

Caracterización de pizarras comerciales del NO de España a partir de DRX, microscopía electrónica (EMPA, SEM, TEM) y FRX

XRD, electron microscopy (EMPA, SEM, TEM) and XRF characterization of roofing slates from NW Spain

GÓMEZ-FERNÁNDEZ, F.¹, WARD, C. R. ² AND BAULUZ, B.³

(1) Área de Prospección e Investigación Minera, Universidad de León. C/ Jesús Rubio 2, 24004 León, España.

(2) School of Biological, Earth and Environmental Sciences, University of New South Wales, Sydney, NSW, 2052, Australia.

(3) Departamento de Ciencias de la Tierra, Universidad de Zaragoza. C/ Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, España.

Recibido: 1/12/2008

Revisado: 20/2/2009

Aceptado: 20/3/2009

Abstract

The aim of this paper is to characterize thoroughly the mineralogy and petrography of a set of ten different types of commercial roofing slates from the NW of Spain. Representative samples of each type have been studied by transmitted and reflected-light optical microscopy, scanning and transmission electron microscopy, electron microprobe, X-ray fluorescence and X-ray diffraction techniques. Quantitative analyses of the main mineral percentages in each slate sample were made from XRD data using the SiroquantTM interpretation software system, based on Rietveld principles. The microscopic textures of the slates vary depending on the samples, and lepidoblastic to porphyroblastic textures have been described. Some slates with bands of sand layers display grano-lepidoblastic textures. White mica, quartz, chlorite and feldspar (albite) are the main minerals. The white micas and the chlorites have similar compositions in all the analyzed samples. Electron microprobe analyses indicate that the micas are K-rich dioctahedral varieties, having a composition

close to muscovite with a phengitic component. They show the following average formula: $(\text{Na}_{0.16} \text{K}_{1.39} \text{Ca}_{0.01}) (\text{Al}_{3.83} \text{Ti}_{0.03} \text{Fe}_{0.15} \text{Mg}_{0.14}) (\text{Si}_{6.22} \text{Al}_{1.78}) \text{O}_{20} (\text{OH})_4$. The chlorites are magnesian chamosites with an average formula of $(\text{Na}_{0.02} \text{K}_{0.04} \text{Ca}_{0.01} \text{Al}_{3.24} \text{Ti}_{0.01} \text{Fe}_{5.13} \text{Mn}_{0.03} \text{Mg}_{3.28}) (\text{Si}_{5.23} \text{Al}_{2.77}) \text{O}_{20} (\text{OH})_{16}$. Accessory minerals are ilmenite, rutile, sulphides, carbonates, graphite, monazite, apatite, zircon and tourmaline. Two different associations of sulphide minerals are distinguished: 1) Type I with pyrite, pyrrhotite, pentlandite, cobaltite, chalcopyrite, sphalerite, galena, ullmannite and gersdorffite occurring as pre-kinematic porphydic aggregates; b) Type II mainly with post-kinematic pyrite and sporadic chalcopyrite and galena. The main carbonate mineral is ankerite $(\text{Mg}_{0.26} \text{Ca}_{0.49} \text{Mn}_{0.05} \text{Fe}_{0.19}) \text{CO}_3$ with minor calcite and siderite also present.

Key words: Rietveld method, Truchas Syncline, electron microscopy, electron microprobe.

INTRODUCCIÓN

La pizarra es una roca metamórfica de bajo grado, caracterizada por la orientación preferente de sus minerales, lo que da lugar a una esquistosidad penetrativa, denominada *slaty cleavage*. Desde hace tiempo, en diferentes yacimientos y con distintos propósitos, se vienen realizando estudios mineralógicos en pizarras (basados en microscopía óptica y electrónica), así como análisis geoquímicos, difracción de rayos X (DRX), absorción infrarroja y otras técnicas, para investigar variaciones en el marco geológico, gradiente metamórfico, alteración hidrotermal y otros procesos geológicos (ej. JIANG y LIN, 2000; ABAD et al., 2001; MERRIMAN, 2002). Recientemente una nueva técnica de DRX, basada en los métodos desarrollados por RIETVELD (1969), ha sido desarrollada para la cuantificación mineralógica de una serie de muestras de pizarra (WARD y GÓMEZ-FERNÁNDEZ, 2003).

Pizarras con una esquistosidad planar continua (BASTIDA, 1981) y propiedades mecánicas apropiadas (BLANCO et al., 1989; FERNÁNDEZ-CALIANI y GALÁN, 1991; GARCÍA-GUINEA et al., 1998) han sido usadas durante años en techados y revestimientos. Estas pizarras para cubiertas son rocas de grano muy fino, con una alta fisibilidad, condicionada por la microtextura de la roca (BARROS et al., 1985); LOMBARDERO, 1988; GÓMEZ-FERNÁNDEZ et al., *in press*).

España es primer productor mundial de pizarras para cubiertas, con 114 plantas y

más de 6.100 empleados. La producción de pizarra se ha venido incrementando progresivamente desde los años cincuenta del siglo pasado hasta alcanzar las 847.000 toneladas de pizarra manufacturada/año (FEDERACIÓN ESPAÑOLA DE LA PIEDRA NATURAL, 2006), lo que supone una facturación aproximada de 400 M€/año.

MARCO GEOLÓGICO

El sector del Macizo Ibérico que aflora en el NO de la Península Ibérica ha sido dividido en las zonas siguientes (LOTZE, 1945; JULIVERT, 1971; FARIAS, et al., 1985; SUÁREZ et al., 1990; PÉREZ-ESTAÚN et al., 2004; Figura 1): Cantábrica, Asturoccidental-leonesa (ZAOL), Centroeibérica (ZCI) y Galicia-Tras Os Montes. Asimismo, dentro de dichas zonas se han diferenciado dominios, con características tectonoestratigráficas diferenciadas. Gran parte de los yacimientos de pizarras para cubiertas se concentran en la ZCI, concentrándose especialmente en el Dominio del Sinclinal de Truchas (distritos de Valdeorras y La Cabrera). También se encuentran numerosas canteras en la ZAOL (Dominios de Navia-Alto Sil y Mondoñedo). La mayor parte de las pizarras explotadas en el NO de España y todas las muestreadas en este trabajo son de edad ordovícica (Tabla 1), procediendo estas de las Formaciones Luarca, Casaio, Rozadais y Losadilla (MARCOS, 1973; PÉREZ ESTAÚN, et al., 1990; BARROS, 1989).

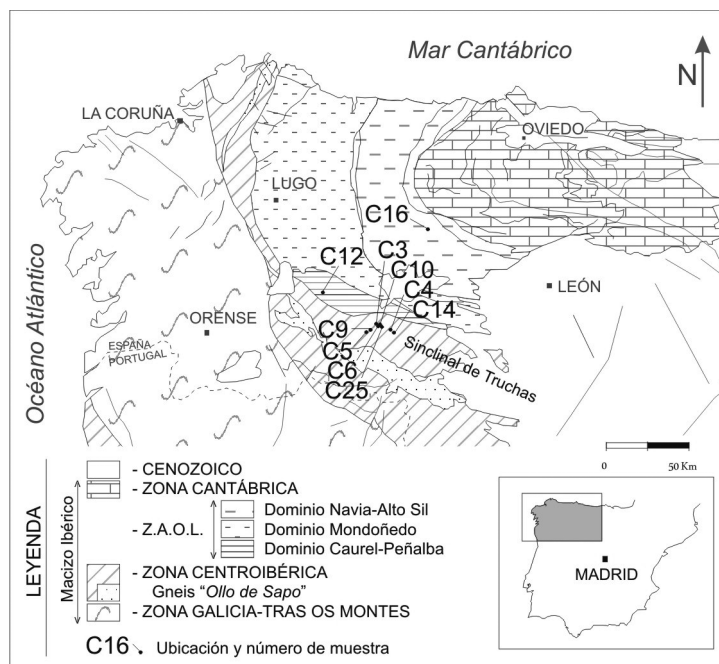


Figura 1: Ubicación de muestras y mapa geológico esquemático del NO de la Península Ibérica. Abreviaturas: Z.A.O.L. = Zona Asturoccidental-Leonesa.

Muestra	Ubicación Geológica			Edad
	Zona	Dominio	Formación	
C3	ZCI	ST	Rozadais	OS
C4	ZCI	ST	Rozadais	OS
C5	ZCI	ST	Losadilla	OS
C6	ZCI	ST	Rozadais	OS
C9	ZCI	ST	Casaio	OS
C10	ZCI	ST	Rozadais	OS
C12	ZAOL	DCP	Luarca	OM
C14	ZCI	ST	Losadilla	OS
C16	ZAOL	DNAS	Luarca	OI-OS
C25	ZCI	ST	Rozadais	OS

Abreviaturas. ZCI = Zona Centroibérica. ZAOL = Zona Asturoccidental-leonesa. ST = Sinclinal de Truchas. DCP = Dominio de Caurel-Peñalba. DNAS = Dominio de Navia-Alto Sil. OI = Ordovícico Inferior. OM = Ordovícico Medio. OS = Ordovícico Superior.

Tabla 1: Localización de las muestras estudiadas.

METODOLOGÍA

Se realizó un muestreo representativo de diez yacimientos de pizarras comerciales en los dominios del Sinclinal de Truchas (ZCI) y Caurel-Peñalba y Navia-Alto Sil (ZAOL) (Figura 1; Tabla 1). A partir de las muestras recogidas se realizaron láminas delgadas y láminas delgadas-pulidas para caracterización petrográfica mediante microscopía óptica (luz transmitida y reflejada) y microscopía electrónica de barrido (SEM). El estudio de SEM fue realizado con un microscopio JEOL JSM-6100 dotado con detector D6679 de Oxford Instruments, que permitió el análisis semicuantitativo de los minerales carbonatados.

Cuatro de las muestras (C12, C9, C10 y C5, procedentes de las Formaciones Luarca, Casaio, Rozadais y Losadilla, respectivamente) fueron estudiadas con mayor detalle mediante técnicas de microsonda electrónica (EMPA) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los análisis mediante microsonda electrónica fueron llevados a cabo sobre láminas delgado-pulidas, utilizando una microsonda electrónica JEOL Superprobe JXA-8900M WDS. Las condiciones de medida fueron las siguientes: 15 kV, 20 nA, diámetros de haz entre 1 y 5 μm y un intervalo de conteo de 10 s. Los patrones utilizados para la determinación de los elementos respectivos (mostrados entre paréntesis a continuación de cada uno de los patrones) fueron: Sillimanita (Al), albita-O (Na, Si), almandino (Fe,Mn), kaersutita (Ca, Ti, Mg), microclina (K), apatito.15 (F, Cl) y aleación Hr-160 (Ni, Cr). Los datos de TEM fueron obtenidos usando un JEOL-2000F XII con un detector EDS de Oxford Instruments. El TEM operó a 200 kV. Los datos EDS fueron procesados mediante el software INCA, con

objeto de transformar los ratios de intensidad en concentraciones. Los factores K fueron obtenidos mediante análisis de patrones de albita, sodalita, biotita, moscovita, wollastonita y benitoite (CLIFF y LORIMER, 1975). Los resultados analíticos muestran un margen de error de ~5-7%. Estos análisis químicos fueron realizados sobre partículas muy finas (<0.1 μm) depositadas sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono.

Porciones representativas de cada muestra de pizarra fueron molidas hasta polvo fino usando un molino de anillos TEMA. Porciones representativas de cada muestra de polvo fueron secadas en horno, y después calentadas a 1050°C previamente a la preparación de pastillas de borosilicato fundido para los análisis de FRX (NORRISH y CHAPPELL, 1977). La pérdida de masa asociada al calentamiento hasta 1050°C (pérdida por calcinación) del material previamente secado en horno fue determinada también en cada caso. Los discos de borosilicato fueron analizados en un espectrómetro de fluorescencia de rayos X Philips PW2400, para determinar los porcentajes de los elementos mayores presentes.

Otras porciones representativas de cada muestra pulverulenta fueron sujeto de difracción de rayos X, usando un difractómetro Philips X'pert, con una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$, una rendija de divergencia de 1°, una rendija de recepción de 0,1mm y un monocromador de grafito. El tamaño de paso fue 0,04° 2 θ y una tasa de barrido de 2 s por paso, dando una velocidad de barrido de aproximadamente 1° 2 θ por minuto. Posteriormente fueron realizados análisis cuantitativos de los minerales presentes en cada muestra de pizarra mediante Siroquant™, software comercial (TAYLOR, 1991) basado en la técnica de análisis de RIETVELD

(1969). Este método aportó datos de las proporciones minerales relativas en cada una de las muestras de pizarra bajo consideración (WARD y GÓMEZ-FERNÁNDEZ, 2003).

El contenido en sulfuros de cada muestra se ha estimado mediante cálculo de superficies sobre microfotografías de láminas delgadas-pulidas, utilizando Autocad 2000. Para convertir las superficies ocupadas por los sulfuros en porcentajes en peso respecto del total de la muestra, se asumió como densidad total de las muestras $2,75 \text{ g/cm}^3$ y como densidades del conjunto de los sulfuros las siguientes: a) $5,01 \text{ g/cm}^3$ para las muestras en las que el sulfuro dominante es pirita y b) $4,61 \text{ g/cm}^3$ cuando el sulfuro dominante en la muestra es pirrotina.

El contenido en carbonato fue determinado por calcimetría siguiendo la norma UNE-EN 12326-2:2000.

PETROGRAFÍA

Las muestras estudiadas, a pesar de que proceden de cuatro formaciones diferentes (Tabla 1) y de distintos sectores y zonas del Macizo Ibérico (Figura 1), presentan fuertes similitudes mineralógicas, especialmente a

los minerales esenciales que las forman: miccas blancas, cuarzo, clorita y feldespato. Los minerales accesorios varían en las distintas muestras, habiéndose reconocido los siguientes: ilmenita, rutilo, sulfuros (pirita, pirrotina, calcopirita, pentlandita, cobaltina, esfalerita, gersdorffita, galena y ullmannita), carbonatos (ankerita, siderita, calcita), grafito, monacita, apatito, circón y turmalina.

La textura a escala microscópica varía en las distintas variedades desde lepidoblástica a porfidoblástica (BARD, 1989) y solamente en algunas muestras, con bandeados de areniscas, se pueden diferenciar dominios con textura grano-lepidoblástica.

Las muestras estudiadas presentan abundantes elementos porfidicos de mineralogía diversa, fundamentalmente granos de cuarzo y feldespato, *stacks* de clorita-mica blanca (VOLL, 1960; Figura 2A), carbonatos y elementos porfiroideos ricos en sulfuros. Algunas pizarras pueden mostrar además monacita, ilmenita y algunos granos de turmalina que destacan sobre el tamaño de la matriz. La descripción de los elementos porfidicos formados total o parcialmente por sulfuros se ofrece en el apartado siguiente.

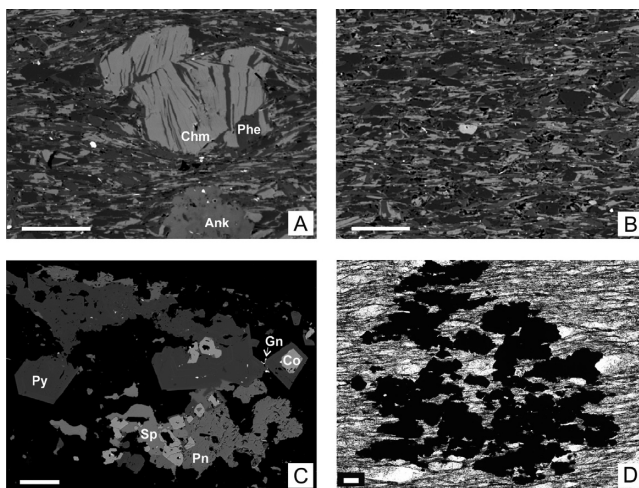


Figura 2: Elementos texturales de las pizarras. A) Elementos porfidicos (Stack de clorita-mica y grano de ankerita) con sombras de presión asociadas y bordeados por S1 (muestra C25). B) Pizarra de grano fino con textura lepidoblástica (C4). C) Sulfuros precinemáticos dentro de un agregado porfidico (C3). D) Pirita tardía perteneciente al Tipo II remplazando la pizarra encajante (C5). A), B) y C) Imágenes de electrones retrorreflejados. D) Microscopía de luz transmitida (luz paralela). Barra de escala = 50 μm . Ank = ankerita; Phe = mica fengítica; Chm = chamosita; Py = pirita; Pn = pentlandita; Sp = esfalerita; Co = cobaltina; Gn = galena.

La matriz está formada por minerales de grano muy fino (tamaño medio entre 4 y 10 μm de espesor), fundamentalmente filosilicatos (mica blanca y clorita) y cantidades menores de cuarzo y feldespato. Otros minerales que forman parte de la matriz son sulfuros, grafito, ilmenita, rutilo, apatito y circón. Muestra una fuerte orientación mineral (Figuras 2A y B), que define la esquistosidad de la roca (S_1). En la matriz se desarrollan sombras de presión en relación con la presencia de elementos porfídicos que usualmente aparecen alargados paralelamente a la esquistosidad principal.

Algunas muestras presentan finas venas de cuarzo o calcita. Otros elementos estructurales tardíos (ej.: kink-bands, esquistosidad de crenulación, etc.), comunes en determinadas áreas del marco geológico regional, no están presentes en las pizarras estudiadas.

Sulfuros

Se han reconocido nueve especies de sulfuros, lo que de hecho es una diversidad mineralógica mayor que la descrita hasta ahora en pizarras para cubiertas. Su relación

con el encajante permite clasificarlos en dos tipologías diferentes:

Sulfuros precinemáticos (mineralizaciones del Tipo I). Forman agregados porfiroides junto a carbonatos y cuarzo y, en ocasiones, también grafito y filosilicatos. Estos agregados se encuentran bordeados por la S_1 y alargados paralelamente a ella, lo que evidencia su carácter precinemático. Su dimensión menor puede llegar a alcanzar 500 μm .

Las mineralizaciones del Tipo I están formadas por cristales anhedrales de pirita, pirrotina, pentlandita, cobaltina, calcopirita, esfalerita, galena, ullmannita y gersdorffita (Tabla 2). Aunque los sulfuros en ocasiones aparecen como cristales aislados rodeados por cuarzo o carbonatos, usualmente están agrupados y asociados, llegando en ocasiones a aparecer como inclusiones dentro de otros sulfuros (Figura 2C). Los sulfuros del Tipo I están presentes en todas las muestras estudiadas. Se trata de sulfuros depositados muy probablemente en condiciones de diagénesis temprana, relacionada con medios sedimentarios anóxicos.

Muestra	Sulfuros				Carbonatos	
	(*) % en peso	D	(***)Mineralogía		(**) % en peso	(***) Mineralogía
			Tipo I	Tipo II		
C3	0.27	Py	Py, Pn, (Co, Ccp, Sp, Gn, Ul)	Py (Gn)	0.50	Ank
C4	0.06	Py	Py, (Sp, Ccp, Pn, Gn)	Py	0.67	Ank
C5	0.27	Py	Po, Py, Ccp (Pn, Sp, Co, Gn)	Py	1.61	Cal, Ank
C6	0.22	Py	Py, Ccp, Pn, (Ul, Gdf, Sp, Gn)	Py (Ccp)	0.67	Ank
C9	0.46	Po	Po, Sp, (Co, Ccp)		0.67	Not determined
C10	0.12	Py	Py, Co, (Ccp, Ul, Pn, Gn)	Py	0.67	Sd, Ank
C12	0.33	Po	Po, Py, (Co, Ccp)	Py	0.67	Ank
C14	0.05	Py	Py, Sp, Ccp (Pn, Gn)	Py (Gn)	0.50	Cal, Ank
C16	0.76	Py	Po, Py, Co, Ccp, Sp	Py (Gn)	0.83	Ank, Sd
C25	0.06	Py	Py, Pn, Co, Ccp, (Sp, Gn)		0.83	Ank

(*) Determinado sobre microfotografías y cálculo de superficies. Microscopía de luz reflejada sobre láminas delgadas pulidas.

(**) Determinado por calcimetría (UNE-EN 12326-2:2000).

(***) Determinado por microscopía óptica, SEM y EMPA. Abreviaturas: D = sulfuro dominante; Ank = ankerita; Cal = calcita; Ccp = calcopirita; Gn = galena; Pn = pentlandita; Po = pirrotina; Py = pirita; Sd = siderita; Sp = esfalerita; Co = cobaltina; Ul = ullmannita; Gdf = gersdorffita. Los sulfuros minoritarios aparecen entre paréntesis.

Tabla 2. Mineralogía y distribución de sulfuros y carbonatos en las pizarras estudiadas.

Sulfuros postcinemáticos (mineralizaciones del Tipo II). Aparecen cortando la S_1 , lo que pone de manifiesto su carácter postcinemático. Presentan texturas de remplazamiento del encajante. Se trata casi exclusivamente de pirita (Tabla 2), con galena y calcopirita muy ocasionales y escasas. Se han descrito tres modos diferentes de aparición de la pirita: a) cristales aislados, euhedrales a subhedrales con hábito cúbico y tamaños de hasta 1,3 mm de lado, b) cristales aislados de grano muy fino (<6 μm), subhedrales y c) agregados formados por cristales con bordes suturados y relictos de pizarra dentro de las piritas (Figura 2D).

MICROANÁLISIS DE SILICATOS

Mediante microsonda electrónica se realizaron 35 análisis de micas blancas (n=35), cloritas (n=26) y feldespatos (n=3). El haz de electrones se enfocó, durante el análisis, sobre minerales de tamaño de grano relativamente grueso, con objeto de evitar resultados derivados de varios minerales diferentes. Los resultados son similares a los obtenidos por WARD y GÓMEZ-FERNÁNDEZ (2003) para pizarras de techar del NO de la Península Ibérica. Mediante TEM se reali-

zaron asimismo análisis de micas (n=46) y cloritas (n=10). El haz fue enfocado sobre los distintos minerales, generándose zonas de análisis de ~200 nm de diámetro.

Micas

EMPA: La mayor parte de las micas analizadas tienen composiciones similares, con la siguiente fórmula promedio (Tabla 3): $(\text{Na}_{0,16} \text{K}_{1,39} \text{Ca}_{0,01}) (\text{Al}_{3,83} \text{Ti}_{0,03} \text{Fe}_{0,15} \text{Mg}_{0,14}) (\text{Si}_{6,22} \text{Al}_{1,78}) \text{O}_{20}(\text{OH})_4$. Tal composición corresponde a micas dioctaédricas ricas en potasio, con una componente fengítica. Esta composición predominante de las micas se encuentra en todas las muestras independientemente de su proveniencia. La componente paragonítica promedio $[\text{Na}/(\text{Na}+\text{K}+\text{Ca})]$ varía desde 0,07 a 0,17. Tampoco existen diferencias significativas en cuanto a composición entre las micas que forman parte de la matriz, que son paralelas a S_1 , y las que forman parte de los *stacks* de clorita-mica, las cuales aparecen orientadas oblicuamente a esta esquistosidad. Algunos análisis reflejan la presencia de otros tipos de micas accesorias con una componente fengítica mayor (Tabla 3).

	Micas dominantes				Micas minoritarias				Clorita			
	EMPA		TEM		EMPA		TEM	EMPA		TEM		
Muestras	C5,C9,C10,C12		C5,C9,C10,C12		C5	C9	C10	C12	C5,C9,C10,C12		C5,C9,C10	
N =	31		46		1	2	1	2	26		10	
Fórmula estruct.	Media	σ	Media	σ		Media		Media	Media	σ	Media	σ
Si	6.22	(0.06)	6.27	(0.12)	7.22	6.91	6.39	6.12	5.23	(0.04)	5.43	(0.10)
Al ^{IV}	1.78	(0.06)	1.73	(0.12)	0.78	1.09	1.61	1.88	2.77	(0.04)	2.57	(0.10)
Σ ^{IV}	8		8		8	8	8	8	8		8	
Al ^{VI}	3.83	(0.10)	3.77	(0.12)	3.09	3.56	3.51	4.46	3.24	(0.12)	3.24	(0.17)
Ti	0.03	(0.02)			0.02	0.04	0.03		0.01	(0.01)	0.03	(0.09)
Fe (t2+)	0.15	(0.05)	0.19	(0.11)	0.71	0.18	0.37	0.08	5.13	(0.11)	5.35	(0.19)
Mn					0.01				0.03	(0.01)		
Mg	0.14	(0.04)	0.20	(0.13)	0.42	0.16	0.32	0.08	3.28	(0.11)	3.10	(0.15)
Σ ^{VI}	4.16	(0.02)	4.16	(0.12)	4.25	3.95	4.23	4.62				
Na	0.16	(0.05)	0.16	(0.20)	0.08	0.07	0.04	1.78	0.02	(0.02)		
K	1.39	(0.10)	1.56	(0.18)	1.02	1.46	1.54	0.24	0.04	(0.02)		
Ca	0.01	(0.00)			0.02	0.01			0.01	(0.01)		
Σ ^{XII}	1.56	(0.05)	1.72	(0.15)	1.12	1.55	1.59	2.00				
Σ ^{VI, XII}									11.78	(0.05)	11.72	(0.10)
Na/(Na+K+Ca)	0.11	(0.04)	0.08	(0.15)	0.07	0.05	0.03	0.89				
Si/Al ^{IV}	3.49	(0.14)	3.64	(0.15)	9.3	6.33	3.97	3.22				
Fe/(Fe+Mg)									0.61	(0.01)	0.63	(0.01)

Cada fórmula ha sido calculada en base a 22 (mica) ó 28 (clorita) oxígenos equivalentes, ignorando el H₂O. Todo el Fe calculado como FeO. σ = desviación estándar de los valores medios de cada muestra.

Tabla 3. Fórmulas estructurales de micas y cloritas determinadas a partir de análisis de microsonda electrónica y microscopía electrónica de transmisión.

TEM: Los datos de TEM muestran que las micas de tamaño nanométrico que forman la matriz de la pizarra tienen composiciones similares a las de las micas analizadas

mediante EMPA. Sólo hay pequeñas diferencias en el grado de sustitución fengítica (Tabla 3). La composición promedio es (Na_{0,16}K_{1,56})(Al_{3,77}Fe_{0,19}Mg_{0,20})(Si_{6,27}Al_{1,73})O₂₀(OH)₄. La

componente paragonítica varía entre 0,00 y 0,20. Para la realización de este promedio han sido excluidos dos análisis realizados sobre la muestra C12, ya que su composición es claramente diferente, correspondiendo a paragonitas de fórmula: $(\text{Na}_{1,78} \text{K}_{0,24}) (\text{Al}_{4,46} \text{Fe}_{0,08} \text{Mg}_{0,08}) (\text{Si}_{6,12} \text{Al}_{1,88}) \text{O}_{20} (\text{OH})_4$.

Cloritas

EMPA: Al igual que las micas, las cloritas tienen una composición homogénea con la siguiente fórmula estructural promedio: $(\text{Na}_{0,02} \text{K}_{0,04} \text{Ca}_{0,01} \text{Al}_{3,24} \text{Ti}_{0,01} \text{Fe}_{5,13} \text{Mn}_{0,03} \text{Mg}_{3,28}) (\text{Si}_{5,23} \text{Al}_{2,77}) \text{O}_{20} (\text{OH})_{16}$. Se trata de cloritas ricas en Fe, con una relación atómica Fe/(Fe+Mg) que varía entre 0,60 y 0,62 (Tabla 3), por lo que quedan incluidas dentro del término chamomita magnésiana (BAYLISS, 1975). No existen diferencias significativas entre las cloritas que forman parte de la matriz y aquellas que forman parte de los *stacks*.

TEM: La fórmula promedio de las cloritas basada en el análisis de TEM es la siguiente: $(\text{Al}_{3,24} \text{Fe}_{5,35} \text{Mg}_{3,10}) (\text{Si}_{5,43} \text{Al}_{2,57}) \text{O}_{20} (\text{OH})_{16}$. La relación Fe/(Fe+Mg) promedio es 0,63, lo que implica que las cloritas de tamaños nanométricos tienen composiciones similares (Tabla 3) a las analizadas mediante EMPA. En comparación con los análisis mediante

EMPA, los datos de TEM no muestran Na, K ni Ca. Estos elementos pueden representar cierta contaminación procedente de otras fases minerales, producida durante los análisis de microsonda electrónica.

Feldespatos

Los feldespatos analizados (n=3) pertenecientes a la muestra C5 son albitas con la siguiente composición media. $(\text{K}_{0,01} \text{Ca}_{0,01} \text{Na}_{0,95} \text{Fe}_{0,01} \text{Ti}_{0,01}) (\text{Si}_{2,97} \text{Al}_{1,03}) \text{O}_8$.

MICROANÁLISIS DE CARBONATOS

Se han realizado 38 análisis semicuantitativos y 17 determinaciones mediante microsonda electrónica. Los datos proceden de todas las muestras objeto de estudio, excepto de la muestra C9 y han sido normalizados a $(\text{Mg}+\text{Ca}+\text{Mn}+\text{Fe})_{at} = 100$ (Tabla 4).

La ankerita es el carbonato más común, estando presente en siete de las muestras. Su composición es muy similar en todas las muestras: $(\text{Mg}_{0,26} \text{Ca}_{0,49} \text{Mn}_{0,05} \text{Fe}_{0,19}) \text{CO}_3$. Otros carbonatos presentes en un número de muestras significativamente menor son: calcita de composición promedio $(\text{Mg}_{0,02} \text{Ca}_{0,93} \text{Mn}_{0,02} \text{Fe}_{0,03}) \text{CO}_3$ y sideritas de composición muy variada (Tabla 4).

Mineral	Ankerita		Calcita		Siderita			
	C3,C4,C5,C6,C10,C12,C14,C16,C25		C5,C14		C10		C16	
N =	33		12		3	4	2	1
	at%	σ	at%	σ	at%	at%	at%	at%
Mg	26.27	(2.03)	1.58	(0.22)	16.39	32.95	3.97	35.31
Ca	49.00	(0.81)	92.88	(0.53)	0.65	0.95	13.85	27.72
Mn	5.29	(1.93)	2.37	(0.10)	8.28	8.78	16.53	1.38
Fe	19.43	(2.04)	3.16	(0.42)	74.68	57.33	65.66	35.59

σ = desviación estándar de los valores medios de cada muestra.

Tabla 4. Composición de carbonatos determinada por microsonda electrónica y análisis semicuantitativos (at %)

CUANTIFICACIÓN MINERAL

Difracción de rayos X y Siroquant™

Los porcentajes de los diferentes minerales en las muestras de pizarra, deducidos

a partir de difracción de rayos X sobre muestras de polvo y Siroquant™, se muestran en la Tabla 5. En WARD y GÓMEZ-FERNÁNDEZ (2003) se ofrecen la descripción exhaustiva de las técnicas usadas.

Muestra	Mica	Clorita	Cuarzo	Albita	Rutilo	Chi cuadrado
C3	44.2	21.5	21.7	10.2	2.4	7.44
C4	46.3	21.6	22.1	8.7	1.3	6.01
C5	39.5	13.7	31.2	14.4	1.2	6.63
C6	47.1	21.4	17.2	12.7	1.6	6.67
C9	40.2	17.1	28.5	12.9	1.2	6.99
C10	47.6	14.4	28.2	8.4	1.4	6.83
C12	47.6	15.6	35.8	0.0	1.0	6.93
C14	57.6	8.6	28.0	5.6	0.2	7.44
C16	53.8	10.7	31.1	2.8	1.7	6.25
C25	49.0	22.5	19.3	7.6	1.6	6.57

Determinaciones realizadas siguiendo la metodología de WARD y GÓMEZ-FERNÁNDEZ (2003)

Tabla 5. Porcentajes de minerales esenciales (% en peso)

Los análisis de DRX muestran que la mica es el mineral más abundante en las muestras de pizarra, seguida por el cuarzo y la clorita. En la mayor parte de las muestras se detectan proporciones menores (hasta del 10%) de un feldespato con las características de DRX de la albita, así como hasta el 2% de rutilo. En las trazas de DRX no se han identificado picos que indiquen la presencia de pirita o de calcita, minerales que se han identificado por microscopía y otras técnicas, lo que indica que la abundancia de estos minerales está por debajo del límite de detección del sistema de DRX.

Comparación con análisis químicos

La composición química inferida por los datos mineralógicos fue calculada, para cada muestra (Tabla 6), en base a la proporción de cada mineral indicada por Siroquant™ y la composición química del mineral en cuestión. Como se trató más detalladamente por WARD y GÓMEZ-FERNÁNDEZ (2003), se usaron las composiciones estequiométricas para el cuarzo y la albita, mientras que las composiciones de la clorita y la mica se basaron en los resultados obtenidos para cada muestra en la microsonda electrónica.

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	H ₂ O	CO ₂	Total
C3	55.09	21.57	8.32	0.00	2.73	1.56	4.01	2.40	0.00	4.32	0.00	100.00
C4	55.49	22.00	8.41	0.00	2.76	1.40	4.20	1.30	0.00	4.44	0.00	100.00
C5	63.30	19.06	5.62	0.00	1.86	2.02	3.58	1.20	0.00	3.36	0.00	100.00
C6	53.67	23.00	8.37	0.00	2.75	1.88	4.27	1.60	0.00	4.47	0.00	100.00
C9	60.81	19.79	6.76	0.00	2.23	1.85	3.65	1.20	0.00	3.71	0.00	100.00
C10	60.20	20.75	6.07	0.00	2.03	1.38	4.32	1.40	0.00	3.86	0.00	100.00
C12	62.33	19.38	6.47	0.00	2.15	0.39	4.32	1.00	0.00	3.97	0.00	100.00
C14	61.39	22.23	4.43	0.00	1.53	1.13	5.22	0.20	0.00	3.87	0.00	100.00
C16	61.23	20.85	5.02	0.00	1.71	0.77	4.87	1.70	0.00	3.85	0.00	100.00
C25	53.44	22.88	8.78	0.00	2.89	1.29	4.44	1.60	0.00	4.67	0.00	100.00

Tabla 6. Composición química de muestras de pizarra (% en peso) inferida a partir de y análisis de microsonda electrónica y tratamiento con SIROQUANT

Con objeto de chequear los resultados de Siroquant™ con relación a otro procedimiento analítico diferente, los porcentajes en forma de óxidos, inferidos a partir de los datos de Siroquant™, fueron comparados con las proporciones de los óxidos equivalentes, obtenidas por análisis químico directo de la misma muestra mediante fluorescencia de rayos X (FRX) (Tabla 7). Los resultados obtenidos para cada óxido por ambos méto-

dos se comparan gráficamente en la Figura 3. Los puntos reflejados en estos gráficos en la mayor parte de los casos se sitúan cerca de la línea de igualdad de cada gráfico, indicando que las composiciones químicas inferidas a partir de las evaluaciones mediante Siroquant™ son muy próximas a las composiciones determinadas por FRX, lo que confirma la validez de los porcentajes minerales indicados a partir de la técnica de DRX.

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	* PPC	Total
C3	50.73	23.24	9.94	0.49	3.38	1.81	3.58	1.17	0.27	0.45	4.80	99.86
C4	52.45	22.11	9.32	0.37	3.08	1.24	4.17	1.10	0.26	0.12	4.63	98.85
C5	59.79	19.12	7.44	0.70	2.53	1.94	3.26	0.99	0.19	0.22	3.95	100.13
C6	50.04	23.53	9.81	0.48	3.40	1.92	4.01	1.14	0.27	0.39	5.00	99.98
C9	58.35	19.72	8.08	0.67	2.63	1.91	3.55	1.00	0.21	0.37	3.82	100.30
C10	55.36	21.69	8.29	0.35	2.78	1.24	3.84	0.98	0.25	0.20	4.66	99.64
C12	59.97	20.46	6.55	0.63	2.06	1.22	3.43	0.93	0.13	0.26	4.22	99.86
C14	56.77	22.78	6.87	0.22	2.07	0.75	5.40	0.94	0.17	0.35	3.72	100.04
C16	57.03	22.97	6.81	0.34	1.95	1.36	3.75	0.96	0.15	0.90	3.93	100.15
C25	49.77	23.83	10.14	0.53	3.36	1.50	4.23	1.20	0.30	0.09	5.24	100.18

* PPC = Pérdida por calcinación a 1050°C.

Tabla 7. Analítica de pizarras (% en peso) por fluorescencia de rayos X

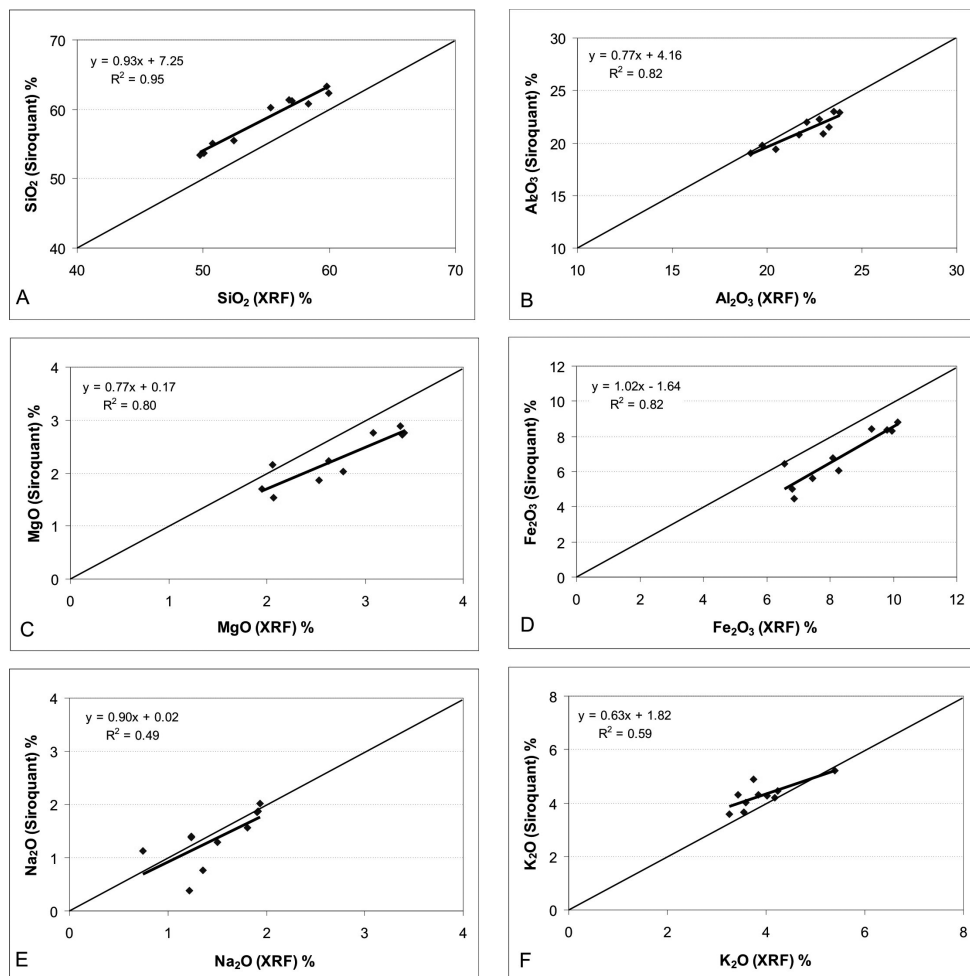


Figura 3: Gráficos mostrando los porcentajes de óxidos inferidos a partir de los datos de Siroquant versus porcentajes de esos mismos óxidos determinados por análisis químico directo. A) SiO₂; B) Al₂O₃; C) Fe₂O₃; D) MgO; E) Na₂O; F) K₂O.

Los valores para el SiO₂ (Figura 3A) se sitúan ligeramente por encima y paralelamente a la línea diagonal que indica la igualdad, sugiriendo quizá una ligera sobreestimación del contenido en cuarzo por la técnica de DRX. Los puntos para el Al₂O₃ (Figura 3B) forman un grupo cerca de la línea de igualdad, sugiriendo un alto nivel de consistencia.

Las proporciones de MgO y Fe₂O₃ inferidas a partir de los datos de Siroquant™ se sitúan paralela y ligeramente por debajo de las obtenidas por análisis químico directo (Figuras 3C y 3D). El desajuste entre la nube de puntos del gráfico y la línea de igualdad podría reflejar adición de biotita con la mica blanca (moscovita) en las muestras de pizarra, no tenida en cuenta en los

cálculos, o más probablemente indicar una subestimación del contenido en clorita por la técnica de DRX.

La Figura 3E indica que el contenido en Na_2O inferido a partir de los datos de DRX para la mayor parte de las muestras está muy próximo al contenido en Na_2O determinado por análisis químico directo, y de aquí que la proporción de feldespato (albita) indicada por Siroquant™ es consistente con los datos químicos. Sin embargo, los datos de algunas muestras se sitúan por debajo de la línea de igualdad, sugiriendo o bien que la proporción de albita fue subestimada en estas muestras o bien que el sodio aparece en otras fases minerales en las muestras en cuestión, como por ejemplo paragonita. El gráfico para el K_2O (Figura 3F), lo mismo que para el Al_2O_3 , está representado por un grupo de puntos próximos a la línea diagonal de igualdad. El hecho de que ambos elementos están presentes sobre todo en las micas de las pizarras estudiadas, sugiere que la estimación de la mica mediante la técnica de DRX es consistente con los datos químicos.

Contenido en sulfuros

La proporción de sulfuros, determinada en base a microfotografía (microscopía óptica de luz reflejada) es relativamente baja, variando entre 0,06 y 0,76% (Tabla 2). La evaluación cuantitativa de la pirita y otros sulfuros en las pizarras no ha sido posible para concentraciones tan bajas, por lo que las concentraciones están efectivamente debajo del límite de detección de la técnica XRD.

La pirita es el sulfuro más común en la mayor parte de las muestras de pizarra (C3, C4, C5, C6, C10, C14, C16 y C25). No obstante, en las muestras C9 y C12, el sulfuro más común es la pirrotina.

Contenido en carbonatos

El contenido total en carbonatos varía entre 0,50 y 1,61% (Tabla 2). El estudio microscópico puso de manifiesto la presencia de ankerita en la mayor parte de las muestras, con cantidades accesorias de calcita y siderita. Como para los sulfuros, la proporción de los minerales carbonatados parece estar por debajo del límite de detección de la técnica de DRX aplicada.

CONCLUSIONES

Siguiendo la línea de investigación iniciada en estudios previos WARD y GÓMEZ-FERNÁNDEZ (2003), se han investigado diez pizarras comerciales españolas usando microscopía óptica de luz transmitida y reflejada, SEM, EMPA, TEM, cálculos de área superficial a partir de microfotografía digital, FRX, DRX y tratamiento informático mediante el programa Siroquant™, basado en el método de RIETVELD (1969).

Por comparación con los análisis mediante TEM, se han validado los análisis mediante EMPA realizados sobre los minerales esenciales de las pizarras, lo que permite la utilización de estos últimos como inputs de entrada en el proceso de cuantificación mineral a partir de DRX y el tratamiento informático con el programa Siroquant™. En base a estas técnicas se ofrece una composición mineralógica cuantitativa de las distintas variedades de pizarra estudiadas.

A partir de las técnicas utilizadas, hemos avanzado en el conocimiento de numerosos aspectos significativos relacionados con la composición de la pizarra. Como carácter común a las variedades de pizarra estudiada se han distinguido dos fases de precipitación de sulfuros: a) una primera fase diagenética temprana, con gran número de especies de

sulfuros presentes y, b) una segunda fase postcinemática en la que el sulfuro ampliamente dominante es la piritita. Asimismo se han caracterizado los carbonatos, siendo la ankerita la especie carbonatada dominante en las pizarras estudiadas. Por otra parte, se ofrece la fórmula estructural de minerales esenciales de las pizarras estudiadas: micas, cloritas y feldespato.

Dado que el contenido en sulfuros queda por debajo del límite de detección de la

DRX, se presenta una técnica para su cuantificación, en base a microfotografía en microscopía óptica de luz reflejada.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento al manager y al equipo técnico de Cupa Group, por la autorización y colaboración en el desarrollo de este estudio.

BIBLIOGRAFÍA

- ABAD, L., MATA, M. P., NIETO, F., VELILLA, N. (2001). The phyllosilicates in diagenetic-metamorphic rocks of the South Portuguese Zone, southwestern Portugal. *Can. Mineral.*, Vol. 39, nº 6, pp. 1571-1589.
- BARRO, J. P. (1989). *Microtextura de rocas magmáticas y metamórficas*. p. 181, Masson S.A., Barcelona.
- BARROS, J. C. (1989). New geological and cartographic data about the south limb of the Truchas Synclinorium (Ourense-León), NW Spain. *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, Vol. 14, pp. 93-116.
- BARROS, J. C., CASTAÑO, M., HACAR, M., LOMBARDELO, M., OLMO SANZ A. del (1985). Metodología de investigación de los yacimientos de pizarras para cubiertas. *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, Vol. 10, pp. 429-444.
- BASTIDA, F. (1981). La esquistosidad primaria: una síntesis sobre sus características y desarrollo. *Trab. Geol. Univ. Oviedo*, Vol. 11, pp. 35-54.
- BAYLISS, S. W. (1975). Nomenclature of the trioctahedral chlorites. *Can. Mineral.*, Vol. 13, pp. 178-180.
- BLANCO, M., TABODA CASTRO, J., MARTÍNEZ-ALEGRÍA LÓPEZ, R. (1989). Incidence of mineralogical and textural characteristics in some properties of roofing slate. *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, Vol. 14, pp. 247-254.
- CLIFF, G. and LORIMER, G. W. (1975). The quantitative analysis of thin specimens. *J. Microsc.*, Vol. 103, pp. 203-207.
- FARIAS, P., GALLASTEGUI, G., GONZÁLEZ LODEIRO, F., MARQUÍNEZ, J., MARTÍN PARRA, L. M., MARTÍNEZ CATALÁN, J. R., DE PABLO MACÍA, J. G. and RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, L. R. (1985). Aportaciones al conocimiento de la litoestratigrafía y estructura de Galicia. *IX Reunión de Geología del Oeste Peninsular*, Porto, Portugal, pp. 411-431.
- FEDERACIÓN ESPAÑOLA DE LA PIEDRA NATURAL (2006). *Informe sobre la situación de Sector de la Piedra Natural*. <http://www.fdp.es>, p 47.
- FERNÁNDEZ-CALIANI, J. C. and GALÁN, E. (1991). Slates of the Iberian Pyrite Belt, south Portugal: geology, mineralogy and industrial uses. *Estudios Geol.*, Vol. 47, nº 5-6, 295-303.
- GARCÍA-GUINEA, J., LOMBARDELO, M., ROBERTS, B., TABOADA, J.

- and PETO, A. (1998). Mineralogy and microstructure of roofing slate: thermo-optical behaviour and fissility. *Mater. Construcc.*, Vol. 48, n° 251, pp. 37-48.
- GÓMEZ-FERNÁNDEZ, F., CASTAÑO, M. A., BAULUZ, B. and WARD, C.R. (*in press*). Evaluación de la fisibilidad y durabilidad de pizarras de techar mediante microscopía óptica y SEM. *Mater. Construc.*
- JIANG, W. T. and LIN, H. H. (2000): Mineralogy and low-grade metamorphism of early Palaeozoic clastic rocks from the eastern North Qilian Fold Belt. *J. Geol. Soc. China*, Vol. 43, n° 1, pp. 15-30.
- JULIVERT, M. (1971). Decollement tectonics in the Hercynian Cordillera of Northwest Spain. *Am. J. Sci.*, Vol. 270-1, pp. 1-29.
- LOMBARDERO, M. (1998). Las pizarras ornamentales. *Roc Máquina*, Vol. 3, pp. 14-27.
- LOTZE, F. (1945). Zur Gliederung der Varisziden der Iberischen Meseta. *Geotek. Forsch.*, Vol. 6, pp. 78-92.
- MARCOS, A. (1973). Las series del Paleozoico inferior y la estructura herciniana del occidente de Asturias (NW de España). *Trab. Geol. Univ. Oviedo*, Vol. 6, pp. 3-113.
- MERRIMAN, R. J. (2002). Contrasting clay mineral assemblages in British Lower Palaeozoic slate belts: the influence of geotectonic setting. *Clay Miner.*, Vol. 37, n° 2, pp. 207-219.
- NORRISH, K., and CHAPPELL, B. W. (1977). X-ray fluorescence spectrometry". In: *Physical Methods in Determinative Mineralogy*, J. Zussman, ed. Academic Press, London, pp. 201-272.
- PÉREZ ESTAÚN, A., BASTIDA, F., MARTÍNEZ CATALÁN, J. R., GUTIÉRREZ MARCO, J. C., MARCOS, A., PULGAR, J. A. (1990). West Asturian-Leonese Zone: Stratigraphy. In: *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*, R.D. Dallmeyer & E. Martínez-García, eds. Springer-Verlag, pp. 92-102.
- PÉREZ ESTAÚN, A., BEA, F., BASTIDA, F., MARCOS, A., MARTÍNEZ CATALÁN, J. R., ARENAS, R., DÍAZ GARCÍA, F., AZOR, A., SIMANCAS, J. F. and GONZÁLEZ LODEIRO, F. (2004). La Cordillera Varisca Europea: El Macizo Ibérico. En: VERA, J.A., ed.: *Geología de España. Sociedad Geológica de España*. Ed. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid.
- RIETVELD, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallography*, Vol. 2, pp. 65-71.
- SUÁREZ, O., CORRETGÉ, L. G., MARTÍNEZ F. J. (1990). The West Asturian-Leonese Zone: "Distribution and characteristics of the hercynian metamorphism. In: *Premesozoic Geology of Iberia*, R.D. Dallmeyer & E. Martínez-García, eds. Springer-Verlag, pp. 129-133.
- TAYLOR, J. C. (1991). Computer programs for standardless quantitative analysis of minerals using the full powder diffraction profile. *Powder Diffr.*, Vol. 6, pp. 2-9.
- UNE-EN 12326-2:2000. *Productos de pizarra y piedra natural para tejados inclinados y revestimientos. Parte 2: Métodos de ensayo*. Asociación Española de Normalización y Certificación, p. 56.
- VOLL, G. (1960). New work on petrofabrics. *Liverpool Manchester Geol.*, Vol. 2, pp. 503-567.
- WARD, C. R. and GÓMEZ-FERNÁNDEZ, F. (2003): Quantitative mineralogical analysis of Spanish roofing slates using the Rietveld method and X-ray powder diffraction data. *Eur. J. Mineral.*, Vol. 15, n° 6, pp. 1051-1062.