

Determinación de sulfuros de hierro en pizarras para cubiertas del noroeste de España

Determination of iron sulphides in roofing slates from the north west of Spain

GARCÍA-GUINEA, J. ^(*), CARDENES V. ^(**), LOMBARDERO, M. ^(**), DESILONIZ, M. I. ^(***)

^(*) Museo Nacional de Ciencias Naturales, ^(**) Instituto Geológico y Minero de España,

^(***) Dept. Microbiología. Facultad Ciencias Biológicas, UCM

Fecha de recepción: 3-IV-01

Fecha de aceptación: 30-VII-01

ESPAÑA

RESUMEN

Las formaciones ordovícicas del Sinclinal de Truchas concentran la mayor producción mundial de pizarra para cubiertas y el mayor número de canteras en producción. Las pizarras para cubiertas muchas veces contienen sulfuros de hierro cristalizados en forma de pirita, pirrotina y otros minerales. Bajo condiciones atmosféricas, este tipo de sulfuros se oxida en las superficies y mancha las placas colocadas, tanto más cuanto más inclinado sea el tejado. Los productores de pizarra distinguen bien entre piritas inofensivas (es decir, cubos de pirita resistentes) y piritas oxidables (es decir, otros minerales metálicos rápidamente oxidables como pirrotina, calcopirita, marcasita y arsenopirita). Se propone una combinación de dos métodos: (a) una rutina de identificación más objetiva utilizando proporciones de elementos analizados por microsonda electrónica y (b) una determinación cuantitativa de áreas de sulfuros oxidados en planos de exfoliación (001) de pizarra mediante registro fotográfico digital. Las relaciones obtenidas Fe/S de setenta muestras metálicas se representan en un gráfico XY y se definen bien tres zonas diferentes: pirita, pirrotina y oxi-hidróxidos de hierro. La determinación cuantitativa de sulfuros de hierro en la placa de pizarra fue llevada a cabo sumergiéndola seis horas horizontalmente en agua oxigenada y después registrando las oxidaciones con una cámara fotográfica digital y analizando los resultados con programa comercial de análisis de imagen (SigmaScan v.5). El método propuesto es mejor y más rápido que la norma Española UNE vigente (UNE-EN-12326-2), que supone varios ciclos de choques térmicos durante un mes. El inconveniente del uso obligado de una microsonda electrónica podría paliarse instalando una en el Centro Tecnológico de la Pizarra de Sobradelo de Valdeorras (Orense) o utilizando una lupa binocular moderna para reconocer los minerales de hierro.

SUMMARY

The most important production of roofing slates in the world is quarried from the Ordovician formations of the Truchas Syncline, which have the largest amount of working quarries. Roofing slates, sometimes, have crystallized iron sulphides such as pyrite, pyrrhotite and other minerals. These iron sulphides oxidise and stain the tiles when are exposed to atmospheric conditions, so much oxidized how much more inclined is the roof. Galician quarrymen distinguish between harmless pyrite (i.e., resistant cubes of pyrite) and damaging pyrite (i.e., other alterable metallic minerals such as pyrrhotite, chalcopyrite, marcasite and arsenopyrite). An improved identification method is proposed using both methods (a) chemical element ratios of samples under electron microprobes and (b) quantitative determination of the iron sulphides in the slate measuring the oxidized areas by digital camera. The analysed Fe/S ratios, in an XY plot, of seventy metallic samples, define three separated zones: pyrite, pyrrhotite and iron oxi-hydroxides. Quantitative determination of iron sulphides in the slate tile were performed by sinking the tile horizontally for six hours in oxygen peroxide (3% diluted) and capturing the oxidation areas with a magnetic camera and analysing the bitmap images with Sigma-Scan 5 software. The proposed method is faster than the Spanish UNE norm (UNE-EN-12326-2 Sept.2000), which requires thermal strike cycles for a month. The necessary use of heavy analytical equipment such as electron microprobes can be facilitated by installing it in the Slate Technological Centre of Sobradelo de Valdeorras (Orense) or by using a simple optical stereoscopic zoom microscope to classify the iron minerals.

PALABRAS CLAVE: pirita, pirrotina, pizarra, oxidación, microsonda electrónica

KEYWORDS: pyrite, pyrrhotite, slate, oxidation, electron microprobe

INTRODUCCIÓN

Las determinaciones de sulfuros de hierro por difracción de rayos X en pizarras para cubiertas resultan muy difíciles por el pequeño tamaño de los cristales que aparecen dispersos por las superficies de las pizarras. La diferenciación entre pirita y pirrotina es crucial debido a su gran diferencia ante la oxidación atmosférica. La pirita tiene una red cristalográfica cúbica bien ordenada y estable, que resiste más la oxidación.

Un requisito importante para la oxidación de los sulfuros es el pH (de 2 a 4), en donde algunas bacterias sulfo-oxidantes como *Thiobacillus ferrooxidans*, aceleran el proceso. La oxidación de la pirita (1) ha sido muy estudiada con diferentes objetivos, por ejemplo: (a) en la purificación de masas de pirita-carbón-caolín (2); (b) para conocer el efecto del oleato sódico y del ácido ascórbico en la inhibición de la oxidación de la pirita (3-4); para protegerla de la oxidación con resinas y barnices (5), etc. Sin embargo, no existen estudios específicos de deterioro de pizarras por oxidación de sulfuros de hierro.

Lo que, además, es un problema muy importante para la industria de la pizarra de techar del noroeste español. Por otra parte, hay que recordar que España es el primer productor de pizarras para cubiertas, aproximadamente el 87% de la producción mundial (6-8). En la pasada década, las exportaciones crecieron desde 250 millones de dólares hasta alcanzar los 625 millones de dólares. Muchas de las canteras están localizadas en formaciones del Ordovícico medio-superior del macizo Hercínico peninsular, en el Sinclinal de Truchas, donde están las formaciones geológicas ordovícicas Casaio y Luarca, que son las que tienen mayor número de canteras y de problemas de sulfuros de hierro (Figura 1) (9). Las condiciones paleo-ambientales de formación de estas pizarras no están aún totalmente aclaradas y son objeto de controversia; sin embargo generalmente se admite que los sedimentos arcillosos que dieron origen a la pizarra se formaron en aguas marinas reductoras o con poco oxígeno. La calidad de las pizarras para cubiertas del noroeste español es la mejor del mundo debido a sus extraordinarias propiedades de fisibilidad y homogeneidad, lo que permite exfoliar placas muy finas y de gran formato. Quizás, el peor problema de estas pizarras sea la presencia ocasional de sulfuros de hierro en las superficies de las placas que acaban extendiendo manchas de óxidos de hierro y devaluando el producto lo que está obligando a desarrollar métodos modernos, rápidos y seguros para determinar el contenido de sulfuros de hierro de las pizarras.

La oxidación de los sulfuros de hierro en pizarras depende de los siguientes factores: (a) especie mineralógica, (b) forma de los cristales, (c) condiciones

INTRODUCTION

X-ray diffraction studies of iron sulphides from roofing slates are difficult due to the small size of the crystals scattered on the surface of the slate. The pyrite-pyrrhotite separation is crucial given their different behaviour under atmospheric oxidation. Pyrite has a well-ordered cubic lattice that resists better than pyrrhotite, which has a hexagonal structure with a poorer resistance to oxidation.

*An important requirement for the oxidation of iron sulphides is pH ranging from 2 to 4, in which, some sulphur-oxidant bacteria, for example *Thiobacillus ferrooxidans*, accelerates the process. The oxidation of pyrite (1) has been studied extensively for the following purposes: (a) in the heap leaching of pyritic-coal-bearing kaolin ore (2); (b) to discover the effect of sodium oleate and ascorbic acid on inhibiting pyrite oxidation (3-4); (c) to protect it using synthetic resins (5), etc. However, there are no specific studies on the deterioration of slates caused by the oxidation of iron sulphide.*

This is an important problem for the roofing slate mining industry in the Northwest Spain. Spain is the highest producer of roofing slates, with approximately 87 % of World production (6-8). During the last decade exports have increased from U.S. \$250 million to U.S. \$625 million. Most of the slate quarries are located on the middle-upper Ordovician formations of the Hercynian massif of Spain; in the Truchas Syncline, in which are the Ordovician geological formations of Luarca and Casaio. Both have the largest amount of working quarries and the iron sulphide problems (Figure 1) (9). The paleo-environment where the slates were formed is uncertain and controversial; however, the earlier argillaceous sediments were certainly formed in anoxic or low-oxygen seawater conditions. Spanish roofing slates are the best of the World thanks to their good fissility and homogeneity, which allows them to be made in very flat, large and light tiles. The major problem is the existence of iron sulphides on the surfaces of the slates, which stain them by oxidation and cause them to lose value. Therefore, it is crucial to develop studies on determination, occurrence and palliatives for these iron sulphides.

The oxidation of iron sulphides in slates is determined by the following variable factors: (a) mineralogical specimen, (b) shape of the crystals, (c) environmental

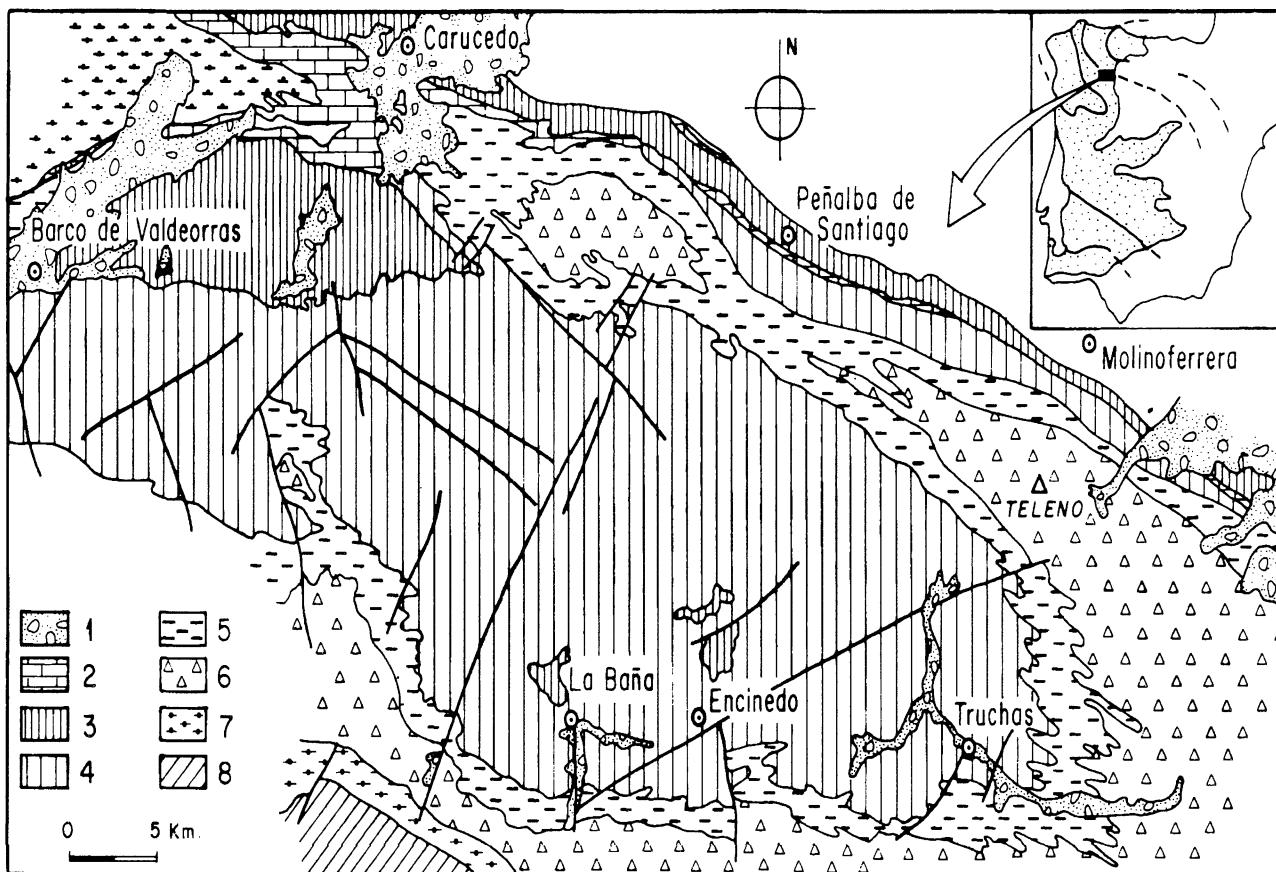


Figura 1.- Mapa geológico del Sinclinal de Truchas (Galicia): 1.- Sedimentos terciarios, 2.- Calizas de La Aquiana, 3.- Pizarras silúricas, 4.- Pizarras del Ordovícico superior y medio, 5.- Pizarras de Luarca, 6.- Cuarzita armoricana, 7.- Pizarras de Los Montes, 8.- Basamento ígneo.

Figure 1.- Geological map of Truchas Syncline in Galicia (Spain): 1.- Tertiary sediments, 2.- La Aquiana Limestone, 3.- Silurian shales, 4.- Upper and Middle Ordovician Slates, 5.- Luarca Slates, 6.- Armorican Quartzite, 7.- Los Montes Slate, 8.- Igneous basement.

ambientes, como temperatura, pH, o química del agua, (d) procesos biológicos producidos por *Thiobacillus* y *Leptobacillus ferrooxidans* (10-12), (e) contaminación atmosférica, etc. Las causas principales del deterioro de los tejados de pizarra son la oxidabilidad del hierro ferroso de los sulfuros y la necesaria inclinación de los tejados que extiende las manchas. Asumiendo estos procesos naturales, se puede estudiar un amplio abanico de acciones paliativas, de tipo geológico, minero o industrial (biológico o físico-químico), empezando por una metodología de determinación precisa de los sulfuros de hierro que permita prever su futura oxidabilidad encima de los tejados. La presencia de sulfuros de hierro acarrea pérdidas de entre un 30% y 50% de los beneficios previstos. La presencia de sulfuros de hierro en bloques de pizarra depende de la cantera y del nivel estratigráfico que se esté explotando, algunos con alto contenido en sulfuros de hierro. La especie mineralógica del sulfuro es muy importante. Los canteros diferencian bien los tipos de sulfuros de hierro: (a) piritas inofensivas, es decir, cubos de pirita que aguantan bien la oxidación y (b) piritas oxidables,

conditions such as temperature, pH or water chemistry, (d) biological processes induced by *Thiobacillus* and *Leptobacillus ferrooxidans* (10-12), (e) air pollution, etc. The consistent causes of the architectonic damages in slate roofs are the reduced character of the ferrous iron in sulphides and the necessary inclined position of tiles on roofs. Assuming these natural processes, a wide set of palliatives can be considered from the geological, mining and industrial point of view, starting by a methodology to determinate the content of iron sulphides in slate tiles, and their consequent oxidation on roofs. The economic losses caused by iron sulphides in slates, implies reductions of approx 30%-50% in their final benefits. The presence of iron sulphides in tiles stems from the variable conditions in specific quarries and stratigraphic beds. The mineralogical specimen of iron sulphide is very important. Galician slate workers recognise harmless pyrites, which are cubes of pyrite mineral with low oxidation, and damaging pyrites, usually other small-sized iron minerals with different crystallographic arrangements for example chalcopyrite, marcasite and arsenopyrite.

es decir, otros minerales con menores tamaños de grano y diferentes estructuras cristalinas como pirrotina, calcopirita, marcasita y arsenopirita que oxidan rápidamente y ensucian las placas de piritita.

El objetivo de este trabajo es proponer una combinación de métodos de análisis de sulfuros de hierro en pizarras de techo, primero analizar la proporción S/Fe por análisis químico puntual y, después, determinar cuantitativamente las áreas de sulfuros oxidados en planos de exfoliación (001) de pizarra mediante registro fotográfico digital.

METODOLOGÍA

Las observaciones ópticas de los sulfuros de hierro sobre las pizarras de techo fueron realizadas con un video microscopio Olympus que incluye: (a) fibras ópticas y fuente halógena, (b) Cabezas de iluminación-TV con lentes, (d) Unidad de Control AGC con shutter Knobs, etc. Y (e) accesorios VCR, videoprinter, video escala y adaptadores. Los análisis petrográficos se hicieron con láminas delgado-pulidas, de hasta 35 micrómetros de espesor, en un microscopio de polarización, objetivo de 100x con una cámara fotográfica magnética del Departamento de Geología del Museo Nacional de Ciencias Naturales, los ficheros gráficos en memorias compactflash fueron llevados a un Pentium-III-850 para ser analizados con un programa de análisis de imagen SigmaScan Pro v.5 de SPSS que permite identificar tonos de grises, matices, formas, etc. Sin embargo, la identificación pudo ser mejorada enormemente bajo la microsonda electrónica (JEOL Superprobe JXA-8900M) del Centro de Microscopía Luis Bru de la Universidad Complutense de Madrid, calculando las relaciones de contenidos químicos Fe/S de los sulfuros de hierro y sus fórmulas mineralógicas (pirita FeS_2 , pirrotina $Fe_{1-x}S$). En el caso de la pirita el S es 53% y el Fe 47%, sin embargo en la pirrotina el S va desde 74% hasta 42% y el Fe desde el 58% al 26%, la pirrotina tiene mayores contenidos de Fe que de S. Este trabajo experimental permite diferenciar piritita y pirrotina con poco error. Además, se realizaron algunas observaciones de cristales de sulfuros de hierro bajo el microscopio electrónico de barrido (SEM), previamente, las muestras fueron metalizadas con oro (20 nm). Estos estudios de SEM fueron realizados en un Philips XL20 SEM a 20-30 kV. Los análisis de energías dispersivas (EDX) fueron obtenidos con un Philips EDAX PV9900 con un detector de luz de tipo ECON.

The largest World production of roofing slates is quarried from the Ordovician formations of the Truchas syncline, where the geological formations of Luarca and Casaio have the largest amount of quarries but also iron sulphide contents. (Figure 1): This is a good reason to develop fast, modern and secure methods to determine the iron sulphide content in roofing slate.

The aim of this note is to propose two evaluation methods on the oxidization of a roofing slate: (a) determination of Fe/S ratios under electron microprobes and (b) quantitative determination of the iron sulphides in the slate (001) exfoliation planes measuring the pre-oxidized areas with H_2O_2 by digital camera.

METHODOLOGY

*The optical observations of the iron sulphides on the roofing slates were performed using an Olympus Video Microscope which includes: (a) light guides and halogen bulb, (b) TV-Illumination heads plus lenses (from 20x to 1000x), (c) TV-Monitor, (d) Control unit with light controls, AGC and Shutter Knobs, etc. and (e) Accessories such as VCR, video printer, video scale and mounting adapter. The petrographic optical analyses of small sample chips, cut-polished (up to 35 micrometers in thickness), were carried out using a polarizing microscope with a Photo-Camera of the Department of Geology of the Museo Nacional Ciencias Naturales (Nikon Coolpix 950), the *.jpg image-files were recorded in a memory unit Compactflash USB of 16MB to be carried out to a ScanDisk disc reader of a PC-compatible to be analysed with software SigmaScan Pro v.5 of SPSS which allows the classification of different grey colour hues, shapes, etc. These optical methods allow accurate separation of pyrite and pyrrhotite phases. However, the identification can be improved by using the electron microprobe (Jeol Superprobe JXA-8900M) of the Centro de Microscopía Luis Bru of the University Complutense of Madrid and calculating the chemical element ratios of the sample. The analysed Fe/S ratios of the mineral phases allow the analysis of their mineralogical formulae (pyrite FeS_2 and pyrrhotite $Fe_{1-x}S$). In the case of pyrite, S is 53% and Fe is 47% and in that of pyrrhotite, S ranges from 74% to 42% and Fe ranges from 58% to 26%, pyrrhotite has a large content of Fe rather than S. This experimental data permits the error free separation of pyrite-pyrrhotite. For additional Scanning Electron Microscopy (SEM) studies, iron sulphide crystals were coated with gold (20nm) in a sputter coating unit. The SEM observations were carried out in a Philips XL20 SEM at accelerating voltages of 20-30kV. Energy dispersive X-ray microanalyses (EDX) were obtained using a Phillips EDAX.*

RESULTADOS

Setenta muestras de sulfuros de hierro fueron seleccionadas de testigos de sondeos realizados a través de la secuencia estratigráfica y a partir de placas comerciales procedentes de niveles estratigráficos y canteras conocidos descritas en el mapa geológico regional y en la columna estratigráfica de muestreo (Figura 2). También se observaron los sulfuros de hierro por otras técnicas complementarias como XRD, microscopía óptica de reflexión y SEM-EDAX (Figura 3). Los elementos seleccionados para el análisis fueron As, Pb, Fe, S, Se, Sb, Ab, Bi, Zn, Co, Nd, Ce, Ni, Cu y Te. Los porcentajes de hierro y azufre, recalculados a 100% se representan en la Figura 4; muestran tres zonas bien diferenciadas: (1) Zona de la pirita. Las proporciones de hierro nunca llegan al 50%, sin embargo, el azufre está próximo al 60%. Estos resultados concuerdan con las proporciones relativas de la fórmula de la pirita. (2) Zona de la pirrotina. El contenido de hierro es más elevado, por encima del 60% y el contenido de azufre más bajo. (3) Zona de los óxidos de hierro. Estas muestras no muestran azufre, o tienen muy poca cantidad de azufre, y el contenido de hierro es muy elevado. Observando la agrupación de resultados del diagrama podemos ver que las zonas de la pirita y pirrotina están próximas una de otra

DISCUSION Y CONCLUSIONES

El sistema utilizado para medir la oxidación futura de sulfuros de hierro sobre tejados de pizarra se realiza actualmente por ensayos de ciclos térmicos siguiendo la norma Española y Europea UNE (UNE-EN-12326-2 Sept.2000 Dep.Legal M36389:2000). El ensayo está compuesto de 20 ciclos de 24 horas cada uno, lo que suma 20 días a los que hay que añadir otros ocho días en fines de semana, en total suman 28 días para prevenir la futura oxidación de una partida de placas de pizarra. El ensayo se lleva a cabo en una estufa convencional que admite de 9 a 11 placas.

Utilizando microsonda electrónica es posible analizar de 75 a 90 placas por día, más medio día de preparación de muestras con resinas epoxy y pulido con óxidos de alumina (Tabla 1). Antes de someter las muestras a la microsonda electrónica es necesario metalizarlas con grafito en vacío en una metalizadora de arco eléctrico. El equipo utilizado (Univ. Complutense Madrid) permite meter en la cámara de vacío cuatro probetas con 49 muestras cada una (7 filas x 7 columnas), lo que suma un total de 196 muestras en un mismo ciclo de vacío y con una misma rutina analítica.

Para realizar una determinación cuantitativa de la proporción de sulfuros de hierro oxidables en la pizarra, se propone sumergir seis horas en agua oxigenada al 3%

RESULTS

Seventy samples of iron sulphides were taken from the drill core across the stratigraphic section and from commercial tiles where the stratigraphic level of the quarries was known (Figure 2). The iron sulphides of samples were studied using different techniques, such as microscopy of reflection optics, XRD and SEM-EDAX (Figure 3). The elements analysed were As, Pb, Fe, S, Se, Sb, Ag, Bi, Zn, Co, Nd, Ce, Ni, Cu and Te. The iron and sulphur percentages were recalculated up to 100% and represented in the Figure 4, showing three clear areas, as follows: (1) Pyrite zone. The iron proportions do not reach up the 50%, meanwhile the sulphur is close to 60%. This result agrees with the ratio for the pyrite formula. (2) Pyrrhotite zone. The iron content is higher, over the 60%, the content of sulphur is lower and (3) Iron oxides zone. The iron oxide samples studied did not display sulphur or had very low amounts of sulphur and the iron contents were very high. The sulphur and iron contents of samples from pyrite and pyrrhotite zones are close together in the XY plot.

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The system used to measure the future oxidation of iron sulphides in roofing slates is thermal strike tests described in the Spanish UNE norm (UNE-EN-12326-2 Sept.2000 Dep.Legal M36389:2000). The test comprises of 20 cycles of 24 hours each, which is 20 working days plus eight days at weekends. This gives us a total of 28 days to forecast the future oxidation of the batch of tiles. The method uses a conventional oven, which holds between 9 to 11 tiles.

Using an electron microprobe, it is possible to analyse between 75 to 90 tiles a day half a day is required to prepare the samples in epoxy resins and polish them with alumina powders (Tabla 1). The equipment (Univ. Complutense Madrid) uses four square resin containers which can hold 49 samples (7 files & 7 columns) each, giving us a total of 196 samples in the same vacuum and analytical routine.

A quantitative determination of the amount of iron sulphides in the tile can be performed sinking the tile in oxygen peroxide (3% diluted) horizontally for six

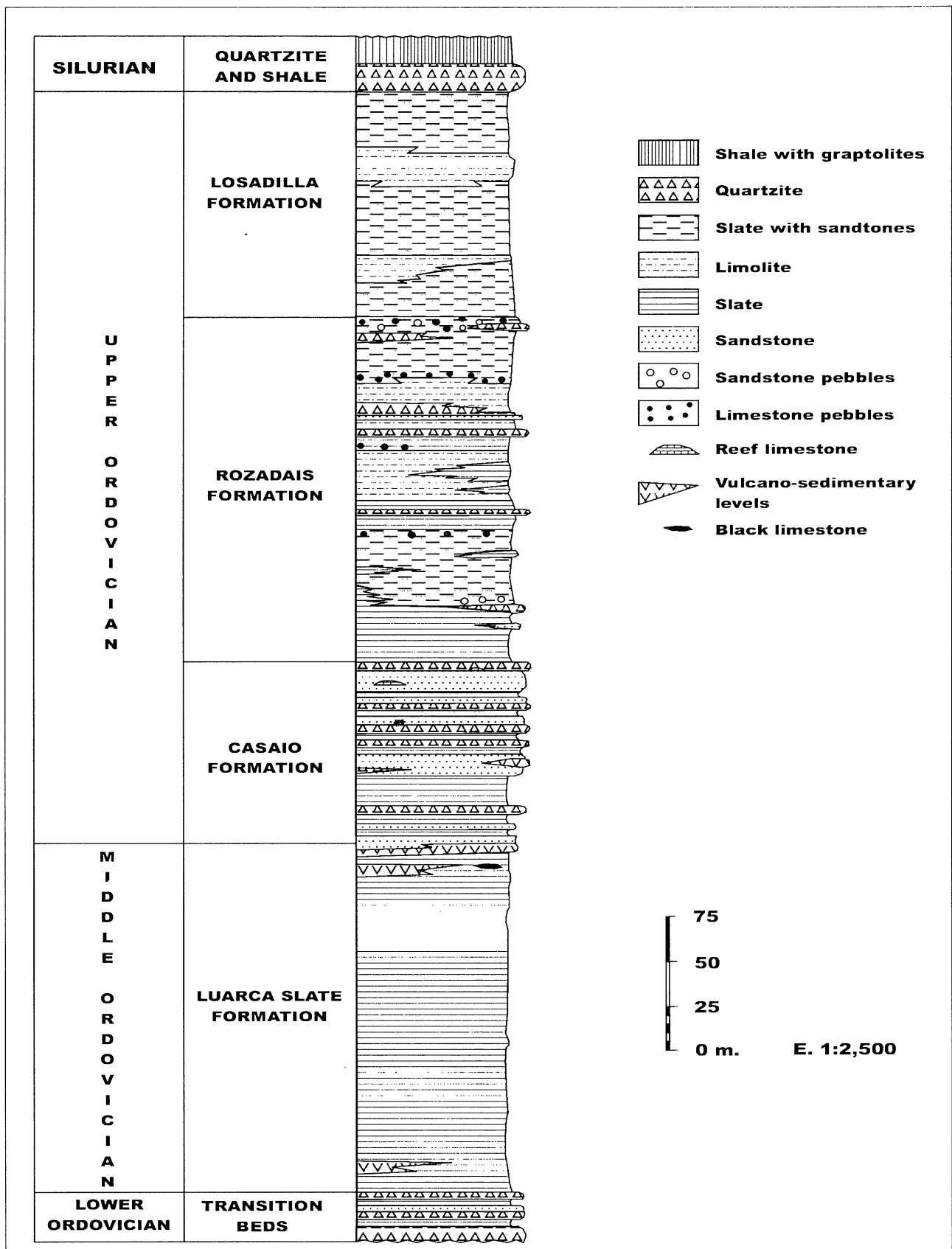


Figura 2.- Columna estratigráfica del flanco sur del Sinclinal de Truchas donde se efectuaron los sondeos y se tomaron las muestras de sulfuros de hierro.

Figure 2. Stratigraphic column of the south limb of the Truchas Syncline in which drillings were carried out and the iron sulphide samples collected.

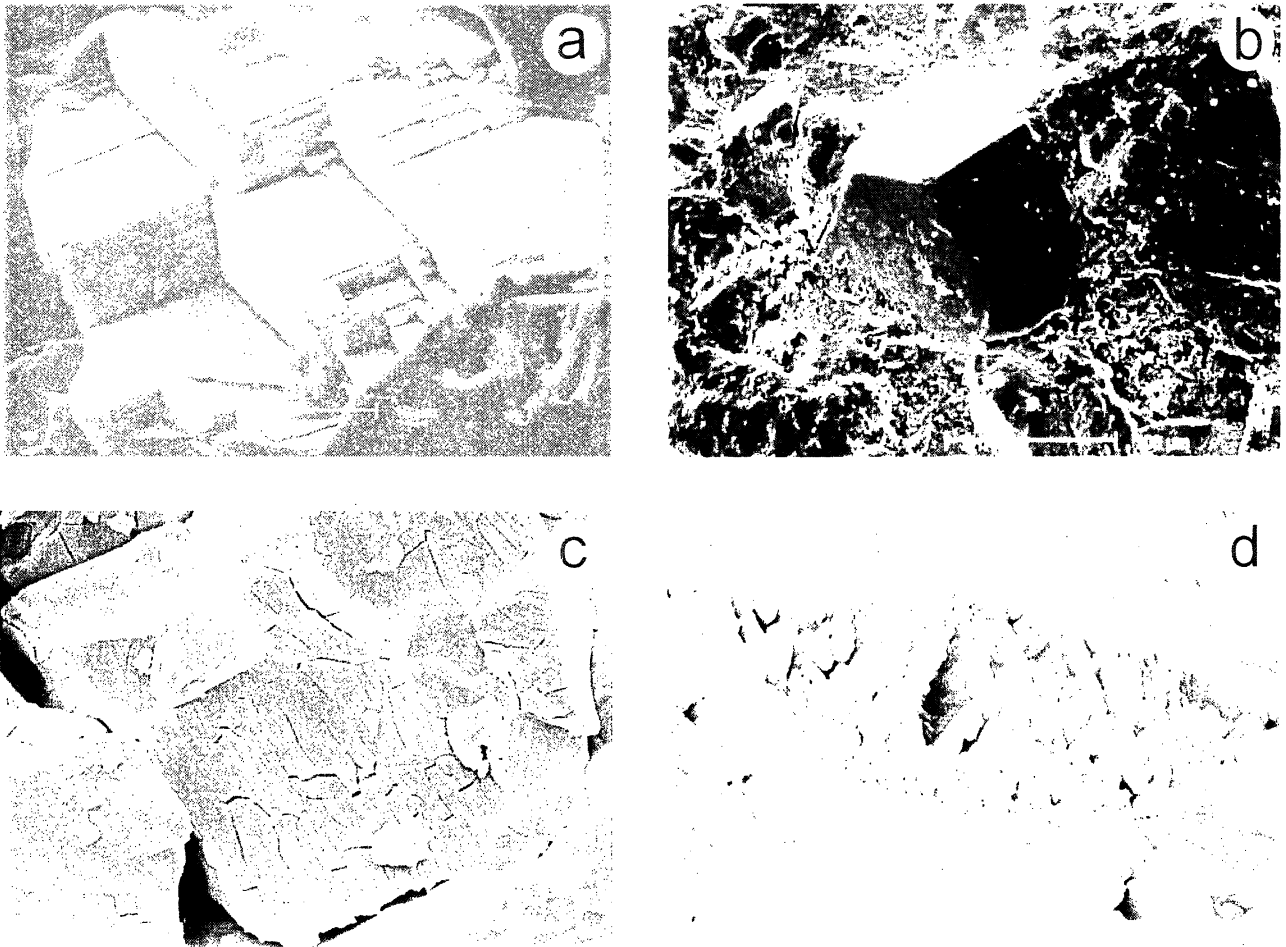


Figura 3.- Imágenes de microscopía electrónica de barrido de sulfuros de hierro en pizarras: (a) escalones de crecimiento de un cristal cúbico de pirita. (b) Pentágono-dodecaedro de pirita en pizarra, también sin alterar. (c) Alteraciones naturales sobre una cara de un cristal de pirrotina. (d) detalle de los pozos de corrosión natural sobre la pirrotina.

Figure 3.- Scanning electron microscopy images of iron sulphides on slates: (a) growing steps of a cubic crystal of pyrite. (b) Pentagonal-dodecahedron of pyrite on slate also without alteration. (c) Natural alteration on a crystal face of pyrrhotite. (d) Detail of the corrosion pits in pyrrhotite.

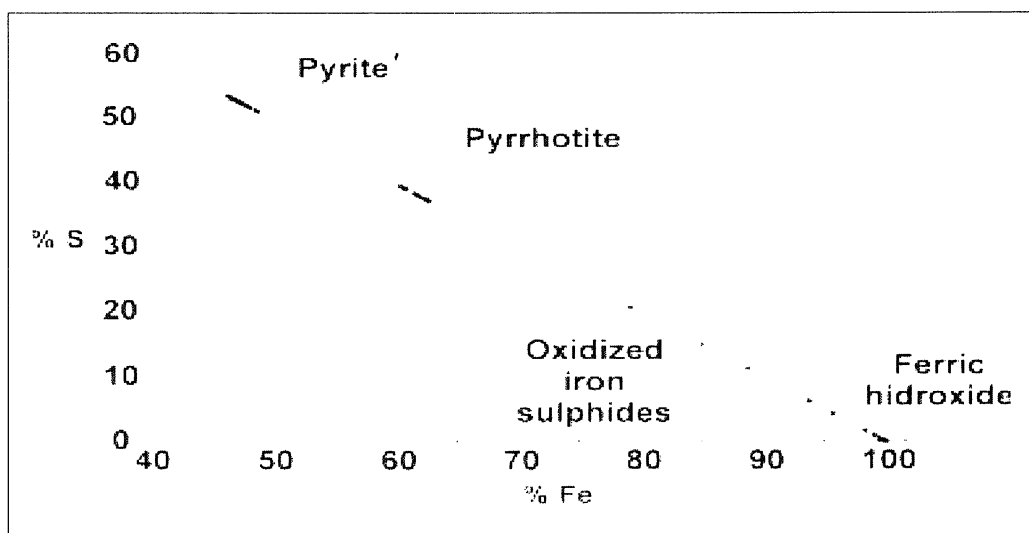


Figura 4.- Grafico XY de contenidos de hierro frente a contenidos de azufre de noventa muestras de sulfuros de hierro. Obsérvese cómo se agrupan en tres zonas diferentes: pirita, pirrotina y óxidos de hierro.

Figure 4.- XY plot of the iron content versus sulphur content of ninety iron sulphide samples. Note as three different areas can be grouped: pyrite, pyrrhotite and iron oxides

TABLA I/TABLE 1

Análisis químicos por microsonda electrónica de sulfuros de hierro de pizarras de techar (datos del gráfico XY)
(*Chemical analyses by electron-microprobe of iron sulphides from roofing slates (data in XY plot)*)

%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

las placas en posición horizontal, para provocar una oxidación acelerada, que las mancha de óxidos de hierro y permite diferenciarlos mejor. Además, esta operación no produce extensión del óxido de hierro que mancha la placa y oculta otros centros de oxidación, impidiendo su evaluación. Este método permite determinar la proporción de sulfuros de hierro en pizarra, automáticamente, por análisis de imagen. En nuestros experimentos, se seleccionaron más de 200 ventanas sobre superficies de pizarra con sulfuros y fueron digitalizadas fotográficamente con la cámara magnética.

hours. This produces an accelerated oxidation, which stains the iron sulphides allowing their observation. This operation does not produce extended staining, by gliding, which masks iron sulphides and stains the host rock, meaning their ratio cannot be evaluated. Using this improved method, the amount of iron sulphides in slate can also be determined automatically by image analyses. In our experiments, more than 200 windows were selected on the surface of the slate to be captured with the magnetic photographic camera. Using the

Utilizando esta rutina propuesta, la evaluación de los tipos de sulfuros de hierro, por microanálisis, y su abundancia en las placas de pizarra, por tratamiento de imágenes, es mejor y más rápido que según el método de la norma Española UNE, por este motivo, se recomienda su uso en los distritos mineros de pizarra. Quizás, el único inconveniente que presenta sea la necesaria utilización de equipos analíticos pesados, tales como la propia microsonda electrónica. Sin embargo, la agrupación de canteras y empresas productoras en las comarcas cercanas de Valdeorras (Orense) y La Cabrera (León) permitiría instalar el equipo, por ejemplo en el Centro Tecnológico de la Pizarra de Sobradelo de Valdeorras (Orense), que prestaría servicio a todas las empresas de la zona. Por otra parte, se podría instalar una versión más ligera del sistema utilizando una moderna lupa binocular SMZ1500 Nikon acoplada a un PC y un geólogo experto en mineralogía de visu de estos minerales de hierro.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la empresa Pizarrera gallega SAMACA por el acceso a sus instalaciones y los técnicos de SAMACA, José Carlos Barros, José Eladio Álvarez, Miguel López Delgado y José Manuel de Pedro Delgado por sus comentarios y enseñanzas prácticas sobre la pizarra. Los proyectos DGICYT PB98-0501 y el europeo PNICYDT 1FD97-0959-C03-01 financiaron los trabajos. A Paul Giblin la revisión crítica del manuscrito y a Rafael González Martín por los estudios de DRX.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) K. Blight, D. E. Ralph, S. Thurgate: *Pyrite surfaces after bio-leaching: a mechanism for bio-oxidation*. Hydrometallurgy Vol. 58, nº 3 (2000), pp. 227-237.
- (2) S. M. Lei, W. Q. Gong, C. X. Yuan: *Application of microbial oxidation of pyrite*. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition, Vol. 15, nº 1 (2000), pp. 49-53.
- (3) C. L. Jiang, X. H. Wang, B. K. Parekh: *Effect of sodium oleate on inhibiting pyrite oxidation*. International Journal of Mineral Processing, Vol. 58, nº (1-4), (2000), pp. 305-318.
- (4) I. Stubert, S. Peiffer: *Inhibition of the oxidation rate of pyrite at neutral pH in the presence of ascorbic acid*. Abstracts of Papers of The American Chemical Society, Vol. 213, (1997), p.13.
- (5) P. Costagliola, C. Cipriani, C. M. Delfa: *Pyrite oxidation: Protection using synthetic resins*. European Journal of Mineralogy, Vol. 9, nº 1 (1997), pp. 167-174.
- (6) J. García Guinea J., M. Lombardero, B. Roberts, J. Taboada. 1997. *Spanish roofing slate deposits*. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Vol. 106, pp. 205-214.
- (7) J. García Guinea, M. Lombardero, B. Roberts, A. Peto: *Mineralogy and microstructure of roofing slate: thermo-optical behaviour and fissility*. Materiales de Construcción, Vol. 48, nº 251 (1998), pp. 37-48.
- (8) J. García Guinea, V. Cardenas, V. Correcher, A. Delgado, M. Lombardero, J. C. Barros: *Dehydroxylation and Ostwald ripening effects in roofing slates*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Vol. 39 nº 3 (2000), pp. 85-90.
- (9) J. C. Barros: *Nuevos datos geológicos y cartográficos sobre el flanco Sur del Sinclinorio de Truchas (Ourense-León, NW de España)*. Cuaderno Lab. Xeológico de Laxe, Vol. 14 (1989), pp. 93-116.
- (10) K. Sasaki: *Raman study of the microbially mediated dissolution of pyrite by Thiobacillus ferrooxidans*. The Canadian Mineralogist, Vol. 35, (1997), pp. 999-1008.
- (11) A. Schippers, P. G. Jozsa, Sanz, W: *Sulphur chemistry in bacterial leaching of pyrite*. Applied and Environmental Microbiology, Vol. 62, nº 9, (1996), pp. 3424-3431.
- (12) P. Bacelar-Nicolau, J. Barrie: *Leaching of pyrite by acidophilic heterotrophic iron-oxidizing bacteria in pure and mixed cultures*. American Society for Microbiology, Vol. 62, nº 2, (1999), pp. 585-590.

* * *

proposed routine, the evaluation of the iron sulphide types by micro-analysis, and their ratio in slate tiles, by image analysis, is faster and more efficient than using the Spanish UNE norm, for this reason, we recommend its use in slate mining districts. Perhaps, the only inconvenience is the use of heavy analytical equipment such as the electron microprobe. However the congregation of slate production and the iron sulphide problem in the Valdeorras (Orense) area, would allow the possible installation of the electron microprobe, for instance, in the Slate Technological Centre of Sobradelo de Valdeorras (Orense). Additionally, an inexpensive version of this method could be implemented using a modern stereoscopic zoom microscope SMZ1500 Nikon and a PC computer, in the hands of an experienced geologist who could recognize these iron minerals.

ACKNOWLEDGEMENTS

We are grateful to Paul Giblin for the critical review of the manuscript, Rafael Gonzalez for the XRD recordings and SAMACA Cooperative for the industrial facilities. The Spanish DGICYT PB98-0501 and European PNICYDT 1FD97-0959-C03-01 projects supported the work.