

Técnicas de análisis del sistema poroso de materiales pétreos ornamentales: usos y limitaciones

CARLOS RODRÍGUEZ-NAVARRO (*)
EDUARDO SEBASTIÁN (**)

RESUMEN Se lleva a cabo un estudio exhaustivo de las diversas técnicas y metodologías que permiten conocer la porometría (porosidad total, distribución de tamaños de acceso de poros y su morfología) de materiales pétreos utilizados en Patrimonio Arquitectónico. Se repasan sus utilidades y limitaciones, aplicándolo de forma práctica en las calizas biomicriticas de la Catedral de Jaén.

ANALYTICAL TECHNIQUES FOR PORE-SYSTEM EVALUATION OF ORNAMENTAL STONES: USES AND LIMITATIONS

ABSTRACT An exhaustive study is carried out on the diverse techniques and methodologies which allow the verification of the porous state (the total porosity, the distribution of the pores access sizes and their morphology) of the stone materials used in Architectural Heritage. Their uses and limitations are revised, by applying them to the practical case of the biomicritic limestone in the Cathedral of Jaén.

Palabras clave: Porosidad; Porometría; Técnicas de medición; Rocas ornamentales; Calizas Biomicriticas.

1. INTRODUCCIÓN

Un material pétreo, se compone de un agregado mono o poliminerálico, de forma que entre este tipo de constituyentes cristalinos (a veces también, amorfos) pueden existir una serie de espacios vacíos. Tales espacios -poros y fisuras- constituyen un componente petrográfico esencial de una roca ya que en gran medida su volumen y distribución condicionan las características tanto de uso, como de alterabilidad y/o durabilidad (Montoto, 1963; Alonso, 1986) en el caso de ser usada con fines ornamentales.

Los poros o espacios vacíos de una roca se caracterizan por una serie de propiedades o parámetros que es posible cuantificar: presentan una cierta geometría (esféricas, cilíndricas, planares, etc.), unas dimensiones características (macroporos, mesoporos o microporos), una cierta continuidad o grado de conexión entre ellos (porosidad interrelática, porosidad eficaz o intercomunicada, etc.), comunicación que puede realizarse por medio de poros de distinto tamaño y/o morfología (fisuras, conductos, "pore throat"), etc. Todo ello contribuye a determinar la morfología y características espaciales del entramado poroso de una roca.

Además, cada roca presenta un volumen de poros que es posible cuantificar. Así, se define la porosidad de una roca como el porcentaje en volumen de espacios vacíos respecto al

volumen total de la misma. El valor absoluto de porosidad de una roca ha permitido por ejemplo clasificarla en categorías muy diversas para su uso industrial y ornamental. Se denominan rocas muy poco porosas o de baja porosidad aquellas que, como el mármol o el granito, rara vez superan el 5 % del volumen de poros; de porosidad intermedia, aquellas con valores de porosidad comprendidos entre el 5 y el 20 % (la mayoría de las calizas y dolomías). Por último, aquellas con porosidad mayor del 20 %, son consideradas como muy porosas (calcarentas, travertinos, pumitas, etc.).

El valor absoluto de porosidad de una roca es un dato de cierta relevancia, pero que adolece de grandes limitaciones si se pretende a partir de él establecer el comportamiento de la misma frente a problemas de alteración. Se hace necesario, por tanto, realizar una serie de puntualizaciones.

La porosidad en rocas carbonatadas, y en general en todas las rocas sedimentarias, se distribuye como un entramado interconectado tridimensionalmente. Los poros pueden ser considerados como nudos en los que confluyen diferentes conductos (Scheidegger, 1974; Dullien, 1979), reflejando de forma inmediata la capacidad de retener o almacenar un fluido (líquido o gas) en una roca. Por el contrario, los conductos controlan la dinámica del transporte de estos. En el caso de que existan poros, pero no haya conductos que los comuniquen entre sí y a su vez con el exterior, este volumen poroso no tendrá ninguna incidencia ante fenómenos de alteración química, pudiendo afectar el comportamiento elástico y mecánico de la roca. Así, se define la porosidad eficaz o comunicada de una roca, como el volumen de poros que presentan un cierto grado de conexión, de forma que un fluido (líquido o gas), puede ser transportado a través de

(*) Doctor en Geología. Dpto. de Mineralogía y Petrología - IACT. Universidad de Granada - CSIC.

(**) Doctor en Geología. Dpto. de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada.

ellos por todo el volumen de esta. Por contra, la porosidad cerrada o no comunicada, como su nombre indica, es aquel volumen de poros de una roca que no presentan ningún tipo de comunicación con los poros de su alrededor. Este último tipo de poros no contribuyen a la permeabilidad o al transporte de un fluido en el seno poroso de una roca.

El espacio poroso de una roca ornamental (sobre todo el intercomunicado), considerado desde el punto de vista de su incidencia en la futura durabilidad, o alterabilidad al ser emplazado en un edificio, juega un papel fundamental dado que:

- Pone en contacto el interior de la misma (cada componente mineralógico y textural) con el exterior.
- Es el medio de transporte de todo tipo de fluidos que pueden actuar directamente en su degradación tanto física como química.
- En gran medida condiciona otra serie de características petrofísicas de una roca, como por ejemplo: dureza, resistencia mecánica, permeabilidad, conductibilidad.

Otra de las características fundamentales del espacio poroso, además de su porosidad total y eficaz, es el llamado "espectro de porosidad" (Prevosteau et al., 1970), esto es, la distribución del tamaño de poro. Tan importante o más que la porosidad de una roca, es determinar qué tipo de poros son los más abundantes y cómo es la distribución de sus tamaños (en volumen y en %). La cuantificación de este último parámetro es casi más importante que el conocimiento de la porosidad total, para la correcta evaluación de la durabilidad de un material poroso frente a procesos tales como hielo/deshielo (Everett, 1958; Litvan, 1981) y cristalización de sales (Pitzner & Snelhage, 1982); o en la evaluación de su comportamiento frente al agua (Vos, 1978); o para cuantificar su reactividad química-área superficial (Boucher, 1976) y propiedades estructurales (Everett, 1958).

En el estudio de las características del sistema poroso de una roca ornamental es necesario analizar los siguientes parámetros:

A) TAMAÑO

Nunca se podrán dar datos absolutos, ya que dada la heterogeneidad de una roca, y de su espacio poroso, tan sólo es posible determinar valores promedio.

Diversos autores han realizado clasificaciones tratando de agrupar los tipos de poro según su tamaño; generalmente los límites entre cada grupo, aunque puedan parecer arbitrarios, suelen deberse a los límites específicos de una técnica de estudio o a propiedades físico-químicas.

Así, Choquette & Pray (1970), en estudios de petrología sedimentaria, distinguen entre:

- Megaporos (radio > 4 mm).
- Mesoporos (4 mm > radio > 60 µm).
- Microporos (radio < 60 µm).

Otros autores, evidentemente con una visión diferente de la de un petrólogo, establecen la división entre macro, micro y mesoporos, en valores diferentes:

La clasificación de la IUPAC, utilizada en estudios de quimiadsorción y catálisis (Boucher, 1976) establece los siguientes límites:

- Megaporos o macroporos (radio > 50 nm).
- Mesoporos (2 nm < radio < 2 µm).
- Microporos (radio < 2 nm).

En estudios de alteración de materiales pétreos ornamentales y en geología del petróleo, los límites suelen establecerse en base a las limitaciones instrumentales, de las técnicas de medida de la distribución del tamaño de poro.

Así, Russell (1927), uno de los pioneros en este campo de investigación, estudiando el sistema poroso de materiales pétreos ornamentales, con técnicas de microscopía de luz polarizada tanto transmitida como en secciones pulidas con luz reflejada, estimó que en materiales de elevada durabilidad existía una gran proporción de poros de tamaños (diámetros) mayores de 5 µm. Por el contrario, en materiales de baja durabilidad, con coeficientes de saturación muy elevados, predominaban los poros más finos, de tamaños generalmente menores de 5 µm. A los primeros, de mayor tamaño los denominó **macroporos** y los más pequeños **microporos**. En un intento de evaluar numéricamente la extensión espacial de cada tipo de poro, definió la **Macroporosidad**, como el volumen de poros mayores de 5 µm, siendo el volumen de poros menores de este tamaño, la **microporosidad**. La macroporosidad la estimó mediante análisis por "cuenta de puntos" (point counter), mientras que la microporosidad la estimó como la diferencia entre la porosidad total de la roca establecida por pesada hidrostática (sometida a saturación en vacío), y la macroporosidad.

Este tipo de clasificación fue tomada por diferentes autores en la primera mitad del siglo XX. Posteriormente, Honeyborne & Harris (1958) estudiaron detalladamente la durabilidad de diversos materiales pétreos ante fenómenos de hielo/deshielo y cristalización de sales (basándose en datos de Schaffer, 1932), estimando la distribución del sistema poroso con métodos más novedosos (succión) y comprobaron que la estimación realizada por Russell (1927) era completamente exacta.

Ashurst & Dimes (1977), Zehnder (1982) y Veniale & Zezza (1987), basándose en los límites establecidos por la observación del sistema poroso por microscopía óptica, establecieron la siguiente clasificación, que es coincidente con la anteriormente expuesta:

- Macroporos (radio > 2.5 µm).
- Microporos (radio < 2.5 µm).

Otros (Riganti et al, 1981; Pellerin, 1980; Ordaz y Esbert, 1985), basándose en datos obtenidos por la técnica de porosimetría de inyección de Hg, establecen el límite entre macroporos y microporos en 7.5 µm de radio de acceso de poro.

En este trabajo se considerará el límite entre macro y microporos en el valor determinado por Russell (1927), esto es: 2.5 µm de radio de poro.

B) GEOMETRÍA

Como ya se ha señalado, la geometría y tipo de poros en rocas carbonatadas es muy compleja. En su mayoría, la porosidad de este tipo de rocas es de tipo diagenético en origen (Moore, 1979), por ello los diferentes intentos de clasificación del tipo de poros existente en estas rocas, suelen ser bastante complejos (Flügel, 1982). La clasificación de este tipo más simple, extendida y utilizada, es la propuesta por Choquette & Pray (1970). Esta tiene en consideración cuatro elementos:

- 1) tipos básicos de porosidad.
- 2) tiempo y origen de la misma.
- 3) tamaño y forma de poro.
- 4) abundancia.

Los tipos generales de porosidad definidos por estos autores son los siguientes:

"*Fabric selective*": poros definidos por elementos de fábrica de la roca como granos y bioclastos.

"*Non-fabric selective*": son elementos de porosidad que se superponen a los elementos de fábrica originales. (Ej. fracturas).

"*Fabric selective or not*": pueden superponerse a elementos de fábrica o no.

2. TÉCNICAS DE ESTUDIO DEL SISTEMA POROSO DE UN MATERIAL PÉTREO.

A) DIRECTAS

Son aquellas que permiten observar el espacio poroso de forma directa. Fundamentalmente son técnicas de microscopía, entre las que destacan tanto por su facilidad de uso como por los óptimos resultados ofrecidos, las siguientes:

A) Microscopía óptica de luz polarizada (con o sin análisis digital de imágenes).

B) Microscopía electrónica de barrido (SEM).

A) La primera de ellas, **microscopía óptica**, permite, en una sección bidimensional, caracterizar y cuantificar el sistema poroso de una roca (Russell, 1927). El uso de técnicas de impregnación con resinas coloreadas (Waldo & Yuster, 1937) o más específicamente fluorescentes (Caye et al., 1970) permitió una mejor observación de los espacios vacíos. El origen de esta técnica de impregnación, para resaltar la geometría de un medio poroso, apareció en estudios de petrología sedimentaria, en los cuales se trató de realizar réplicas en tres dimensiones del espacio poroso, rellenándolo con una resina, y disolviendo el resto de la roca (con HCl en carbonatos), pudiendo observar bajo el microscopio esta réplica, una vez realizada una lámina delgada (Pittman and Duschatko, 1970).

Actualmente el uso de métodos de impregnación con fluorostina, y observación en microscopio de luz ultravioleta tanto en condiciones de luz transmitida como reflejada (Wardlaw et al., 1988), se hallan muy desarrollados. La cuantificación del medio poroso, inicialmente se llevaba a cabo por métodos "Point counting", los cuales presentaban errores muy acusados (Dallien & Batun, 1970).

El uso de técnicas de Análisis Digital de Imágenes, ha permitido obviar este tipo de problemas, permitiendo una cuantificación más exacta tanto de la forma y dimensiones, como de la distribución del espacio poroso.

El análisis petrográfico de imágenes (Ehrlich et al., 1989) es un término que engloba una serie de procedimientos diseñados para caracterizar de forma precisa el "pattern" de porosidad observado en una lámina delgada. Su objetivo es desarrollar una metodología que:

- a) proporcione datos precisos, de forma objetiva, para ser correlacionados con medidas de tipo físico.
- b) permita mantener una cierta continuidad con medidas establecidas con métodos preexistentes (algo más subjetivos).

Esta técnica (Etris et al., 1988), comienza con la adquisición de imágenes digitalizadas, tomadas del microscopio petrográfico. Una imagen digitalizada (en pixels) permite discriminar los "pixels" correspondientes a poros, de aquellos correspondientes a la matriz u otros componentes petrográficos (Crabtree et al., 1984), produciendo una imagen binaria (blanco y negro). Un análisis planimétrico (por medio de

una computadora), que puede ser el llamado "**Erosion-dilation differentiation**" (Crabtree et al., 1984) permite cuantificar el área de cada tipo de poro, así como deducir un *factor de forma* del mismo. Finalmente se obtienen distribuciones de frecuencia de cada tamaño y/o forma de poro (espectro de porosidad).

Un análisis porométrico de este tipo presenta indudables ventajas ya que cuantifica directamente "lo que se ve", es en cierta medida muy real. Sin embargo existe una gran limitación: es necesario realizar un gran número de medidas para que pueda ser representativo a gran escala. Esto hace necesario el análisis de múltiples láminas de un mismo elemento, repitiéndose en un gran número de zonas de cada una de ellas.

La segunda gran limitación de esta técnica es la imposibilidad física de cuantificar poros menores de 2,5 μm . de radio (límite de resolución de un microscopio petrográfico).

Fitzner (1987, 1990), Fitzner & Kownatzki (1991) pusieron a punto este tipo de técnica, consiguiendo que el análisis digital de imágenes del sistema poroso en materiales pétreos ornamentales pudiese ser llevado a cabo sin realizar una impregnación previa con fluorescencia (sólo en el caso de rocas carbonatadas), obteniendo resultados muy satisfactorios, que permitían una adecuada correlación con otro tipo de técnicas de análisis del sistema poroso (MIP, BET, saturación de agua en vacío).

B) La **microscopía electrónica de barrido**, en las últimas décadas, se ha mostrado como una de las técnicas más resolutivas a la hora de abordar el estudio del sistema poroso de materiales pétreos, especialmente aquellos con un elevado porcentaje de microporos (Pittman & Duschatko, 1970).

Esta técnica permite obtener información directa de la forma, tamaño y distribución tridimensional del sistema poroso de una roca (Honjo & Fischer, 1965); (Gaida et al., 1973), al tiempo que ofrece la posibilidad de su cuantificación mediante el uso de técnicas de análisis digital de imágenes (Rodríguez-Navarro & Sebastian, 1992).

Han sido propuestos diversos métodos de observación del sistema poroso mediante SEM. Originalmente, Pittman & Duschatko (1970) así como Wardlaw (1976), diseñaron una metodología de análisis de "pore cast", esto es, moldes del sistema poroso de una roca, la cual una vez impregnada en vacío con una resina plástica, era disuelta (algo sumamente fácil en rocas carbonatadas) observándose la impronta de su sistema poroso, tanto en bloques como en secciones (láminas delgadas). Esto permitía obtener información muy útil sobre las conexiones entre diferentes poros a muy pequeña escala. Las limitaciones a este método surgían de la alteración sufrida por el sistema poroso al ser manipulado este molde, ya que en gran parte de los casos, los microporos o no se rellenaban, o su molde era extremadamente frágil.

Otros autores, como Weinbrandt & Fast (1969) y Alonso et al. (1987) examinaron secciones pulidas o talladas de rocas sedimentarias mediante SEM, para evaluar las características de su sistema poroso, con grandes limitaciones debidas a la escasa representatividad de una sola sección.

Rodríguez-Navarro & Sebastián (1992) basándose en las características fractales de un medio poroso natural, mediante la observación por SEM a diferente magnificación de bloques no tallados de rocas ornamentales (carbonatadas), dedujeron que era posible cuantificar la morfología y distribución del tamaño de poro en un gran espectro de tamaños.

El uso de métodos de análisis digital de imágenes, junto con este tipo de técnica, permite, al igual que en el caso de

microscopía de luz polarizada, una correcta cuantificación de los datos obtenidos.

B) INDIRECTAS

Existe todo un complejo grupo de técnicas de análisis del sistema poroso que permite obtener, en base a propiedades físico-químicas de un determinado fluido (líquido o gas), o una radiación (rayos X o neutrones), información indirecta del mismo, al entrar en contacto con éste.

Los métodos y técnicas más utilizadas son los siguientes:

- Métodos de succión.
- BET: Adsorción de N_2 .
- Pienometría de He.
- Saturación de agua en vacío.
- Difracción de Rayos X (o de neutrones) de bajo ángulo.
- Porosimetría de inyección Hg (MIP).

MÉTODOS DE SUCCION

Se basan en la relación existente entre fenómenos de succión y el contenido de humedad de un material poroso, de forma que su capacidad de retener agua de condensación puede ser estimada en base a la distribución de su sistema poroso (De Castro, 1974, 1979).

El agua es retenida en un material poroso por fenómenos de adsorción y tensión superficial (sobre todo el último). La succión representa la presión negativa por la cual el agua es atrapada en las paredes de un poro de dimensiones determinadas, variando de forma continua con la variación del contenido en humedad desde un valor cero en materiales saturados, hasta valores de varios miles de Kg.f/cm², en materiales completamente secos.

El grado de succión (F) que presenta un sólido poroso podemos expresarlo en función de la altura que alcanza un fluido en un capilar; por convenio se expresa en escala logarítmica como:

$$pF = \log h$$

Donde h (altura) es mayor a medida que el radio de poro (o capilar) es menor. Este hecho viene expresado por la siguiente fórmula:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g r}$$

- donde: σ es la tensión superficial.
 θ es el ángulo de contacto (sólido/líquido).
 ρ es la densidad (líquido).
 g es la aceleración de la gravedad.
 r es el radio del capilar.

La succión, también se puede expresar en términos de humedad relativa de la atmósfera con la que el material poroso estaría en equilibrio:

$$h = \frac{RT}{Mg} \lg \frac{\phi}{100}$$

- donde: R es la constante de los gases.
 T es la temperatura.
 ϕ es la humedad relativa.
 M es el peso molecular del H_2O .
 h es la succión expresada en cm de agua.

Luego la cantidad de humedad de una roca (W), permite determinar el volumen de poros, de radio conocido, para cada condición de humedad relativa según la siguiente fórmula:

$$n = W/d$$

- donde: n es la porosidad abierta (en %).
 d es la densidad relativa de la muestra en cada instante $t(dt)$.

Los métodos de succión más comunes son:

- "Suction plate method", válido para pF comprendidos entre 0 y 3, determinándose poros de diámetros comprendidos entre 2979 μm y 2.97 μm .
- "Pressure membrane", método utilizado para valores de pF comprendidos entre 3 y 4.2 (diámetros de poro entre 2.97 μm y 0.19 μm).
- "Vacuum dissector", desde pF de 4.2 a pF de 7, pudiendo llegar a medirse poros de hasta 0.052 μm .

Los detalles de cada método y procedimiento de ensayo se recogen en las recomendaciones RILEM/PEN25, test n° 1.4 (1980).

ADSORCION DE N_2 : BET

La cantidad de gas o vapor adsorbida por un sólido poroso en función de la presión, a temperatura constante es la denominada isoterma de adsorción. Esta depende en gran medida de la distribución del tamaño de poro del sólido en cuestión.

Hay dos técnicas fundamentales para determinar una isoterma de adsorción: por gravimetría y por volumetría. La primera, y más utilizada, consiste en evaluar la masa del fluido adsorbido con una balanza electromagnética; la segunda comprende la adsorción de un gas, determinando el volumen adsorbido por diferencias de presión.

En este tipo de técnicas es posible utilizar como adsorbato un número muy elevado de fluidos; sin embargo los mejores resultados en materiales porosos naturales (rocas) se obtienen con N_2 (Boucher, 1976).

Esta técnica (BET) permite determinar el volumen de poros de un rango de tamaños que oscila entre 2 nm y 50 nm. Estas dimensiones corresponden a microporosidad (según la clasificación de Russell, (1927) y según la IUPAC serían los denominados mesoporos).

El límite superior, 0.05 μm , se superpone al límite inferior de la técnica de porosimetría de inyección de Hg. El inferior, 2nm, se debe a que en este tamaño de poro solo se permite la adsorción de una monocapa de N_2 .

A partir de los datos de una isoterma de adsorción es posible obtener la distribución de tamaño de poro, mediante el uso de la ecuación de Kelvin (con ciertas limitaciones señaladas por Everett, 1958):

$$RT \ln \frac{p}{p_0} = \frac{2V\gamma \cos \theta}{r}$$

- donde: θ es el ángulo de contacto.
 γ es la tensión interfacial (sólido-fluido).
 V es el volumen adsorbido.
 p/p_0 es la variación de presión.
 r es el radio de poro.

Si en dicha ecuación consideramos constantes γ y θ , para cada valor p/p_0 , obtendremos un valor de r .

Una curva de isoterma de adsorción representa la variación de p/p_0 en función del incremento de peso (W) en la muestra que adsorbe N_2 . Diferenciado W respecto a r , se obtiene una curva de distribución de tamaño de acceso de poro.

PICNOMETRÍA DE HE

El Helio es uno de los gases con menor tamaño de molécula. Debido a esta característica, en contacto con un sólido poroso, ocupa todos los huecos del mismo. Por ello, este gas permite evaluar de forma muy precisa el volumen total de poros de una muestra, o lo que es igual, obtener la porosidad real de la misma.

El método de medida es el siguiente. Se introduce una muestra en una cámara de volumen conocido, conectada a otra de igual volumen. Estando ambas cámaras vacías, se introduce He en una de ellas (a P y T constantes), y se determina la presión del mismo cuando se ponen en comunicación ambas cámaras (P_1). A continuación se introduce la muestra en una de las cámaras, se realiza vacío en ellas (10^{-4} Torr), y se introduce He en la cámara contigua (con P y T también constantes). Se ponen en comunicación ambas cámaras y se controla la presión de He en su interior (P_2). La diferencia entre P_1 y P_2 es proporcional al volumen de la muestra V_{poro} (sin considerar el volumen poroso). Por otro método (por ejemplo, inmersión en Hg) se determina el volumen total de la muestra, V_{total} (considerando los espacios vacíos). Por diferencia entre V_{total} y V_{poro} se obtiene el volumen poroso, o sea, la porosidad total.

SATURACIÓN DE AGUA EN VACÍO

Este método permite determinar la porosidad eficaz de una muestra (porosidad accesible al agua).

Fue establecido por Hirschwald (1912) y normalizado por la RILEM/PEM25 (1980). Permite, por pesada hidrostática de una muestra saturada de agua en vacío, obtener su peso hidrostático (M_h). Conociendo su peso seco (M_s) y el peso de la misma una vez saturada (M_w), es posible determinar el valor de la porosidad accesible al agua (n) mediante la siguiente fórmula:

$$n = 100 \frac{M_s - M_h}{M_w - M_h}$$

Este es uno de los métodos más simples y a la vez más utilizados para evaluar la porosidad eficaz de una roca (Vos, 1976), pero no da ningún tipo de información sobre la distribución del tamaño de poro (al igual que el método de picnometría de He).

DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE BAJO ÁNGULO

Cuando un haz monocromático de rayos X (o cualquier otro tipo de radiación), incide sobre un sólido cristalino, se produce difracción en algunas direcciones, cuya intensidad permite obtener conclusiones acerca del grado o nivel de compactación de este (o lo que es lo mismo su porosidad).

Para ello, se emplea la difracción a bajo ángulo ($<2^\circ$), que permite medir poros en un rango de tamaños comprendido entre 0.5 y 50 nm. También se utiliza cada vez con mayor asiduidad, la difracción de neutrones, para este mismo tipo de determinaciones (Rodríguez, 1990).

POROSIMETRÍA DE INYECCIÓN DE HG

Ya en el año 1842, Smetum, mencionó la posibilidad de forzar la entrada de Hg (líquido que no moja) en la madera para así demostrar su estructura porosa. Sin embargo,

hasta 1921, el uso de este principio no fue tenido en cuenta, hasta que Washburn (1921) sugirió que se podía obtener la distribución de tamaño de acceso de poro de un sólido a partir de la penetración a presión creciente del Mercurio en su seno.

Teniendo en cuenta este principio, Henderson et al. (1940) aplicaron las consideraciones de Washburn para determinar la distribución del sistema poroso de diverso tipo de arcillas.

Ritter and Drake (1945), en base a las anteriores experiencias construyeron el primer aparato de porosimetría de inyección de Hg, en el que se han basado todos los actualmente existentes.

El principio físico de esta técnica de medida de la distribución del tamaño de poro de un sólido, se basa en que el Hg es un líquido que no moja a la gran mayoría de las sustancias naturales; esto es, presenta un ángulo de contacto $> 90^\circ$. Por ello, si el Hg en contacto con una sustancia porosa, se ve sometido a una presión de confinamiento, a medida que esta aumenta, va accediendo al seno poroso de la misma; de forma que a presiones mayores va penetrando en poros cada vez más pequeños. En este proceso juegan un papel activo las fuerzas de capilaridad existentes entre el Hg y el sólido poroso (Kopaska-Markel & Amthor, 1988).

La presión aplicada sobre el mercurio, P , compensa la diferencia de presión del menisco Hg-sólido poroso, según la fórmula (1):

$$P = -\Delta P_c = \sigma \left(\frac{1}{r_m} + \frac{1}{r'_m} \right) \quad (1)$$

donde: ΔP_c es la presión capilar.

σ es la tensión superficial del Hg.

r_m y r'_m , radios de curvatura principales del menisco Hg-sólido.

Dado que r_m y r'_m son valores difíciles de establecer en sólidos porosos naturales, para simplificar se puede expresar la ecuación anterior como sigue (2):

$$P = \sigma C \quad (2)$$

En la ecuación (2), C es un término definido como *curvatura del menisco*. En general, la tensión superficial del Hg suele ser de 485 mN/m. La curvatura C , es dependiente del ángulo de contacto θ , entre Hg y sólido, y de la geometría del espacio poroso. Para simplificar los cálculos por convenio el modelo geométrico más utilizado es el de un espacio poroso constituido por poros de geometría cilíndrica (Van Brakel et al., 1981), en este caso C puede ser expresado según la siguiente ecuación (3):

$$C = \frac{2 \cos \theta}{r} \quad (3)$$

Sustituyendo C en la ecuación número (2), obtendremos la siguiente (4):

$$P = \frac{2 \sigma \cos \theta}{r} \quad (4)$$

Esta última fórmula es la llamada *Ecuación de Washburn*, que permite obtener el radio de poro al que penetra el Hg una vez que se le ha aplicado una presión determinada.

Las limitaciones de la misma son evidentes: ningún modelo de poros natural, esta constituido al 100 % por poros de

geometría cilíndrica, pero a efectos prácticos esta ecuación es usada mundialmente.

Otras limitaciones de esta técnica vienen dadas por el valor variable que puede tomar el ángulo de contacto θ del Hg. Generalmente (dependiendo de la T°) oscila entre 130° y 140° , para la gran mayoría de los materiales porosos (pétreos).

Otro problema es que θ suele variar a medida que el Hg, forzado por una presión creciente, penetra en un sólido. Este problema se pone más claramente de manifiesto al salir el Hg de un poro, al disminuir la presión (histéresis). Diversos autores (Lowell & Schield, 1981; Kloubek, 1983; Huisman, 1983) indican que las variaciones pueden llegar a ser tan grandes que si estas se corrigieran, no existiría ciclo de histéresis.

Además de las limitaciones teóricas de esta técnica, la compleja geometría del sistema poroso de un material pétreo hace que éstas aumenten drásticamente.

REGISTRO, SOPORTE INSTRUMENTAL Y LIMITACIONES

Si observamos un registro típico de intrusión-extrusión de Hg en un material poroso (Fig. 1) de acuerdo con la ecuación

de Washburn, trabajando con un modelo de poros cilíndricos, tenemos que:

$$r(\text{\AA}) = \frac{75.000}{p}$$

Donde se ha considerado que: θ es de 140° y σ toma valores de 480 Erg/cm^2 .

A cada aumento de presión ejercida sobre el Hg, penetra un volumen determinado del mismo en el seno poroso de la muestra analizada. Dada la relación linealmente inversa entre r y p , penetra un volumen (dV) en un poro tamaño r ; luego $V=f(r)$. Por tanto para cada radio de poro, entraría un volumen determinado de Hg (V); esto es, cada tamaño de poro ocupa un volumen V del volumen poroso de la muestra. Al ser continua esta función, $f(r)$, es posible calcular la variación de V respecto al radio r :

$$dV/dr$$

Así se obtiene la función de distribución del tamaño de acceso de poro (Fig. 2).

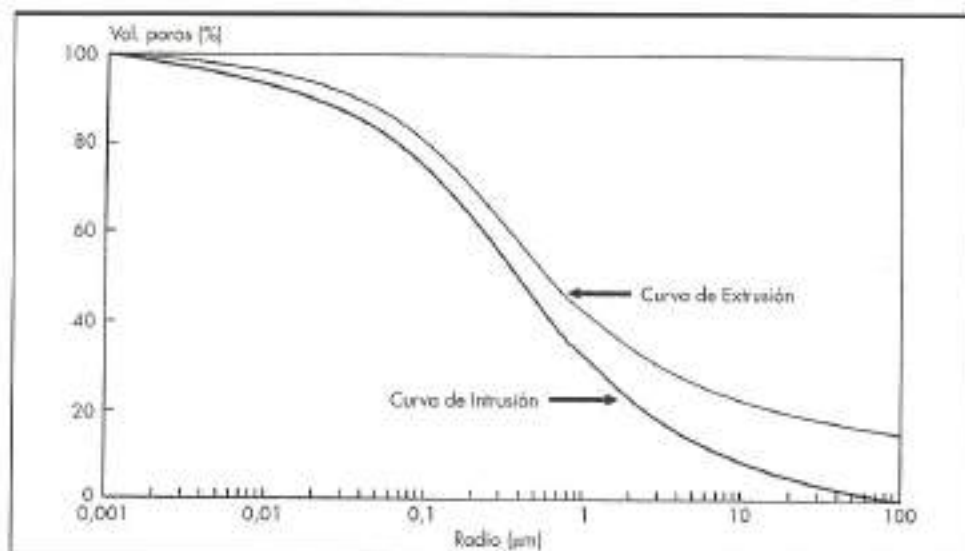


FIGURA 1. Registro-tipo de intrusión/extrusión obtenido por porosimetría de inyección de Hg (MIP).

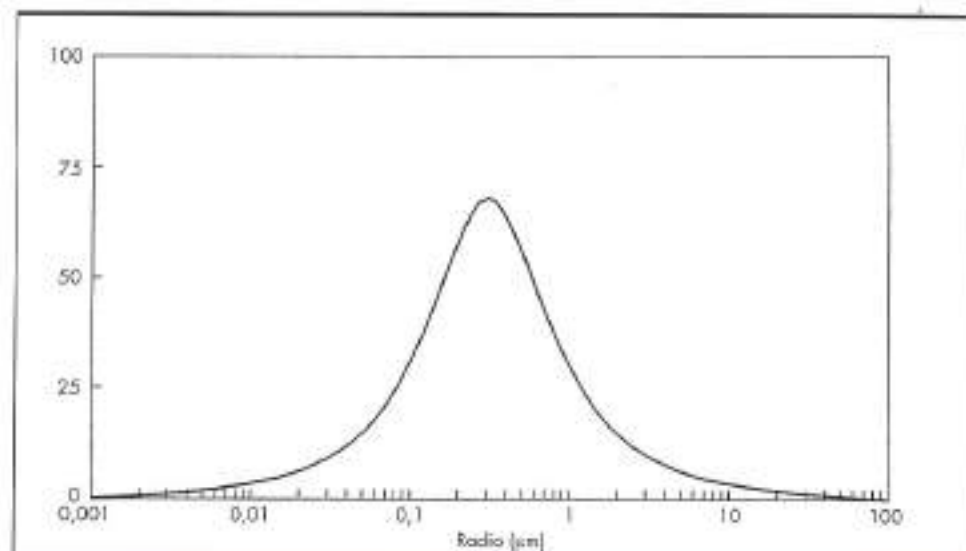


FIGURA 2. Curva de distribución de tamaño de acceso de poro obtenida a partir de la curva de intrusión de Hg.

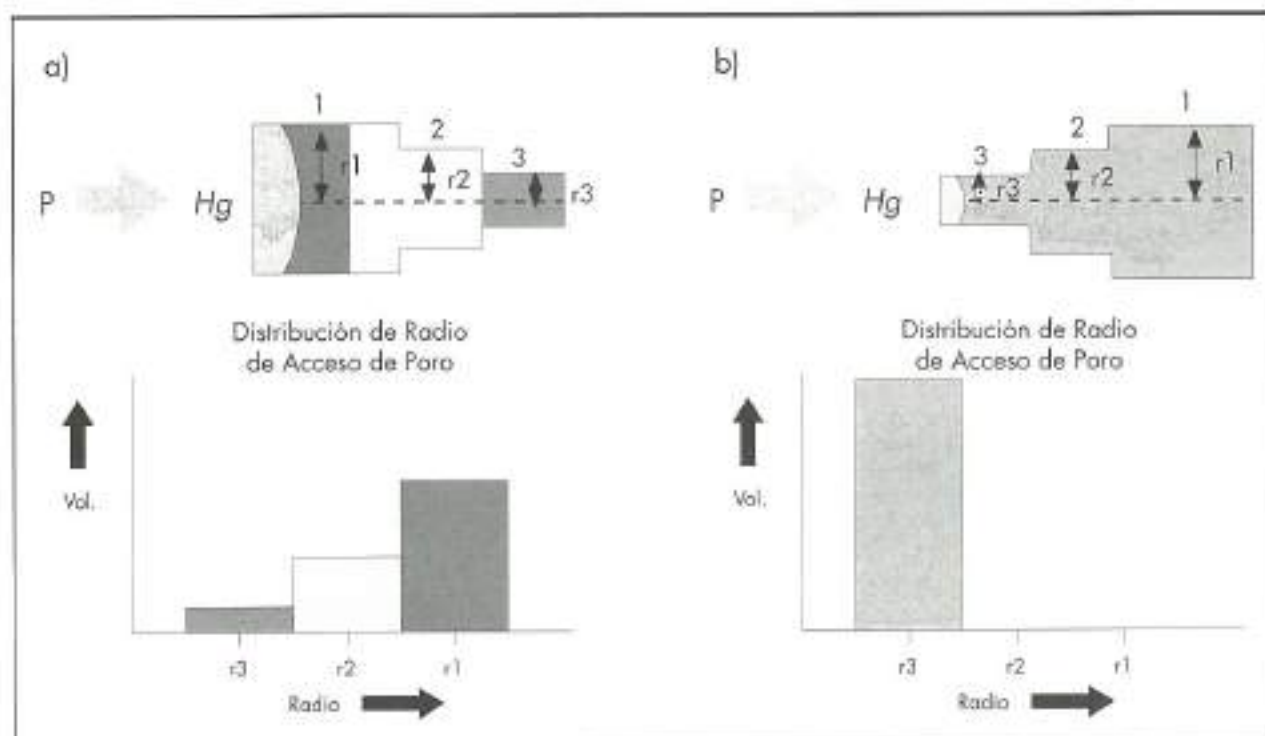


FIGURA 3. Limitaciones de la técnica de porosimetría de inyección de Hg (MIP): determinación de la distribución de tamaño poro (ver texto).

Comentados someramente los resultados que se obtienen del análisis mediante un porosímetro de Hg, a continuación se expondrá de qué partes consta. Un porosímetro de inyección de Hg es un aparato que permite en primer lugar evacuar del seno poroso de la muestra a analizar, cualquier fluido que esté presente (bomba de vacío con trampa de N_2 líquido). Además, presenta un sistema que genera sobre el Hg una presión creciente (prensa hidráulica de aceite), y por último, registra el volumen de Hg que ha intruído en el seno poroso de la muestra para cada valor de presión creciente (registro gráfico/digital, y hardware acoplado).

La mayor limitación de esta técnica es debida a la compleja simetría del sistema poroso de la gran mayoría de los sólidos naturales (rocas). En primer lugar, como ya se ha indicado no existe ni una sola roca que tenga todos sus poros con forma cilíndrica. En segundo lugar, la geometría de las conexiones entre poros de diferente dimensión ofrece grandes limitaciones en la interpretación de los resultados obtenidos por MIP.

Si se observa la Fig. 3, al penetrar el mercurio en el primer caso (a), a medida que aumenta la presión irá rellorando los poros, 1, 2 y 3 (en este orden). En este caso (ideal) el volumen asignado a los poros de tamaño 1, 2 y 3 sería correcto. Por el contrario, en el caso b), sería necesario aplicar una presión mayor para que en primer lugar el Hg penetra en el poro 1 (de menor tamaño de acceso de poro); una vez alcanzada esta, se rellenaría el volumen de los poros 1, 2 y 3 (a presión constante). La interpretación del registro de este último caso sería completamente errónea: se obtendría que el volumen de poros de radio 1 (menor) es el volumen de los poros 1 + 2 + 3, siendo estos últimos de mayor tamaño. Este hecho ha sido muy criticado y supone una de las mayores limitaciones de esta técnica

(Hennicke & Sturhahn, 1969). Por ello al realizar la interpretación de un registro de intrusión/extrusión de Hg, se expresan los resultados como volumen intruído para diferentes **radios de acceso de poro**. Esto es de especial importancia en rocas con gran número de poros de tipo "ink-Bottle" o de cuello de botella (Wardlaw & McKellar, 1981). Así, algunos autores (Bousquie et al., 1980; Pellerin, 1980; Punura et al., 1990; Alonso et al., 1987) propusieron el uso de una segunda reintroducción de Hg para poder obviar este problema, basándose en que este tipo de poros (en cuello de botella) retienen el Hg intruído al completarse el ciclo de histéresis. Por esta razón, una segunda reintroducción tan solo rellenaría los poros que "no atrapan el Hg". Los resultados obtenidos por dichos autores, parecen un extremo prometedor, salvo que estos no consideraran el problema de histéresis en la extrusión de Hg, fundamentalmente debida no al atrapamiento de Hg, sino al cambio del ángulo de contacto del Hg, tal como señalan Kloubeck (1983) y Lowel & Shields (1981). En este sentido, Moscou & Lub (1981) añaden a esta misma limitación, otra debida a la variación existente en el valor del ángulo de contacto entre una superficie fresca y otra previamente cubierta por Hg.

Todas estas limitaciones, no significan que la utilización de esta técnica de elevada precisión y facilidad de uso, no sea adecuada. Por el contrario, es una técnica muy resolutiva siempre que se lleve a cabo un estudio del sistema poroso de una roca con esta y otras técnicas adicionales que permitan obviar las limitaciones anteriormente señaladas.

Finalmente, en la Fig. 4, se resume el espectro de porosidad que es posible identificar con esta técnica, con relación con los límites de las técnicas del sistema poroso de un material pétreo, previamente comentadas:

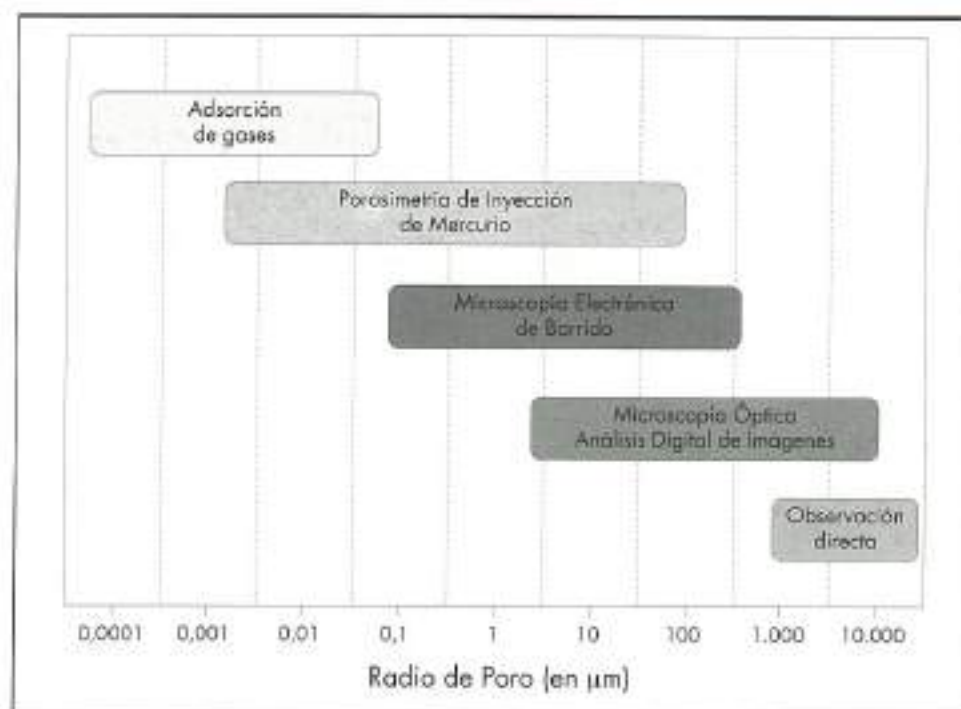


FIGURA 4. Límites de medida del tamaño de poro de las técnicas de adsorción de gases, MP, SEM, análisis digital de imágenes y observación directa [de visu].

Seguidamente se exponen los datos obtenidos por algunas de las técnicas comentadas en las Calizas Biomicriticas empleadas en la construcción de la Catedral de Jaén.

3. RESULTADOS DEL ANÁLISIS POROMÉTRICO

Este litotipo es el de mayor porosidad de todos los empleados en la construcción de la Catedral de Jaén, aunque es posible diferenciar dos subtipos en cantera con valores de porosidad muy diferentes.

Dichos materiales se componen mayoritariamente por bioclastos de muy diverso tipo, con grados de cementación variables. La proporción y tipo de bioclasto condicionan sobremanera las características de su sistema poroso. Así, la variedad más compacta, con abundante microfauna de *Miliolidos*, *Asphistegina* sp., *Heterostegina* y briozoos, junto con algas rojas, presenta los valores de porosidad más bajos. Sin embargo, la variedad de textura más homogénea y mayor porosidad, se compone mayoritariamente por globigerinas y algas rojas. Esta composición condicionará el tipo de clase de poros tanto originalmente presentes en el material inalterado, como los desarrollados a causa de la alteración.

A) ANÁLISIS DIGITAL DE IMÁGENES

La Fig. 5 muestra las características texturales de este litotipo (variedad más porosa de las utilizadas en la Catedral de Jaén) tanto de cantera (Fig. 5a) como del monumento (Fig. 5b). Se aprecia que la mayoritaria presencia de globigerinas en la roca le confieren una elevada porosidad intraclástica. Las imágenes digitalizadas del espacio poroso del material inalterado (Fig. 5c) y degradado (Fig. 5d) permiten observar el enorme incremento de porosidad que han provocado los diferentes procesos de alteración a los que el material se ha visto sometido en el edificio.

El aumento de porosidad, así como las variaciones en la distribución del tamaño de poro (ver Fig. 5e) y (Fig. 5f) se

deben fundamentalmente a la rotura de las cámaras de los bioclastos que componen la roca. Ello provoca la aparición de nuevas clases de poros, con un elevado grado de conexión entre estos.

De hecho, los valores de macroporosidad, si bien son apreciables ya en cantera (11,8 %), son extraordinariamente elevados en las muestras degradadas procedentes del edificio (21,5 %). Este hecho refleja el enorme grado de alteración que esta variedad litológica puede alcanzar.

La distribución de macroporos no experimenta cambios notables: con un máximo en cantera para valores de 60 µm de radio de poro (tamaño que coincide con el radio medio de las cámaras de globigerina), pasando en el edificio a valores próximos a 100 µm de radio de poro (sin duda debido a la creación de poros mayores por la rotura de los bioclastos, como se aprecia en la microfotografía en la Fig. 5b, y en la imagen digitalizada de la Fig. 5d).

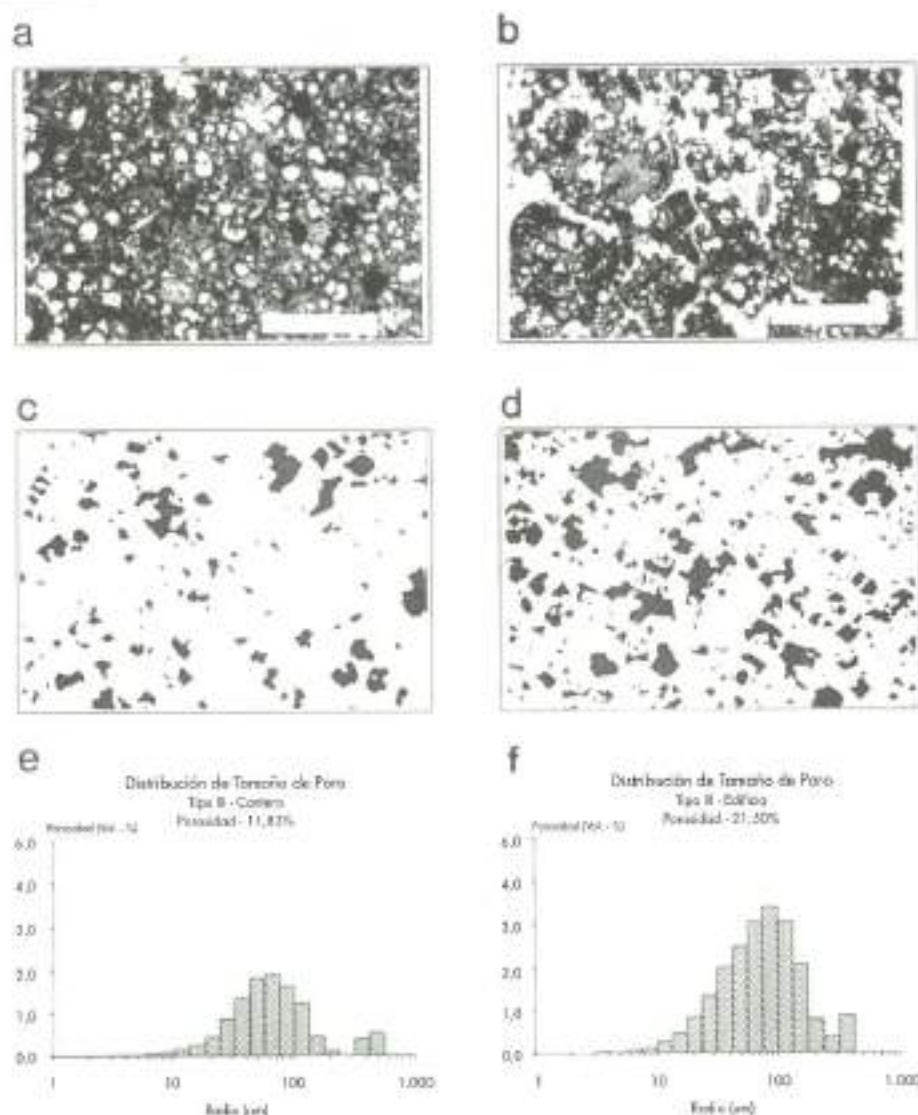
B) POROSIDAD EFICAZ CALCULADA POR SATURACIÓN DE AGUA EN VACÍO

La Tabla 1 muestra los resultados de este análisis para materiales del tipo calizas biomicriticas de cantera y monumento.

Estos datos ponen de manifiesto los siguientes hechos:

- Como ya ha sido señalado, dentro de una misma cantera, hay importantes diferencias de porosidad entre un nivel de explotación y otro: Facies A, compacta, con porosidad media cercana al 18 %; Facies B, porosa, con valores de porosidad media cercanos al 30%.
- En el monumento, los valores de porosidad aumentan considerablemente por procesos de alteración. Sin embargo, la Facies A, más compacta, experimenta las variaciones mas reducidas (aumenta la porosidad eficaz un 25%); en la Facies B, más porosa, el aumento de porosidad es más elevado, alcanzándose incrementos del 38 % (valor medio).

FIGURA 5. Análisis del sistema poroso de Calizas Biocálcificas de Jaén (cantera/monumento). a) y b) microfotografías (cantera y monumento respectivamente, Escala de la barra = 1 mm); c) y d) imágenes digitalizadas del sistema poroso (cantera y monumento respectivamente, Anchura de Campo = 2 mm); e) y f) Histogramas de distribución de tamaño de poro (cantera y monumento respectivamente).



PROCEDENCIA	VARIEDAD	POROSIDAD (VALOR MEDIO)	MUESTRA	POROSIDAD
Cantera	Compacta (A)	17,8	M-1a	23,0
			M-1b	20,8
			M-1c	19,9
			M-3a	12,1
			M-3b	11,8
			M-3c	19,1
Monumento	Porosa (B)	29,4	Mb-1a	28,4
			Mb-1b	29,0
			Mb-1c	30,8
	Compacta (A)	22,2	Cj-31	18,5
			Cj-43	26,0
			Cj-55	17,8
			Cj-65	20,2
			Cj-Pin 5	28,5
	Porosa (B)	38,9	Cj-12	41,7
			Cj-28	40,1
			Pin-N	36,5
			JPin-W	37,4
			Cj-Pin 6	39,0

TABLA 1. Porosidad accesible al agua [en %] de los materiales calizo-micríticos utilizados en la construcción de la Catedral de Jaén.

Es posible concluir este apartado señalando que estos materiales se pueden considerar como muy porosos, existiendo dos variedades con valores de porosidad extremos y que, a su vez, se comportan de forma diferente frente a la alteración: los valores de incremento de porosidad permiten estimar que la variedad B es más alterable que la A.

C) POROSIMETRÍA DE INYECCIÓN DE Hg.

La Tabla 2 presenta los datos de porosidad y área superficial de los materiales calizo biocálcicos explotados en la cantera de El Mercadillo (Jaén) obtenidos a partir del análisis por porosimetría de inyección de Hg. La Tabla 3, muestra los resultados del mismo tipo de análisis, llevado a cabo en materiales similares, pero ya alterados en la Catedral de Jaén.

Los datos de las dos tablas anteriores confirman lo expuesto en el apartado b) Existe un notable incremento del volumen de poros (en este caso accesibles al Hg) en las muestras alteradas tomadas del monumento. Hay que señalar que los valores de porosidad total obtenidos por esta técnica son sistemáticamente menores que los obtenidos por saturación de agua en vacío, ya que no se cuantifican adecuadamente los poros mayores de $7.5 \mu\text{m}$ ni los menores de $0.01 \mu\text{m}$ por las limitaciones de la técnica de porosimetría de inyección de Hg. Por esta razón, los valores de porosidad suelen ser un 15 % menores que los obtenidos por saturación en vacío.

Es de destacar el importante incremento del área superficial específica en las Costras Negras, con una disminución paralela de la porosidad (si se compara con los datos de cantera). La explicación de este hecho, sería la siguiente: al crecer un gran número de cristales de yeso en el seno poroso de este tipo de calizas, se produciría una disminución del tamaño efectivo de cada poro. La muestra asimismo se vería notablemente alterada, al tiempo que disminuiría su porosidad total. Las nuevas clases de poros por este proceso creadas, corresponderían a poros de muy pequeño tamaño, esto

es, microporos. Tal tipo de poros, como ya ha sido señalado, son los que de forma más directa contribuyen al valor total de área superficial de un sólido de poroso.

Sistemáticamente se observa que a medida que aumenta el grado de alteración, debido a la generación de nuevas clases de poros, aumenta el área superficial, no sólo en el caso de costras negras, como anteriormente se ha señalado, sino que esto también se observa en el resto de las muestras del monumento, aunque los cambios no son tan llamativos (Fig. 6).

Si comparamos la variación del área superficial respecto a la porosidad de muestras tanto de cantera como del edificio, es posible reconocer qué proceso de alteración ha sido más decisivo en cada caso concreto.

En materiales en los que los fenómenos de alteración preponderantes han sido la disolución del cemento calcáreo y de la calcita de las cámaras de los bioclastos, se produce un considerable aumento de la porosidad, pero sin que prácticamente se incrementen los valores de área superficial (sólo se generan poros de tamaño similar o mayor a los ya existentes en el material inalterado).

Sin embargo, en aquellos elementos en los que se ha producido la neoformación de fases minerales tales como yeso o calcita, cristalizando dentro del seno poroso, se aprecia una pequeña variación de la porosidad (a veces negativa), seguida de un considerable aumento del área superficial específica. Esto se debería, como ya se ha explicado, a la generación de un importante volumen de microporos.

La distribución del tamaño de acceso de poro de hecho sufre algunos cambios en las muestras alteradas del edificio, si se compara con las de los materiales inalterados de cantera, tal y como se puede observar en la Fig. 7.

En cantera, la distribución es unimodal con un máximo de $0.7 \mu\text{m}$ de radio de acceso de poro. En el edificio, esta es también unimodal, pero el máximo se desplaza a valores mayores: $1 \mu\text{m}$ de radio de acceso de poro.

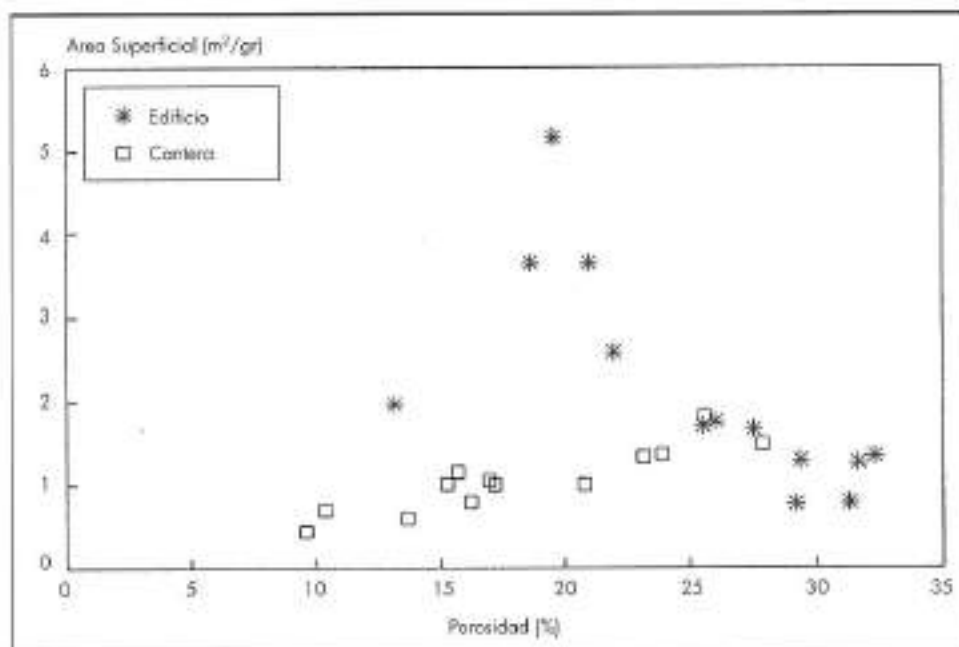
VARIEDAD	POROSIDAD (MEDIA)	RANGO DE VARIACIÓN	ÁREA SUPERFICIAL (MEDIA)	Nº DE MUESTRAS
Compacta (A)	15,1	9,6 - 20,8	0,96	9
Porosa (B)	25,1	23,9 - 27,8	1,50	5

TABLA 2. Porosidad (en %) y área superficial específica (en m^2/g) de cada una de las variedades de caliza biocálcica de las canteras de El Mercadillo (Jaén).

TABLA 3. Porosidad (en %) y área superficial específica (en m^2/g) de muestras de caliza biocálcica con diferentes grados de alteración tomados en la Catedral de Jaén.

VARIEDAD	NIVEL / FORMA DE ALTERACIÓN	MUESTRA	POROSIDAD	ÁREA SUPERFICIAL
Compacta	Media	Cj-23	13,1	1,96
	Elevada	Cj-Pin 5a	21,9	2,59
		Cj-Pin 5b	26,0	1,75
		Cj-Pin 5c	25,5	1,69
Porosa	Costra negra	Cj-24	18,6	3,64
	Medio	Cj-Pin 6 Int.	27,5	1,66
	Elevada	Cj-12a	31,4	0,78
		Cj-12b	29,2	0,77
		Cj-12c	29,4	1,26
		Cj-Pin 6 Ext.	32,3	1,34
		Cj-P7	36,9	1,51
	Costra negra	Cj-62	19,5	5,16

FIGURA 6. Variación del Área superficial específica (en m^2/g) respecto a la porosidad (en %) de materiales caliza biomiméticos empleados en la construcción de la Catedral de Jaén.



Sin embargo, hay que puntualizar lo siguiente, las cámaras de los bioclastos (globigerinas) que mayoritariamente conforman este litotipo, presentan paredes permeables, totalmente tapizadas por poros de radios comprendidos entre $0.5 \mu m$ y $1.5 \mu m$, como se observa en la Fig. 8.

Esto explica satisfactoriamente el por qué de este máximo de distribución del tamaño de acceso de poro, que apenas cambia debido a la alteración (los cambios más notables se dan en la fracción de poros mayor de $10 \mu m$, como se ha puesto de manifiesto en el análisis digital de imágenes).

En este caso, el porosímetro de inyección de Hg cuantifica todo el volumen de la cámara de cada globigerina, como

del tamaño de los poros que tapizan la cámara, mucho menor que el de esta, como se aprecia en la Fig. 8. Por tanto, la distribución presentada en la Fig. 7, es en gran medida ficticia, salvo si sólo se consideran "Tamaños de acceso de poro", y no tamaños reales de poro. Este caso es un ejemplo práctico de la necesidad de utilizar múltiples técnicas de análisis para estudiar y caracterizar adecuadamente el sistema poroso de un material. Lo anteriormente señalado, es una de las mayores limitaciones de la técnica de porosimetría de inyección de Hg, limitación que ha sido descrita esquemáticamente en la Fig. 3 del apartado de Introducción de este artículo.

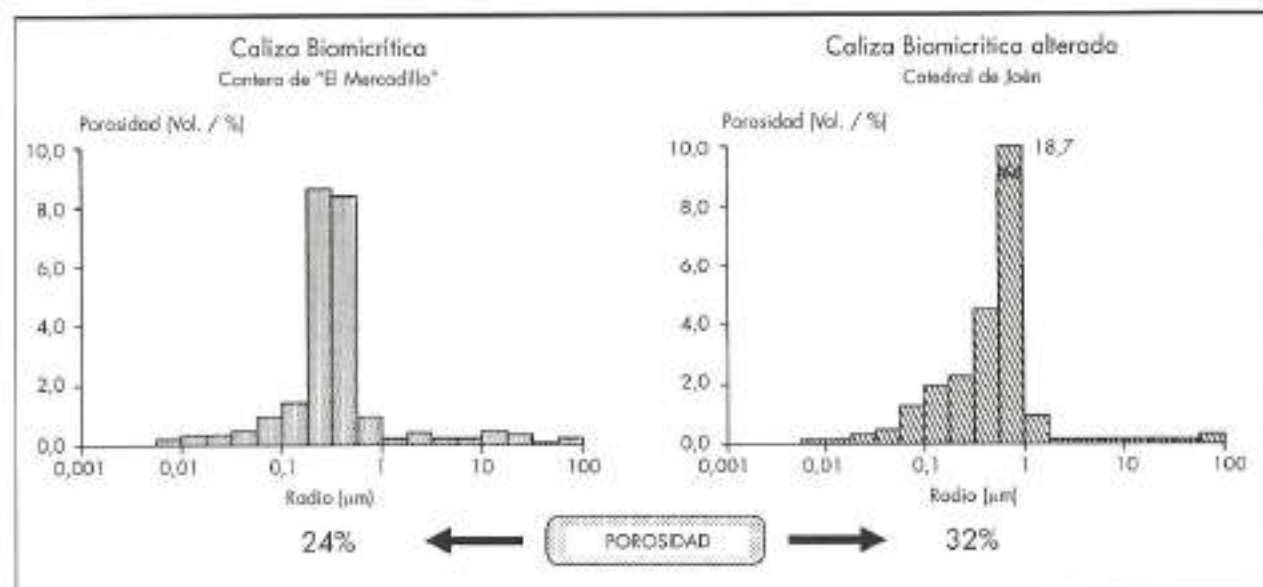


FIGURA 7. Histogramas de distribución de tamaño de acceso de poro obtenidos por MIF; calizas biomiméticas [Cantera/Monumento].

D) BET: ADSORCIÓN DE N₂

Para completar el estudio del sistema poroso de este litotipo se llevó a cabo, su análisis mediante adsorción de N₂. Como ya se ha indicado esta técnica ofrece información muy precisa de la distribución y volumen de poros < de 0.01 µm de radio.

Tan solo se realizó en muestras alteradas del monumento (variedad B). Los resultados se exponen en la Tabla 4.

Se observa que el aporte en volumen de este rango de poros (< 0.01 µm) es prácticamente nulo. Por esta razón no se hizo un análisis sistemático con esta técnica.

MUESTRA	POROSIDAD TOTAL (%)	POROSIDAD Hg (%)	POROSIDAD N ₂ (%)	DENSIDAD APARENTE (g/cm ³)
CtP7	36,9	36,2	0,7	1,66

TABLA 4. Resultados del análisis porométrico de calizas biocásticas, por combinación de porosimetría de Hg y BET.

Este trabajo ha contado con la financiación del Proyecto de Investigación PB93/1090 y el Grupo de Investigación de la Junta de Andalucía nº 4065.

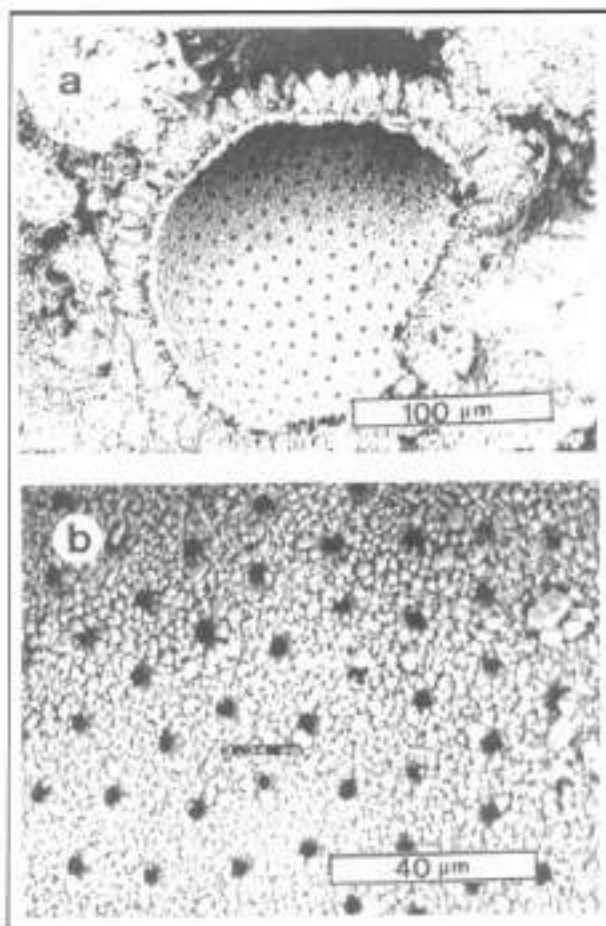


FIGURA 8. Microfotografías de cámaras de globigerinas presentes en las calizas biocásticas empleadas en la construcción de la Catedral de Jaén: a) aspecto general, b) detalle de los poros que tapizan las paredes de las cámaras de Globigerina

REFERENCIAS

- ALONSO P.J. (1986) Caracterización petrofísica y alterabilidad de Calizas y Dolomías. Tesis Doctoral. Dept. Petrología, Universidad de Oviedo, 209 pp.
- ALONSO, P.J.; ESBERT, R.M. Y ORDAZ, J. (1987) Comportamiento Hídrico de Calizas y Dolomías. *Boletín Geológico y Minero*, 98-4, 555-576.
- ASHURST, J. AND DIMES, G. (1977) *Stones in building*. The Architect. Press, London.
- BOUCHER, E.A. (1976). Porous materials: Structure Properties and Capillary Phenomena. *Journal of Materials Science*, 11, 1734-1750.
- BOUSQUIE, P.; PELLEVIN, F.M.; STRUILLON, E. AND ARNOULD, M. (1980). Contribution de la porosimétrie au Mercure a l'Etude de quelques Propriétés des Roches Carbonatées. *Bull. Int. Ass. of Engineering Geology*, 22, 225-232.
- CAYE, R.; PIERROT, R. AND RAGOT, J.P. (1970). Méthodes de Visualisation des Milieux Poreux en Uve de leur Analyse Quantitative au Microscope. *Bulletin Soc. Française Mineralogie et Cristallographie*, 93, 571-578.
- CRABTREE, S.J.; EHRLICH, R.; AND PRINCE, C. (1988) Evaluation of strategies for segmentation of blue-dyed pores in thin section of reservoir rocks. *Computer vision, graphics and image processing*, 28, 1-18.
- CHOQUETTE, P.W. AND PRAY, L.C. (1970). Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. *The American Association of Petroleum Geologist Bulletin*, 54, 207-250.
- DE CASTRO, E. (1974) Determination of the pore-size distribution in stones by means of the moisture suction. *Memory of the MES and Environment. Laboratorio Nacional de Ingeniería Civil*, 441, 11pp.
- DE CASTRO, E. (1979). Les méthodes de succion dans l'étude de l'alteration des pierres. *Memories du LNEC*, 516, 29pp.
- DE CASTRO, E. (1979). Evaluation de l'hygroscopicité des pierres. *3^{ème} Congrès International sur la Deterioration et la Preservation de la Pierre, Venezia*, 183-194.
- DULLIEN, F.A.L. AND BATUA, U.K. (1970) *Ind. Eng. Chem.*, 62, 25p.
- DULLIEN, F.A.L. (1979) *Porous media: Fluid transport and pore structure*. Academic Press, 396p.
- EHRLICH, R.; KENNEDY, S.K.; CRABTREE, S.B. AND CANNON, R.L. (1984) Petrographic image analysis, I. Analysis of reservoir pore complex. *Jour. Sed. Petr.*, 54, 1365-1378.
- ETRIS, E.L.; BRUMFIELD, D.S.; EHRLICH, R. AND CRABTREE, S.J. (1988) Relations between pores, throats and permeability. A petrographic/physical analysis of some carbonate grainstones and packstones. *Carbonates and Evaporites*, 3, 17-32.

- EVERETT, D.M. (1958) Some problems in the investigation of porosity by adsorption methods. *The Structure and Properties of Porous Materials*. Everett and Stone Ed. 1, 95-120.
- FITZNER, B. AND SNETHLAGE, R. (1982). Über Zusammenhänge zwischen Salzkristallisationsdruck und porenradialverteilung. *GP News Letter*, 3, 13-24.
- FITZNER, B. (1987) Erfassung und Beurteilung von Verwitterungsschäden an Sandsteinen. *Sonderausgabe Bauwerkschutz-Bausanierung*, 4 pp.
- FITZNER, B. AND KOWNATZKI, R. (1989) Studies on natural stone monuments-methodology and examples. *Proc. European Symp. on Science, Technology and European Cultural Heritage*, L, 930-934.
- FITZNER, B. AND KOWNATZKI, R. (1991) Porositätsseigenschaften und Verwitterungsverhalten von Sedimentären Naturwerksteinen. *Bauphysik*, 13, 111-119.
- FLUGEL, H.W. & WADEPOHL, K.H. (1967) Die Verteilung des Strontium in ober-jurassischen Karbonatgesteinen des nördlichen Kalkalpen. *Contrib. Miner. Petrol.*, 14, 229-249.
- GAIDA, K.M.; RUHL, W. UND ZIMMERLE, W. (1973) Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen des Porenraumes von Sandsteinen. *Erdöl-Erdgas-Zeitschrift*, 89, 336-343.
- HENNIGKE, H.W. AND STURHAHN, C. (1969). Porengrößenbestimmung mit dem Quecksilberporosimeter. *Keramische Zeitschrift*, 21, 92-94.
- HIRSCHWALD, J. (1912) Handbuch der Bautechnischen Gesteinprüfung. Berlin, Bernbrügger.
- HONEYBORNE, D.B. AND HARRIS, P.B. (1968) The structure of porous building stones and its relation to weathering. *The Structure and Properties of Porous Materials*. Everett and Stone, Eds. Colston Paper, 10, 343-365.
- HONJO, S. AND FISCHER, A.G. (1965) Paleontological investigation of limestones by electron microscope. In: *Handbook of Paleontological Techniques*. Freeman & Co. Eds., San Francisco, 326-334.
- HUISMAN, H.F. (1983) Contact angle and Rootare-Preuzlow equation in Mercury Intrusion Porosimetry. *J. Colloid and Interface Science*, 94, 25-36.
- KLOUBECK, J. (1983) Volume and contact angle hysteresis in mercury porosimetry of ASC-Whetterite. *J. of Colloid and Interface Science*, 95, 135-141.
- KOPASKA-MERKEL, D.C. AND AMTHOR, J.E. (1988) High pressure Mercury Porosimetry as a test in reservoir characterization. *Carbonates and Evaporites*, 3, 53-63.
- LITVAN, G.G. (1981) Frost action in porous systems. *Seminaire "Altération et Durabilité des Bétons et des Pierres"*, 1, 95-108.
- LOWELL, S. AND SHIELDS, J.E. (1981) Influence of contact angle on hysteresis in mercury porosimetry. *Jour. Coll. Interface Sci.*, 80, 192-196.
- MONTOTO, M. (1983) Petrophysics: The petrographic interpretation of the physical properties of rocks. *Proc. 5th Cong. Int. Soc. Rock Mechanics*, 93-98.
- MOSCOU, L. AND LUB, S. (1981) Practical use of mercury porosimetry in the study of porous media. *Powder Technology*, 29, 45-52.
- PELLERIN, F.M. (1980) La porosimétrie au mercure appliquée à l'étude géotechnique des sols et des roches. *Bull. Liaison Petro. Chem.*, 106, 105-116.
- PITTMAN, E.D. AND DUSCHATKO, R.W. (1970) Use of pore casts and scanning electron microscope to study pore geometry. *Jour. Sed. Petrol.*, 40, 1153-1157.
- PREVOSTEAU, J.M.; RAGOT, J.P. & SIMA, A. (1970) Le spectre de porosité des roches: critère possible de leur degré d'altération et de leur altérabilité. *Proc. I Symp. Int. Assoc. Engin. Geol., Paris*, 1, 548-560.
- PUNURU, A.R.; CHOWDHURY, A.N.; KULSHESHTHA, N.P. AND GAURI, K.L. (1990) Control of porosity on durability of limestones at the Great Sphinx, Egypt. *Envir. Geol. Water Science*, 15, 225-232.
- RIGANTI, V.; PEROTTI, A.; FIUMARA, A.; VENIALE, F. & ZEZZA, U. (1981) Applicazione di tecniche strumentali al controllo del degrado delle pietre nei monumenti: il caso della Basilica di S. Michele in Pavia. *Atti Soc. Italiana Sci. Nat. Museo Civico Storia Naturale, Milano*, 122, 109-138.
- RILEM (1980) Recommended tests to measure the deterioration of stone and to assess the effectiveness of treatment methods. *Commission 25-PEM: Protection et Erosion des Monuments*, 175-253.
- RITTER, H.L. DRAKE, L.C. (1945) Pore-size distribution in porous materials, pressure porosimeter and determination of complete macropore-size distribution. *Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition*, 17, 782-786.
- RODRIGUEZ-NAVARRO AND SEBASTIÁN E. (1992) Application of scanning electron microscopy in the porometric analysis of ornamental calcareous materials. *Electron Microscopy 92*, 2, 799-800.
- RODRÍGUEZ REINOSO, F. (1990) Estudio de porosidad por dispersión a bajos ángulos. En curso: "Superficie específica y porosidad". Univ. de Oviedo, 1.
- RUSSEL, S.A. (1927) Stone preservation committee report (Appendix D). H.M. Stationary Office, London.
- SCHAFER, R.J. (1932) The weathering of natural building stones. *DSIR, Building Research Special Report n° 18*, Stationary Office, London, 34 p.
- SCHEIDEGGER, A.E. (1974) The physics of flow through porous media. 3rd Edition, University of Toronto Press, 353 p.
- VAN BRAKEL, J.; MODRY, S. AND SVATA, M. (1981) Mercury porosimetry: state of the art. *Powder Technology*, 29, 1-12.
- VENIALE, F. & ZEZZA, U. (1987) Nuove indagini sull'arenaria della Basilica di San Michele in Pavia. *Atti Ticinensi di Scienze della Terra*, 31, 253-268.
- VOS, B.H. (1976) Waterabsorption and drying of materials. In: *The Conservation of Stone I (Rossi-Manaresi Ed.)*. Proc. Int. Symp., Bologna, 679-694.
- VOS, B.H. (1979) Hygric methods for the determination of the behaviour of stones. *UNESCO/RILEM Int. Symp., Paris*, 3.8, 19p.
- WALDO, A.W. AND YUSTER, S.T. (1937) Method of impregnating porous materials to facilitate pore studies. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 27, 259-267.
- WARDLAW, N.C. (1976) Pore geometry of carbonate rocks as revealed by pore cast and capillary pressure. *Am. Ass. Petrol. Geol. Bull.*, 60, 245-257.
- WARDLAW, N.C. AND MCKELLAR, M. (1981) Mercury porosimetry and the interpretation of pore geometry in sedimentary rocks and artificial models. *Powder Technology*, 29, 127-143.
- WARDLAW, N.C.; MCKELLAR, M. AND LI, Y. (1986) Pore and throat size distributions determined by mercury porosimetry and by direct observation. *Carbonates and Evaporites*, 3, 1-15.
- WASHBURN, E.W. (1921) Note on a method of determining the distribution of pore size in a porous material. *Proc. Natl. Acad. Science. US*, 7, 115-116.
- WEINBRANDT, R.M. AND FATT, I. (1969) A scanning electron microscope study of the pore structure of sandstones. *J. Petroleum Tech.*, 21, 543-548.
- ZHENDER, K. (1982) Verwitterung von Molassensandsteinen an Bauwerken mird in Naturaufschlüssen. *Beitr. Geol. Schweiz. Geotechn. Serie*, 61, 130.

SANEAMIENTO Y DEPURACION



SERVICIOS

- Planes de saneamiento municipales y supramunicipales.
- Caracterización, control y seguimiento de vertidos (urbanos e industriales), auditorías de vertidos, etc.
- Estudios y Proyectos de redes de saneamiento, colectores, interceptores y emisarios terrestres y submarinos.
- Estudios sobre alternativas de depuración.
- Proyectos de ETAPS y EDARS urbanas e industriales.
- Asistencias Técnicas para Control y Vigilancia de Obras de Saneamientos, EDARS y ETAPS.
- Diagnósticos de control y seguimiento de explotación ETAPS Y EDARS.
- Estudios específicos sobre la calidad de las aguas en ríos y embalses, estudios de eutrofización de embalses, etc.



REFERENCIAS MAS SIGNIFICATIVAS

- Planes de saneamiento de las cuencas de los ríos Francolí y Henares, de Andalucía Occidental, de las cuencas intercomunitarias de Galicia, etc.
- Plan de medidas correctoras de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel (Huelva).
- Control y Seguimiento de vertidos urbanos e industriales en la Cuenca Hidrográfica del río Tago. Años 1993 y 1994.
- Estudios de los objetivos de calidad del río Tago.
- Proyectos constructivos de las EDARS de Teruel, Lérida, Barbastro, Fraga, Binéfar, Graus, Tamarit de la Litera, Monzón, Sariñena, Almuñécar, Puerto de Sta. María, Delta del Ebro, Vegadeo, Alcalá de Guadaira, Ibiza, Murcia...
- Proyectos constructivos de colectores de saneamiento en Cambrils, Salou, Tarragona, Polígono Industrial San Fernando, Figueras, Badalona, L'Ampolla, etc.
- Proyectos de emisarios submarinos de Salou y Tarragona.
- Control y Vigilancia de las obras de construcción de las EDARS de Granollers, Montornés, Sta Coloma, La Bisbal, S. Carles de la Ràpita, Pals, etc.
- Estudio de reutilización en el área metropolitana de Barcelona.

INFORMES Y PROYECTOS, S.A.,
es una empresa de Ingeniería y Consultoría
con más de 25 años de experiencia en los campos
de la Ingeniería Civil, Industrial, Energética,
Agronómica, de Recursos Naturales
y de Tratamiento de Residuos.

General Díaz Porlier, 49 - 28001 MADRID Tel. (91) 402 65 04 - 402 56 12 Fax (91) 402 13 91
Plaza Fernando Lesseps, 33 - 08023 BARCELONA Tel. (93) 415 08 17 Fax (93) 218 65 35
DELEGACIONES EN ANDALUCÍA, ARAGÓN, ASTURIAS, GALICIA, MURCIA Y VALENCIA



INFORMES Y PROYECTOS, S.A.



GEOTEYCO

LABORATORIO ACREDITADO

- Asistencia Técnica.
- Control de Calidad.
- Estudios Geotécnicos.
- Ensayos de Campo.
- Ensayos de Laboratorio.

AREAS DE ACREDITACION

Area de ensayos de laboratorio de perfiles y barras de acero para estructuras.

Area de control "in situ" de la ejecución de la soldadura de elementos estructurales de acero.

Area de control de hormigón en masa o armado y sus materiales constituyentes: cemento, áridos, agua, acero para armaduras, adiciones y aditivos.

Area de ensayos de laboratorio de mecánica del suelo.

Area de toma de muestras inalteradas, ensayos y pruebas "in situ" de suelos.

Area de suelos, áridos, mezclas bituminosas y sus materiales constituyentes en viales.

Paseo de la Habana, 81, Pdo. Príncipe - 28086 MADRID
Tel.: (91) 457 06 29 (5 líneas)
Fax: (91) 457 43 53

**GEO
TEYCO**

Polígono Industrial Valsecaire
Naves 216-216
28948 PUENLABRADA (Madrid)
Tels.: (91) 930 11 60 / 906 50 11
Fax: (91) 930 24 62



INGENIERÍA DE
INSTRUMENTACIÓN Y CONTROL, S.A.

CONTROL DE VIBRACIONES, SISMICIDAD



- ✓ Vigilancia del patrimonio, monumentos en zonas sísmicas.
- ✓ Control de vibraciones: puentes, presas, edificios, estructuras.
- ✓ Estudios de sismicidad.

REPRESENTACION
EXCLUSIVA
PARA ESPAÑA DE
TERRA TECHNOLOGY
Y GEOSYS



Nueva Dirección

c/ Princesa, 3 - 6.ª planta • 28008 Madrid
Teléfono: (1) 559 22 59 • Fax: (1) 547 98 51

