de la frecuencia de vibración térmica y del coeficiente de transmisión y el último término del segundo miembro de la ecuación es un factor de entropía); sino que el proceso vendría dado por una distribución de tiempos de vida ( $\tau$ ) de los electrones en las trampas definido por (Martín et al., 1994):

$$\tau = (1/s) \exp(E/kT)$$

Por otra parte, en estructuras análogas de filosilicatos (caolinita), se ha observado un comportamiento muy similar de distribución continua de trampas, habiéndose asociado las emisiones fotónicas con procesos de deshidroxilación y cambios bruscos en las impedancias eléctricas (García-Guinea et al., 1999).

Con este precedente, estas curvas experimentales también podrían asociarse a deshidroxilaciones ya que la secuencia de las curvas de TL de pizarras precalentadas muestra dos temperaturas clave: a) alrededor de 475°C coincidiendo con la temperatura de deshidroxilación de la illita (Takeda & Morosin, 1975) y b) alrededor de 300°C mostrando muchas coincidencias con los centros de emisión de luminiscencia  $[\text{AlO}_4/\text{alcali}]^+$  y  $[\text{AlO}_4]^\ominus$  observados en otros aluminosilicatos con álcalis (feldespatos) (Martini et al., 1995; García-Guinea et al., 1996; García-Guinea et al., 1999). Estos centros de emisión, se forman-destruyen por procesos de autodifusión iónica de álcalis (inducida termalmente) a lo largo de las interfases cristalográficas. Al analizar los fenómenos fototermales en la pizarra, conviene tener en cuenta que: a) calentando la illita, hacia los 475°C, expande doble según  $c^*$  que según los otros ejes, b) los planos 001 marcan las rutas de deshidroxilación y salidas de agua, c) la deshidroxilación de la illita debe cumplir el principio de compensación valencia electrostática de Pauling, d) por razones de cinética de interacciones átomo-átomo, la deshidroxilación debe ser temporal respecto al incremento de la temperatura, perdiéndose unos hidroxilos antes que otros, e) la curva TG indica que la deshidroxilación ocurre durante un amplio intervalo termal, f) en la termo-deshidroxilación de la illita también hay que incluir el movimiento de iones de potasio, g) el fenómeno Ostwald ripening está comprobado por TEM y DRX-BWA en puntas de apilamientos de illita (Eberl & Srodon, 1988), h) la moscovita se degrada a illita a temperatura ambiente en medios acuosos, i) la pizarra es un sistema complejo y altamente reactivo por el pequeño tamaño de sus partículas, elevada superficie de interfases próximas, presencia de agua y álcalis.

Añadiendo estos experimentos TL, TG-ATD y SOSXRD al conocimiento existente sobre deshidrataciones-deshidroxilaciones de pizarras e illitas dan ciertas pistas sobre la fisibilidad de la pizarra en relación con su contenido en agua. La distribución continua de trampas de termoluminiscencia con temperaturas críticas alrededor de los 300°C podría explicarse por formación-destrucción de centros  $[\text{AlO}_4/\text{alcali}]^+$  y  $[\text{AlO}_4]^\ominus$  siguiendo las teorías de Martini. La evolución convergente de las curvas de TL de precalentados progresivos hacia los 475°C coincide con los máximos térmicos de deshidroxilación que puede ser compatible con fenómenos Ostwald ripening de disolución-cristalización de illita, fundamentalmente en las interfases cristalográficas y mineralógicas de la pizarrosidad. Los espectaculares y aleatorios cambios de geometría bajo acción del SOSXRD hacia los 95°C, muestran grandes heterogeneidades, muy posiblemente debido a que las diferencias espaciales de las interfases condicionan diferentes hinchamientos y coalescencias de granos. Evidentemente, esto supone la imposibilidad de medir índices geológicos de Kubler en bloques orientados de metapelitas.

## 6. Conclusiones

Los factores de calidad del producto comercial conocido como placas de pizarra para cubiertas son principalmente de índole geológico, aunque unos pocos se deben al procesado y, sobre todo, a la selección por calidades del producto. El conocimiento de los factores geológicos y su seguimiento durante las labores de extracción y de procesado es fundamental para mejorar el rendimiento del proceso global, desde la extracción hasta la comercialización.

Uno de los parámetros más importantes, la oxidabilidad de los sulfuros de hierro presentes en casi todas las pizarras para cubiertas, ha sido estudiado. Se han identificado las especies minerales presentes, siendo las más frecuentes la pirita y la pirrotina. Se ha cuantificado su abundancia, que oscila entre el 0,18% y el 0,69% en peso en las muestras estudiadas. También se han determinado las condiciones pésimas para que se produzca la oxidación de los sulfuros, que son la existencia de un medio ácido (pH entre 2 y 4) y de microorganismos sulforreductores.

Para ello ha sido necesario determinar y probar las técnicas analíticas más adecuadas, rápidas y baratas, que han resultado ser la microsonda electrónica sobre sulfuros en la pizarra y la difracción de rayos X después de concentración magnética en el aparato de Franz.

Como ensayo cualitativo para determinar de forma rápida la oxidabilidad de las placas de pizarra, se ha probado con éxito la inmersión en una solución de  $H_2O_2$ , que ha resultado ser mucho más determinante que el ensayo actualmente utilizado de choque térmico.

Los resultados de los experimentos sobre deshidrataciones y deshidroxilaciones han proporcionado algunos datos sobre varias propiedades físicas sorprendentes de la pizarra de techar. La pizarra, que es una roca negra o muy oscura que, en España, en verano y al sol, podría alcanzar en algunos momentos los 70°C. Por este motivo, el propio secado solar puede suponer un proceso hidrotermal a pequeña escala y temperatura moderada, con fenómenos *Ostwald-ripening* en los planos de pizarrosidad implicando disoluciones-re cristalizaciones con sellado de porosidad y soldado de muchas posibles interfases, lo que dificultaría el exfoliado industrial de pizarra una vez esta ha perdido el agua de cantera.

## 7. Bibliografía

AENOR Norma UNE-EN 12326-1. Próxima publicación.

AENOR Norma UNE-EN 12326-2. Septiembre 2000.

Baronnet, A. Ostwald ripening in solution . The case of calcite and mica. *Estudios Geol.* 38, 185-198 (1982).

Barros, J.C. Métodos y tecnología de arranque, carga y transporte de pizarra. *Canteras y Explotaciones*, 325: 82-89. ISSN 0008-5677. 1994

Barros, J.C. Nuevos datos geológicos y cartográficos sobre el flanco Sur del Sinclinal de Truchas. Vol. 14, pp. 93-116. Cuadernos Laboratorio Xeolóxico Laxe, A Coruña. 1989.

Barros, J.C; Castaño, M; Hacar, M. Lombardero, M. Olmo, A.. Metodología de investigación de los yacimientos de pizarras para cubiertas. *Cuad. Lab. Geol. Laxe*, 10: 429-444. 1985.

Blanco, M; Taboada, J; Martínez-Alegría. Incidencia de las características mineralógicas y texturales en algunas propiedades de las pizarras de techar. *Cuad. Lab. Geol. Laxe*, 14: 247-254. ISSN 0123-4497. 1988.

Bøtter-Jensen, L. y Duller, G.A.T. A new system for measuring OSL from quartz samples. *Nucl. Tracks & Radiat. Meas.* 20, 549-553 (1992).

Chen, R. Anisotropy of X Ray Absorption in a Slate: Effects on the Fabric and March Strain Determination. *Jour. Geophys. Res.* 96(B4), 6099-6105, (1991).

Corrales, I., Rosell, J., Sanchez de la Torre, L., Vera, J., Vilas, L. *Estratigrafía* (1977) Editorial Rueda, Madrid. ISBN 72-07-004-2. 718 pags.

Drits, V.A., Eberl, D.D., Srodon, J. XRD measurement of mean thickness, thickness distribution and strain for illite-smectite crystallites by Bertaut-Warren-Averbach technique. *Clays and Clay Miner.* 46(1), 38-50 (1998).

Eberl, D.D., Srodon, J. Ostwald ripening and interparticle-diffraction effects for illite crystals. *American Miner.* 73, 1335-1345 (1988).

Frey, M. Very low-grade metamorphism of clastic sedimentary rocks. In: *Low Temperature Metamorphism.* (ed. Frey, M.) pp.9-58. Blackie, Glasgow. (1987).

García Guinea, J. Lombardero, M., Roberts, B., Taboada, J. Peto, A. (1998) Mineralogía y microestructura de la pizarra de techar: comportamiento termoóptico y fisibilidad. *Materiales de Construcción* 48 (251), 37-48 (1998).

García Guinea, J. Lombardero, M., Roberts, B., Taboada, J. Spanish roofing slate deposits. *Trans. Instrn. Min. Metall. (Sect. B: Appl. Earth. Sci.)*, 106, 205-214 (1997).

García Guinea, J., Correcher, V., Valle-fuentes, F.J. Thermoluminescence of Kaolinite. *Radiat. Prot. Dosim.* 84(1-4) 507-510, (1999).

García Guinea, J; Lombardero, M; Roberts, B; Taboada, J. Spanish Roofing Slate Deposits. *Transact. Inst. Min. Metallur; Section B. IMM. V. 106:* 205-214. ISSN 07371-7453. 1997.

García-Guinea J, García-Guinea, J. P.D.Townsend, L.Sánchez-Muñoz, J.M. Rojo. Ultraviolet-blue ionic luminescence of alkali feldspars from bulk and interfaces. *Phys. Chem. Miner.* 26 658-667, (1999)

García-Guinea J, Rendell HM, Sánchez-Muñoz L. Luminescence spectra of alkali feldspars: some relationships between structural features and luminescence emission *Radiat Protect Dosim* 66, 395-398, (1996).

García-Guinea, J; Cardenas, V; Correcher, V; Delgado, A; Lombardero, M; Barros J. C. Dehydroxylation and Ostwald ripening effects in roofing slates. *Cerám. Vidrio*, 39-3 ISSN 0366-3175-BSCVB9. 2000

García-Guinea, J; Lombardero, M; Roberts, B; Peto, A. Mineralogy and microstructure of roofing slate: Thermo-optical behaviour and fissility. *Materiales de Construcción*, v.48, n. 251, ISSN 0465-2746. Instituto Eduardo Torroja. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid. 1998

Guggenheim, S., Chang, Y.H, Koster, A.F., Groos, V. Muscovite dehydroxylation: High temperature studies. *American Miner* 72, 537-550 (1987).

IGME, 1984. Estudio geológico-minero de los niveles de pizarras para cubiertas en el Sinclinal de Truchas (Orense-León). Informe inédito, fondo documental del IGME, Madrid.

IGME, 1990. Investigación de pizarras en la región estructural del Sinclinal de Truchas (León). Informe inédito, fondo documental del IGME, Madrid.

IGME, 1995. Ordenación minero-ambiental del yacimiento de pizarras ornamentales de la Cabrera (León). Informe inédito, fondo documental del IGME, Madrid.

Jiang, W.T., Peacor, D.R., Arkai, P., Toth, M., Kim, J.W. Tem and XRD determination of crystallite size and lattice strain as a function of illite crystallinity in pelitic rocks. *J. Metam. Geol.* 15, 267-281 (1997).

Kodama, H. Crystal distortion of sericite. *Clay Science* 2, 121-131 (1965).

Kübler, B. La cristallinité de l'illite et les zones tout à fait supérieures du métamorphisme. In: *Etages tectoniques*, pp.105-121. Colloque de Neuchatel 1966. A La Bacounière, Neuchâtel, Suisse. (1967).

Lombardero, M. Las pizarras ornamentales. *Roc-Maquina*, 1988 (2), ISSN 0214-0217

Lombardero, M. Caracterización de las pizarras para cubiertas mediante técnicas petrográficas. *Canteras y Explotaciones*, 325: 75-81. ISSN 0008-5677. 1994.

Lombardero, M, Garcia-Guinea, J, Cardenes, V. The Geology of Roofing Slate. In: *Industrial Minerals and Extractive Industry Geology*, Scot and Bristol Editors. (2002) The Geological Society Publishing House. Bath. ISBN 1-86239-099-1.

Lombardero, M; Quereda, J.M. La Piedra Natural para la construcción. In García-Guinea, J; Martínez-Frías, J. (edit.) *Recursos minerales de España*. CSIC, Servicio de Publicaciones, Col. Textos Universitarios, nº. 15, pp. 1 115-1 150. ISBN 84-00-07263-4. 1992

Lombardero, M; Regueiro, M. Spanish natural stone: Cladding the World". *Industrial Minerals*, 300: 81-97. *Metal Bulletin plc*. ISSN 00-19 8544. 1992

Lombardero, M; Toyos, J.M; Prospección y valoración de yacimientos de pizarras para cubiertas. *Ingeopres*, 29: 19-26. 1995

Marcos, A. Sobre la presencia de un flysch del Ordovícico Superior en el occidente de Asturias (NW de España). *Brev. Geol. Astur.*, año XIV, nº 2, pp 13-28. 1970.

Martini M, Paleari A, Spinolo G, Vedda A. Role of [AlO<sub>4</sub>]<sup>o</sup> centers in the 380 nm thermoluminescence of quartz. *Phys Rev B*, 52,138-142, (1995).

Martini, M., Spinolo, G., Vedda, A. y Arena, C. Phosphorescence and thermally stimulated luminescence of amorphous SiO<sub>2</sub>. *Sol. Stat. Comm.* 91( Eberl & Srodon, 1988) 751-756 (1994).

Norma UNE Española UNE-EN-12326-2, Septiembre 2000. Depósito legal M36389:2000.

Perez-Estaún, A. Estratigrafía y estructura de la rama sur de la Zona Asturoccidental-Leonesa. Tesis doctoral, Oviedo. 1976.

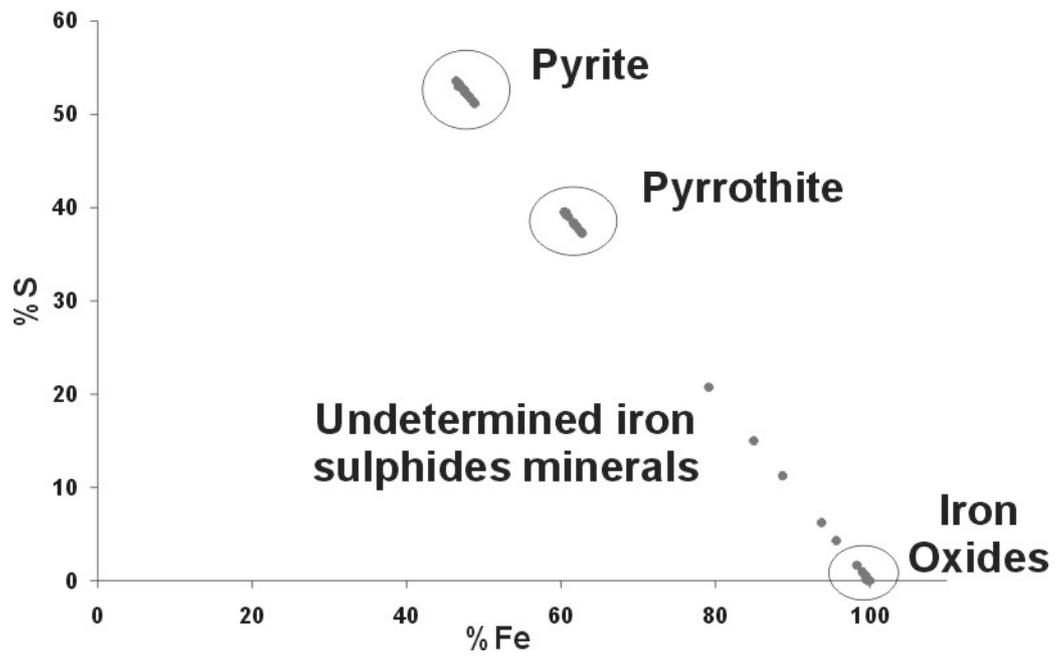
Ramsay , J. Plegamiento y fracturación de rocas. Ed. H. Blume, ISBN 84-7214-100-4, Madrid 1977

Ruíz-García, C. Aplicaciones del microscopio en relación con la calidad de las pizarras de techar. Bol. Geol. Miner. 88-I: 72-77 . 1977.

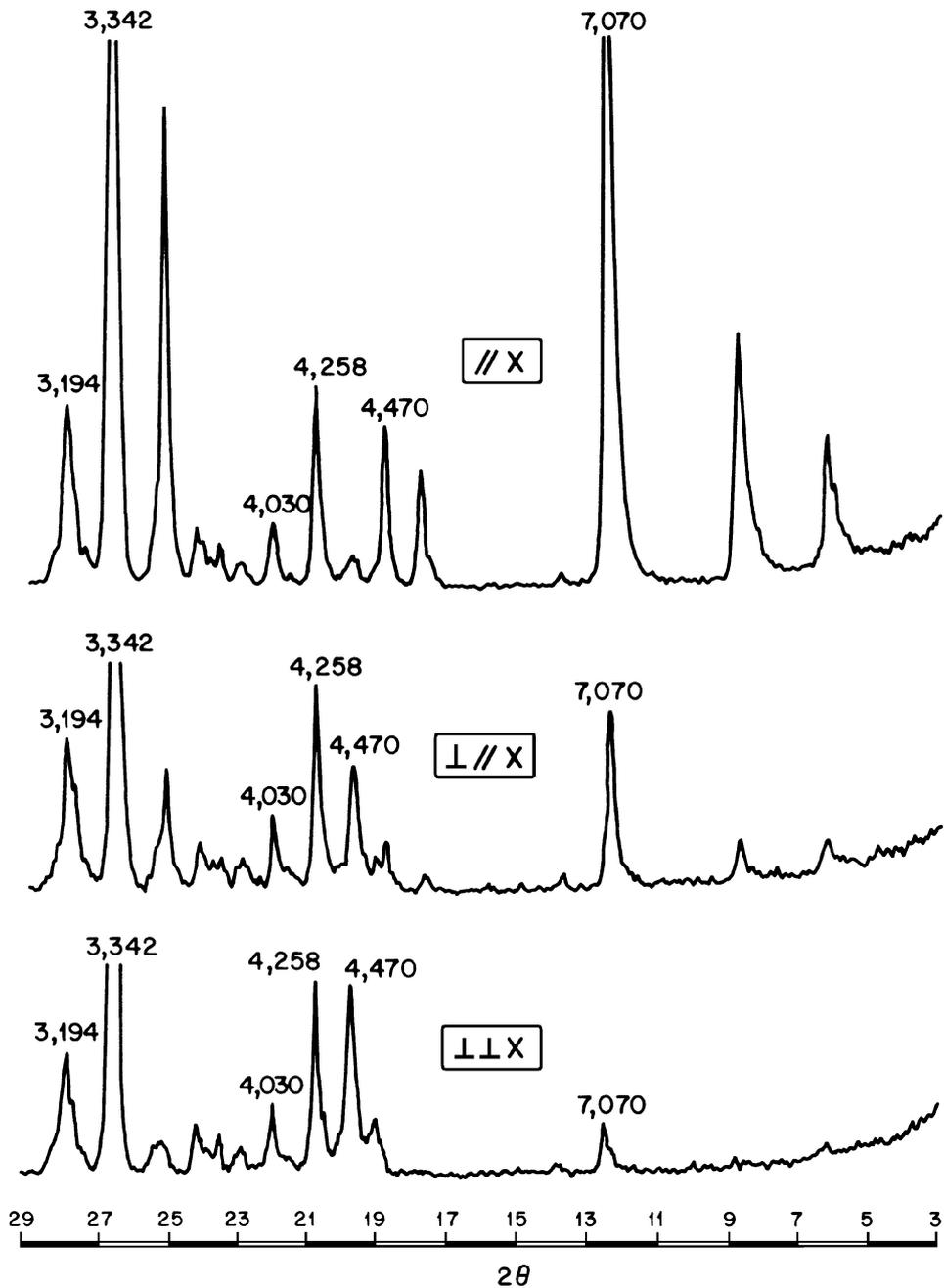
Takeda, H., Morosin, B. Comparison of observed and predicted structural parameters of mica at high temperatures. Acta Crystall. B31, 2444-2452 (1975).

Toyos, J.M; Taboada, J; Lombardero, M; Romero Escudero, J.A. Estudio de las discontinuidades de los macizos rocosos su aplicación para la prospección de yacimientos de roca ornamental. Bol. Geol. Miner. V. 105-1:110-118. 1994

Van-Der-Pluijm, B.A., Nei-Che, H., Merriman, R.J. Contradictions of slate formation resolved?. Nature, 392, 348, (1998).

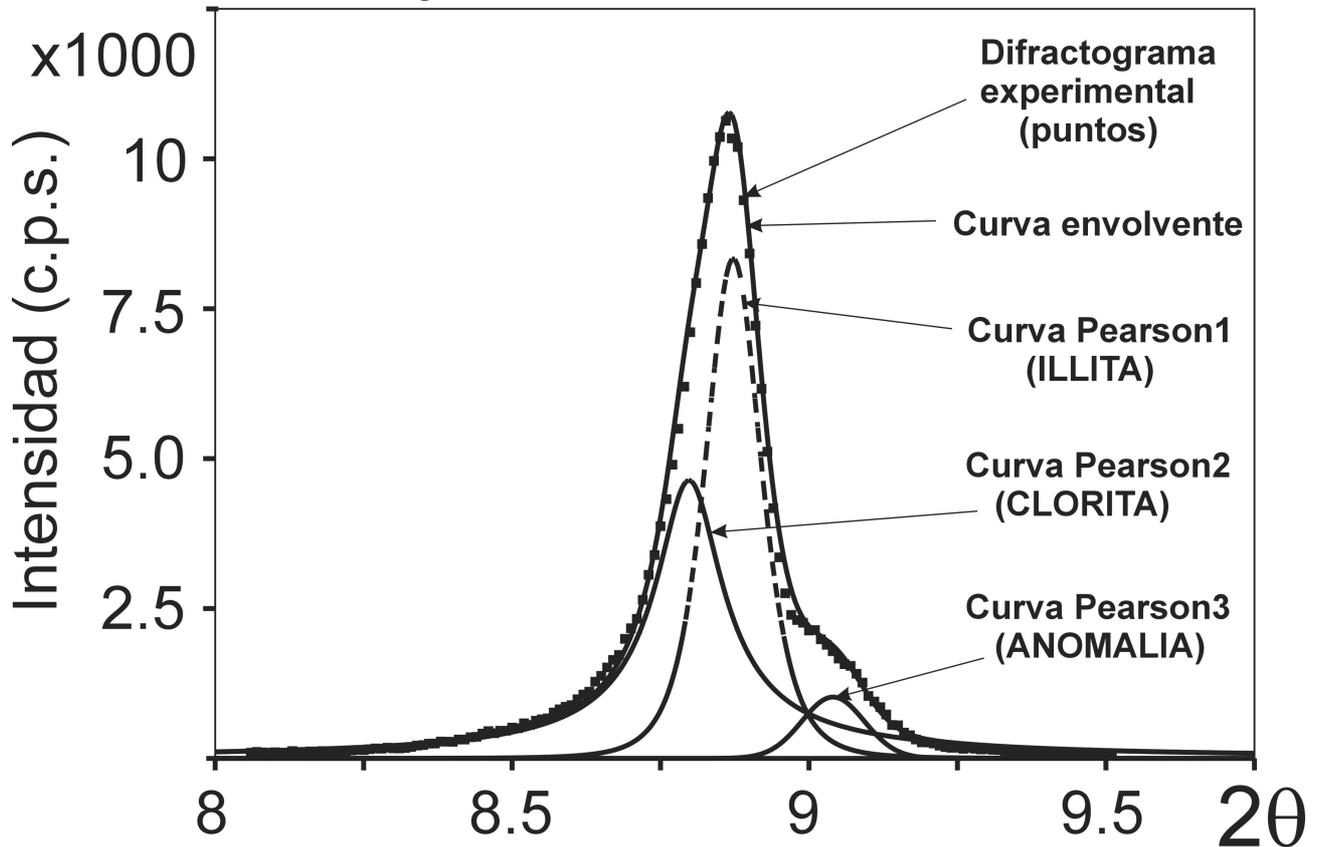


**FIGURA 1.-** Representación de las especies minerales presentes en la pizarra para cubiertas según su contenido en S y Fe.

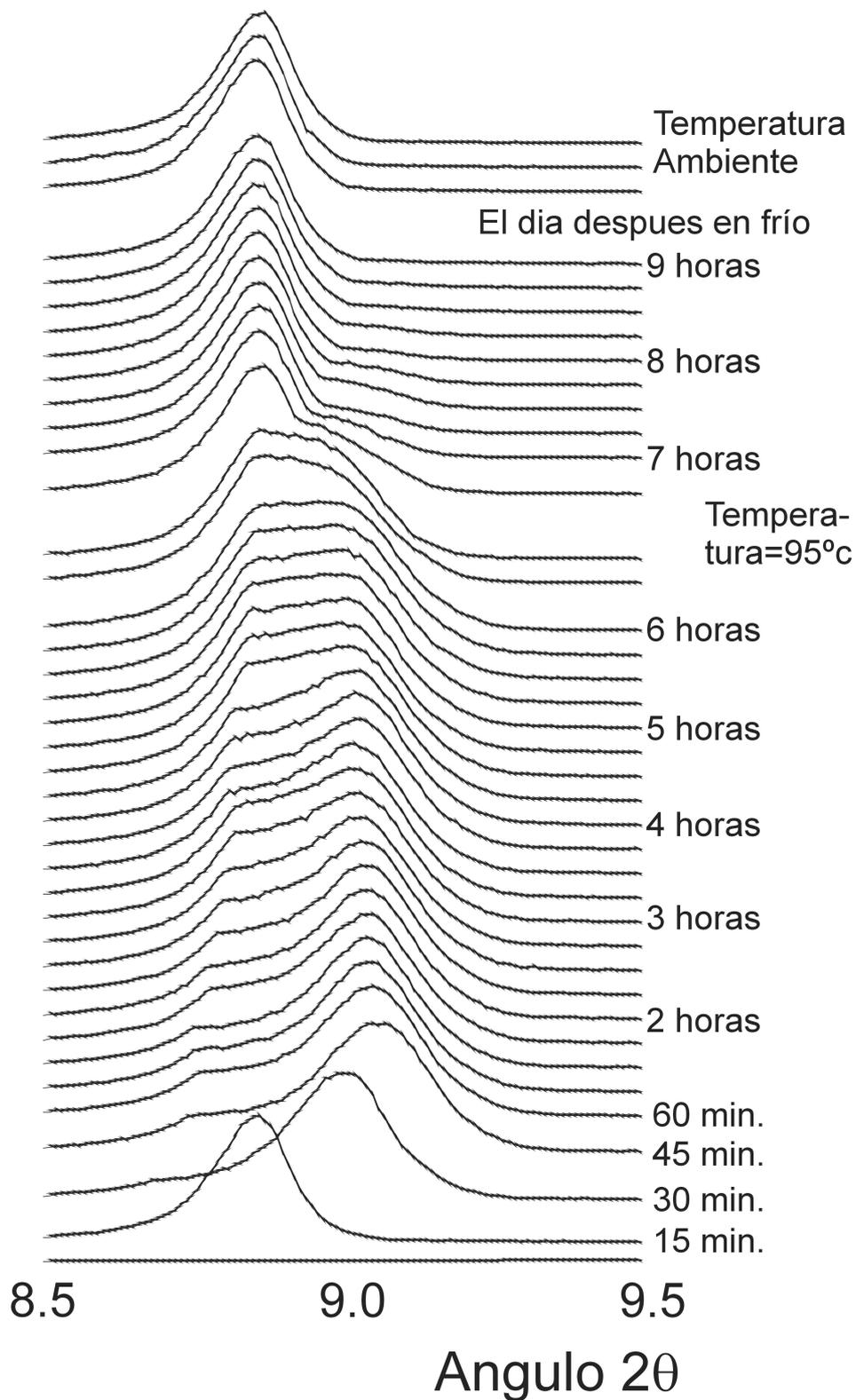


**FIGURA 2.-** Difractogramas de un bloque de pizarra de techo orientado según sus tres orientaciones principales: ARRIBA: Plano de apertura de la pizarrosidad ( $//X$ ) mostrando mayores picos (001) de la illita y clorita (10,01Å y 14,11Å). MEDIO: Plano perpendicular a la pizarrosidad ( $\perp//X$ ) mostrando pequeños picos 001 de moscovita y clorita y ABAJO: Plano ( $\perp\perp X$ ) no presentando los picos 10,01Å y 14,11Å de illita y clorita.

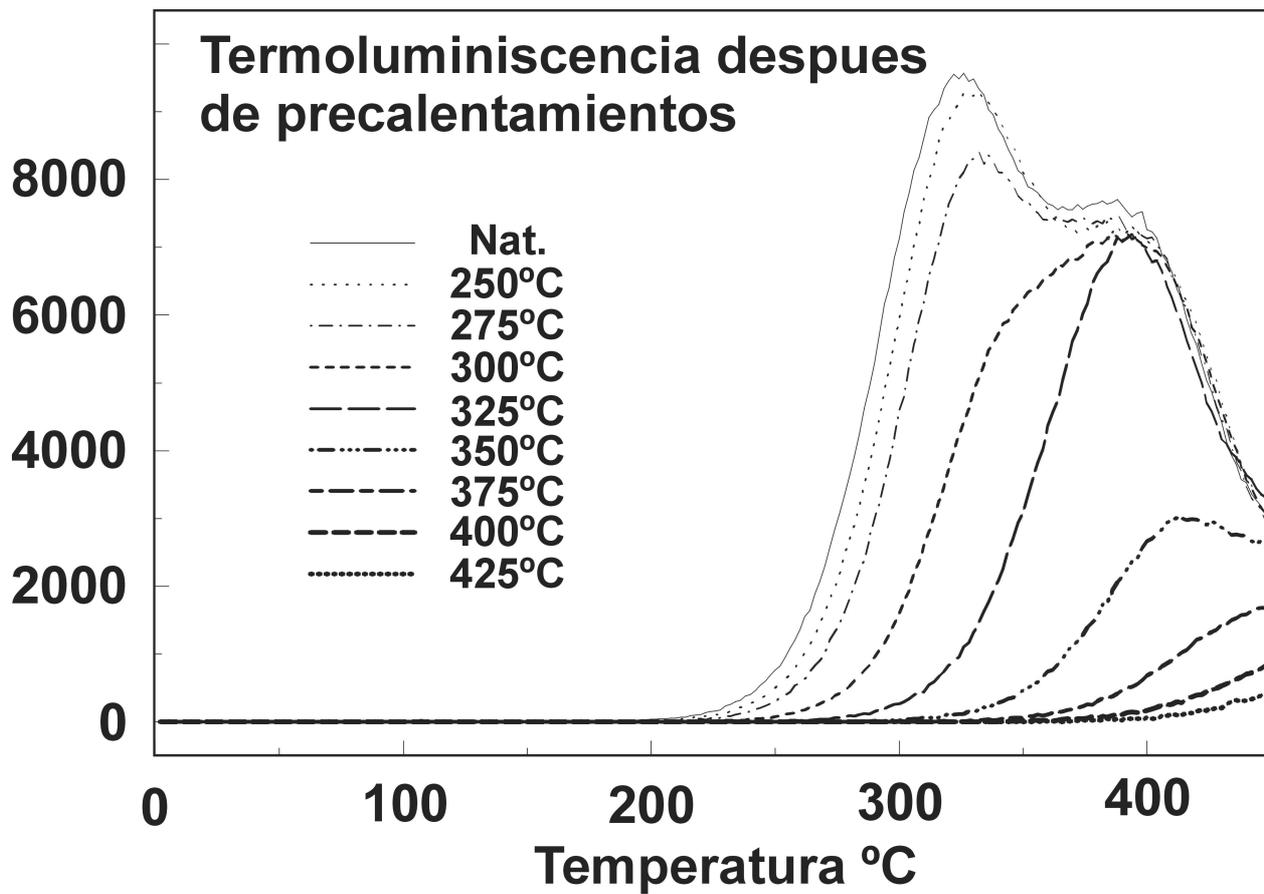
Pearsn1 (4638.85, 8.79797, 0.149878, 0.71916)  
 Pearsn2 (8340.21, 8.87242, 0.110487, 2.45087)  
 Pearsn3 (1023.86, 9.04055, 0.12365, 100)  
 No Background  $\chi^2=2918087.3$   $r^2=0.99704085$



**FIGURA 3.-** Deconvolución con función Pearson utilizando el programa Peakfit.  
 La curva envolvente del pico de difracción de 10Å contiene tres curvas: IZQUIERDA: Clorita, MEDIO: Illita, IZQUIERDA: Anomalía de hinchamiento y coalescencia de granos producida por solarización artificial (Sistema SOSXRD).



**FIGURA 4.-** Análisis isotermales (95°C) de DRX bajo irradiación termofotónica y control térmico (SOSXRD) de un monobloque basal de pizarra seca. Nótese la gran deformación del pico 10Å illita-clorita y la diferencia de tiempos de desarrollo. Además, su presencia en otras alícuotas es aleatorio, a veces, no aparece.



**FIGURA 5.-** Termoluminiscencia. Distribución continua de trampas de curvas de alícuotas con diferentes temperaturas de precalentamiento. Temperatura 310°C: centros de emisión de luminiscencia  $[AlO_4/alcali]^+$  y  $[AlO_4]^-$ . Temperatura 475°C: Deshidroxilación de la illita.