

TÉCNICAS DE ESTUDIO DE LA POROSIDAD

El término porosidad, en sentido amplio, engloba distintos conceptos relacionados con los espacios vacíos: el volumen poroso (cuando se considera la porosidad como una propiedad física) y el sistema poroso o red de fracturas (atendiendo a la configuración de los espacios vacíos como un componente petrográfico o textural más de la roca). Su estudio puede ser abordado por distintos procedimientos, agrupados en dos categorías: *métodos directos*, orientados a la visualización del sistema poroso, y *métodos indirectos*, basados en técnicas instrumentales que permiten cuantificar determinadas características de los espacios vacíos.

1. MÉTODOS DIRECTOS

Estos métodos están indicados para observar los espacios vacíos: para visualizar su aspecto y su configuración tridimensional. Debe tenerse en cuenta que los espacios vacíos no son fáciles de observar, resultando mucho más difíciles de describir y cuantificar. En este caso se trata de ofrecer una visión global o de conjunto del espacio poroso, sin duda más real, pero esencialmente cualitativa. No obstante, también permiten realizar algunas cuantificaciones en determinados casos: para espacios vacíos de tamaño más o menos grande y homogéneo, a partir de su proyección en secciones bidimensionales.

1.1. Técnicas de estudio

De acuerdo con la escala de observación –determinada por el tamaño de los vacíos– se utilizan distintas técnicas: simple vista, microscopía óptica, microscopía electrónica, microscopías especiales: acústica, confocal, etc. El análisis de la porosidad requiere siempre una cuidadosa preparación de las muestras, de forma que durante su manipulación no se provoquen nuevos poros o fisuras (artefactos).

a) *Simple vista*. La observación puede ampliarse con ayuda de la lupa binocular.

- Este método indicado para espacios vacíos superiores normalmente a 1 mm.
- Es conveniente preparar superficies planas, más o menos pulidas.

b) *Microscopía óptica de polarización*. La observación puede realizarse con luz natural o polarizada, mediante técnicas microscópicas de transmisión, reflexión o fluorescencia, de acuerdo con la naturaleza y la preparación de la muestra.

- Método indicado para vacíos superiores a 10 μm (la máxima resolución del microscopio óptico se sitúa alrededor de 5 μm , y que el espesor de las láminas delgadas es normalmente de 30 μm).
- Preparación de las muestras: Requiere láminas delgadas obtenidas con sierra de baja deformación, sobre muestras previamente impregnadas con resinas al vacío y bajo presión. Deben utilizarse los procedimientos de iluminación y los aumentos adecuados para que resalten los espacios vacíos.
- En rocas fisuradas conviene añadir colorantes fluorescentes a las resinas y observar las muestras en microscopía de fluorescencia.

c) *Microscopía electrónica de barrido*. De acuerdo con método de formación de la imagen pueden realizarse distintas observaciones: el detector de electrones secundarios resalta la topografía, de interés para destacar discontinuidades (poros, fisuras); el detector de electrones retrodispersados depende también de la composición mineral, ya que en la imagen influye del número atómico; el detector de rayos X informa de la composición química de la muestra.

- Método indicado para los espacios vacíos inferiores a 0,1 μm .
 - Preparación de las muestras: Pueden observarse superficies de fractura, aunque son más apropiadas las superficies pulidas, sobre las que pueden realizarse tratamientos superficiales para resaltar la textura (ataque químico, desbaste iónico, etc.).
 - También pueden prepararse: moldes o negativos (metálicos, resinas, etc.) del sistema poroso –previa disolución de las fases minerales– y observar su aspecto tridimensional; réplicas de la superficie (de látex, resinas, etc.) más indicadas para observar la topografía.
- Ventajas: mayor poder de resolución, mayor profundidad de campo, imágenes tridimensionales, fácil preparación de las muestras.
 - Inconvenientes: representatividad de la muestra, que guarda relación con el tamaño de los espacios vacíos analizados.

d) *Microscopía óptica y electrónica sobre una misma muestra*. Precisa una preparación especial de la muestra: láminas delgadas pulidas y metalizadas, realizadas a partir de tacos de muestras impregnadas con resinas a las que se añaden colorantes fluorescentes, utilizando métodos de impregnación al vacío y sometidas después a presión para rellenar todos los vacíos, preparadas en todas sus etapas mediante sierras de baja deformación para evitar artefactos.

1.2. Procedimiento de estudio

a) *Observación y descripción de los espacios vacíos y del sistema poroso*. La descripción de los espacios vacíos suele realizarse dentro de su contexto textural, es decir relacionándoles con el resto de los componentes sólidos de la roca. Dicha descripción consiste en establecer tipos de poros, fundamentalmente descriptivos, pero que tengan significación genética. En este sentido cabe mencionar el análisis de la porosidad en carbonatos sedimentarios de Choquette y Pray (1970), que establece unos tipos básicos de poros y unos modificadores por su abundancia, tamaño y génesis.

b) *Cuantificación del volumen poroso o de parámetros del sistema poroso*. En este caso las determinaciones se realiza a partir de imágenes bidimensionales (la reconstrucción tridimensional de los espacios vacíos requiere tratamiento matemático complejo, situado en el campo de la estereología). Los espacios vacíos (poros y fisuras) son considerados como un componente más de la roca y se pueden cuantificar sus elementos texturales (tamaño, forma, etc.) de forma similar a como se realiza para los restantes componentes.

Las técnicas utilizadas para ello pueden agruparse en dos categorías: métodos manuales, cuando requieren la presencia del operador para la toma de datos, y métodos automáticos, basados en el tratamiento informático de imágenes.

- Los *métodos manuales* clásicos –utilizados mayoritariamente para determinar el porcentaje de espacios vacíos– son el contador de puntos y el ocular integrador. Se basan en la proporción existente entre el porcentaje de puntos interceptados sobre una malla por un determinado componente textural (los espacios vacíos en este caso) y el porcentaje que representa dicho componente en el conjunto de la roca (independientemente de su expresión en unidades de longitud, de superficie o de volumen).
- Los *métodos automáticos* surgieron con el desarrollo de analizadores de imágenes, y actualmente son los sistemas de proceso digital de imágenes. El proceso digital de imágenes se realiza mediante tratamiento informático e incluye distintos pasos: digitalización (imagen en gris), realce, filtrado, restauración (para mejorar los aspectos de interés de la imagen), clasificación, extracción de características (imagen binaria), medida de las mismas y tratamiento estadístico de los datos. Los principales parámetros obtenidos a partir de las imágenes tratadas, relativos a las características del sistema poroso, son:
 - Parámetros globales o del sistema poroso en su conjunto:
 - . Porcentaje de espacios vacíos en volumen (%)
 - . Superficie específica de los espacios vacíos (L^{-1})
 - . Rugosidad de la superficie (dimensión fractal)
 - Parámetros particulares o de elementos del sistema poroso:
 - . Tamaño (diámetro, distancia del eje a los bordes)
 - . Índices de forma (forma circular, elongación)
 - . Orientación, etc.

2. METODOS INDIRECTOS

Indicados para cuantificar la porosidad, considerada ésta como el volumen poroso total ocupado por los espacios vacíos, o bien fracciones de dicho volumen poroso en relación con determinados elementos del sistema poroso (tamaño, forma, grado de comunicación de los vacíos).

Se fundamentan en la determinación de ciertas propiedades físicas de las rocas, a partir de las cuales pueden deducirse diferentes parámetros cuantitativos de la porosidad (cantidad, tamaño, forma, etc.). Dichas propiedades, además, tienen gran interés en sí mismas, dada la información que suministran sobre el comportamiento de las rocas, de interés en el análisis de sus procesos de alteración.

2.1 Técnicas de análisis

Todas estas técnicas consisten en introducir fluidos (líquidos como el agua o el mercurio, o gases como el nitrógeno o el helio) en los espacios vacíos de la roca, y determinar el volumen de fluido introducido, lo que nos indica al volumen de vacíos existente.

Consideradas las distintas técnicas y las condiciones de ensayo, la determinación del fluido introducido puede realizarse en distintas etapas durante el proceso de llenado de los poros, y dichos valores parciales pueden relacionarse con diferentes aspectos del sistema poroso (tamaño de los poros, formas, etc.).

Debe tenerse en cuenta que mediante dichas técnicas se lleva a cabo la caracterización global del volumen de muestra ensayado como un todo homogéneo e isótropo, sin tener en cuenta las heterogeneidades que puedan presentar las muestras.

De acuerdo con las características de la porosidad y los elementos del sistema poroso que se deseen cuantificar se emplean distintas técnicas:

a) *Cuantificación del volumen poros*. Se obtiene a partir de la determinación del volumen total de fluido introducido en la roca. Las técnicas empleadas para ello son relativamente sencillas; no obstante, y en relación con dichas técnicas, pueden establecerse distintos conceptos o categorías de porosidad (total, abierta, accesible, efectiva, etc.). Las técnicas más utilizadas son:

- *Picnómetro*: permite determinar la densidad de los granos minerales y a partir de ella la porosidad total.
- *Pesada hidrostática*: permite determinar la densidad de la roca seca, la porosidad abierta (accesible al agua) y el contenido en agua en saturación.
- *Inyección de mercurio*: permite determinar la densidad de la roca seca y la porosidad abierta (accesible al Hg).

b) *Cuantificación de elementos del sistema poroso*. Se pueden obtener a partir de la medida de diferentes fracciones del volumen poroso, establecidas en relación con las distintas técnicas utilizadas o condiciones presentadas durante la realización de los ensayos. Los ensayos y técnicas más utilizadas son:

- *Sorción de agua y vapor de agua*: guarda relación con el tamaño y forma de los poros, en particular permiten calcular un tamaño teórico de poro de acuerdo con la ley de Jurin.
- *Inyección de mercurio*: indicada para determinar el tamaño de acceso de poro (suministra la distribución del volumen poroso en función de dicho tamaño, de acuerdo con la ley de Laplace), así como otros parámetros relacionados con el grado de comunicación del sistema poros (porosidad atrapada).
- *Absorción de gases*: más indicada para determinar la superficie específica, aunque también permite calcular el tamaño de los poros de acuerdo con la ley de Kelvin.

APÉNDICE 1

MICROSCOPIA DE FLUORESCENCIA

1. Introducción: conceptos, aplicaciones

La *fluorescencia* es la propiedad que poseen ciertas sustancias de absorber la luz y volverla a emitir en forma de radiación de mayor longitud de onda. Pueden darse otras definiciones: a) emisión de luz debida a un flujo de energía dentro del cuerpo emisor, que desaparece cuando se corta la energía de excitación; b) radiación emitida por una sustancia cuando es excitada por otra radiación incidente.

La fluorescencia junto con la fosforescencia se incluyen dentro del fenómeno más general de la *luminiscencia*, y se distinguen entre sí por que en la fluorescencia la emisión desaparece cuando cesa la iluminación y en la fosforescencia persiste más tiempo. La primera se debe a una transición óptica permitida y la emisión dura el tiempo de las transiciones radiactivas permitidas (10^{-8} s), la segunda a una transición óptica prohibida y la luminosidad dura más: horas, días, meses, etc.

La *microscopía de fluorescencia* es una técnica microscópica que se aplica al estudio de sustancias fluorescentes (sustancias que al ser excitadas emiten radiación visible), más compleja que la microscopía óptica. Normalmente precisa una fuente de luz distinta, filtros especiales para seleccionar la radiación incidente y la emitida, y que las muestras a observar sean fluorescentes. La mayoría de las sustancias no son fluorescentes, pero pueden prepararse de forma que ciertas partes lo sean; con frecuencia el interés de esta técnica radica en ello y, por tanto, depende de la correcta preparación de las muestras.

La fluorescencia tiene múltiples *aplicaciones*: en espectáculos, iluminación, análisis tanto en la industria (control de calidad) como en investigación, etc.:

- En espectáculos, se aplica cuando se utilizan sustancias fluorescentes (en tejidos, decoración), las cuales ante radiaciones no visibles (radiación UV) emiten luz visible, a veces de forma intermitente.
- En lámparas de fluorescencia o fluorescentes, donde se generan radiaciones UV que actúan sobre gases o sólidos para producir luz visible: blanca o coloreada. Son lámparas de descarga (necesitan un cebador) que tienen mayor eficacia luminosa que las más clásicas de incandescencia.
- Como técnica de análisis se aplica en la determinación de sustancias fluorescentes (minerales radiactivos, materia orgánica, etc.). También se aplica en sustancias no fluorescentes, cuando éstas admiten tinciones selectivas o impregnaciones con productos fluorescentes, permitiendo de este modo localizar y cuantificar la parte afectada (tinciones para distinguir proteínas y minerales, impregnaciones para los espacios vacíos de los materiales porosos).

En *fractografía* se utiliza la microscopía de fluorescencia para distinguir las fisuras del resto de las fases minerales sólidas. Previamente es preciso impregnar dichos espacios vacíos de la roca con una sustancia fluorescente. El procedimiento de impregnación es más o menos complejo dependiendo de las características del material.

Esta microscopía presenta gran interés en rocas fisuradas, sobre todo cuando son de pequeño tamaño (microfisuras), ya que resultan muy difíciles de distinguir por otras técnicas.

Es sabido que los espacios vacíos son, en general, más importantes que las fases sólidas en el comportamiento de los materiales. La distinción entre poros y fisuras también es esencial en determinadas propiedades y aplicaciones. Así, por ejemplo, la fisuración de una roca influye en su resistencia mecánica y, por tanto, afecta al proceso de molienda, proceso que interviene en la obtención de áridos, influyendo en última instancia en el coste del producto.

2. Fundamento físico

La luz es una radiación electromagnética correspondiente al espectro visible, su longitud de onda está comprendida aproximadamente entre 400 y 750 nm. Dicha radiación lleva asociada una energía que –según la teoría cuántica– se manifiesta en forma de cuantos de luz (fotones) y depende de la frecuencia de la radiación:

$$\Delta E = h \cdot \gamma; \quad \gamma = 1/\lambda, \text{ donde: } E = \text{energía}, \gamma = \text{frecuencia}, \lambda = \text{longitud de onda}, h = \text{cte de Plank}$$

En consecuencia, la longitud de onda y la energía están inversamente relacionadas. Las radiaciones ultravioletas (no visibles) son más energéticas y de menor longitud de onda (<400 nm) que las visibles. Dentro del espectro visible, el azul es también de mayor energía y de menor longitud de onda que el rojo.

El proceso de fluorescencia es el siguiente: una fuente –ultravioleta o luminosa– produce una radiación con suficiente energía (E_{ex}), denominada “radiación de excitación”, generando fotones con una determinada longitud de onda (λ_{ex}), que inciden sobre una sustancia fluorescente; esta absorbe la energía incidente, convierte una pequeña parte en calor y la mayor parte se utiliza en excitar sus átomos: desplazar los electrones de la capa exterior a niveles superiores de energía; al volver éstos a su estado inicial se desprende nueva energía (E_{em}) y esta radiación de emisión, denominada “radiación de fluorescencia”, se caracteriza por ser menos energética que la de excitación: los fotones emitidos o fluorescentes son de mayor longitud de onda (λ_{em}), y normalmente su luminosidad es más débil, es decir:

$$(E_{\text{ex}}) > (E_{\text{em}}) \quad \text{y} \quad (\lambda_{\text{ex}}) < (\lambda_{\text{em}})$$

La fluorescencia se origina cuando radiaciones de energía relativamente elevada –con frecuencia no visibles (UV)– inciden sobre materiales fluorescentes, produciendo emisión de radiaciones dentro del espectro visible, que hacen luminosos los materiales.

Existen distintos *tipos de microscopía de fluorescencia* según el tipo o fuente de radiación de excitación utilizada:

- Luz ultravioleta (denominada fluorescencia de UV): la radiación de excitación suele ser de longitud de onda 366 y/o 312 nm, la radiación fluorescente puede consistir en una o varias longitudes de onda del espectro visible.
- Luz azul: la radiación de excitación es azul (λ alrededor de 400 nm) y a veces también se emplea la luz verde, la radiación fluorescente se sitúa en la zona media y superior del espectro visible (rojo).

- Luz combinada: la radiación de excitación abarca cierta región del espectro incluyendo ultravioleta y azul, la radiación fluorescente también abarca distintas zonas del espectro visible. Se emplea para muestras que contienen distintas sustancias fluorescentes.

3. Preparación del material

Pueden establecerse distintas clases de sustancias en relación con su comportamiento frente a la fluorescencia:

- Con fluorescencia primaria: se conocen genéricamente como fluorocromos. Son sustancias con fluorescencia natural (cuando son excitadas emiten luz) y, por tanto, pueden ser observadas al microscopio de fluorescencia directamente: no requieren especial preparación. Con frecuencia son compuestos de elevado número atómico, dada su mayor facilidad para realizar los saltos electrónicos requeridos, siendo a veces radiactivos y se utilizan como trazadores en muestras orgánicas e inorgánicas (rodamina B, compuestos de uranilo, etc.). Algunos minerales poseen fluorescencia natural: apatito, fluorita, compuestos de uranio, etc.
- Con fluorescencia secundaria. No son sustancias fluorescentes naturales, pero admiten tratamientos con sustancias fluorescentes, con el fin de ser observadas al microscopio de fluorescencia. Las muestras requieren una preparación más o menos compleja, basadas normalmente en procesos de tinción o de impregnación con fluorocromos, y su correcta preparación condiciona los resultados obtenidos.

4. Microscopio de fluorescencia

No presenta diferencias esenciales en cuanto a su sistema óptico y mecánico con un microscopio óptico normal; éste puede ser convertido en microscopio de fluorescencia con las siguientes *modificaciones*:

- Fuente luminosa, capaz de generar la radiación de excitación (UV o azul). Para la fluorescencia de ultravioleta se utilizan lámparas de vapor de mercurio y para la azul lámparas halógenas.
- Filtros de excitación. Dejan pasar sólo la radiación requerida, según el tipo de fluorescencia utilizada, eliminando el resto de las longitudes de ondas emitidas.
- Filtros de supresión, absorción o barrera. Suprimen la radiación de excitación que no ha sido absorbida por la muestra ni ha producido fluorescencia. Dicha radiación puede interferir con la luz fluorescente emitida y, además, puede ser nociva (caso de UV). También se utilizan para eliminar ciertas longitudes de onda de la radiación fluorescente.

Se distinguen dos *modalidades de microscopía de fluorescencia*, de acuerdo con el camino recorrido por la radiación que incide sobre la muestra:

- Luz transmitida. Se divide a su vez en campo claro y campo oscuro. Inicialmente se utilizó luz transmitida en campo claro, pero presentaba problemas, dada la baja luminosidad de la luz fluorescente: la emisión fluorescente se produce en la parte baja de la muestra y al atravesar el espesor restante pierde intensidad. En parte estos problemas se solucionaron con la de campo oscuro.

- Luz reflejada. Esta microscopía es cada vez más utilizada, dadas sus ventajas:
 - El objetivo actúa de condensador, eliminándose los problemas de centrado.
 - La radiación de excitación incide sobre la parte superficial de la muestra más próxima al objetivo y la luz fluorescente no sufre pérdidas de intensidad.
 - La radiación de excitación es perpendicular a la dirección del objetivo y la que se pierde no interfiere con la fluorescente.
 - Existen reflectores especiales para fluorescencia que actúan a la vez como filtros de excitación y de supresión, conocidos como “reflectores cromáticos” o divisores de haz. Están formados por espejos recubiertos con películas de interferencia que reflejan sólo ciertas longitudes de ondas y el resto son transmitidas.

5. Procedimiento de trabajo

Aplicación de la microscopía de fluorescencia a la observación y cuantificación de fisuras en granitos y mármoles. Se utiliza un microscopio de fluorescencia de luz reflejada y las muestras están impregnadas con resinas fluorescentes, realizando las observaciones sobre láminas delgadas (también pueden utilizarse probetas pulidas).

Etapas:

1. Observación de las fisuras y descripción de la red fractográfica. Una característica importante es la existencia de anisotropía, ya que va a condicionar la toma de datos: deberán realizarse en dos direcciones determinadas, ortogonales entre sí.
2. Cuantificación de las fisuras. Se define el estado de microfisuración de la roca a partir del índice “densidad lineal de fisuración”, de acuerdo con la expresión:

$$DLF = \Sigma I / \Sigma L$$

donde:

- “DLF” = densidad lineal de fisuración (ó DCL = densidad lineal de crack),
- “I” = nº de intersecciones de las fisuras con el eje del retículo (para un campo dado),
- “L” = longitud del eje del retículo (depende del aumento del microscopio).

En la práctica, si se dispone de un carro portamuestras con escala milimetrada, “I” es el número total de intersecciones de las fisuras con uno de los ejes del retículo, cuando la muestra se desplaza a lo largo de dicho eje la longitud “L” (por ejemplo: 2 cm). Los valores obtenidos no son adimensionales, su dimensión es: longitud⁻¹.

Observaciones:

- En materiales anisótropos es preciso realizar las determinaciones en las direcciones de mayor y menor fisuración.
- En muchos microscopios de reflexión se puede utilizar también luz transmitida y polarizada, entonces –cuando se trabaja con láminas delgadas– es posible situar las fisuras en el contexto textural de la roca.
- Pueden definirse otros índices de fisuración, como es el denominado: “densidad de microfisuración” = $DLF \cdot (\pi/2)$. Su valor es, por tanto, linealmente dependiente de la densidad lineal de fisuras.
- Con frecuencia los valores obtenidos se utilizan en términos relativos, por ejemplo para comparar muestras sanas y alteradas (muestras que han sufrido procesos térmicos o mecánicos).