

Utilizarea **fluoresceinei** ca trasor în hidrogeologia carstică

Iancu ORĂȘEANU • Președintele Asociației Hidrogeologilor din România

Cunoașterea locului în care reapar la suprafață apele pierdute în subteran prin ponoare a preocupat oamenii din cele mai vechi timpuri. În anul 10 AD, tetrarchul PHILIPPUS din Trachonitis stabilește sursa izvorului Iordanului prin aruncarea de pleavă în bazinul Phialo. M. J. MAYER în secolul 17 folosește pleavă și rumeguș pentru trasări efectuate în carstul din sud-vestul Germaniei, iar țipari cu coada tăiată sunt folosiți pentru stabilirea conexiunii hidrologice dintre pierderile râului Rieka de lângă San Cozian și izvorul Timovo. Sarea de bucătărie este folosită de GLENK (1872) pentru stabilirea sursei unei epidemii de febră tifoidă, prin marcarea apei ponorului situat în apropierea primului caz de boală apărut și sosirea trasorului în izvorul care aprovizionează comunitatea din Lausen (Elveția).

În cea de a doua parte a secolului 19, pierderile mari din Dunăre produse între localitățile Immendingen și Mohringen din regatul Württemberg au afectat puternic zona industrială bazată pe puterea apei ca sursa principală de energie, dar devierea cursului fluviului sau obturarea sorburilor afecta probabil debitul resurgenței Aach, sursa principală de alimentare cu apă potabilă a orașului Tuttlingen din marele ducat de Baden, generând un conflict major de interese. Pentru demonstrarea realității acestei conexiuni hidrologice, la 24 septembrie 1977, prof. A. KNOP din Karlsruhe, a marcat apele infiltrate prin sorburi cu 1.200 kg ulei de șisturi, 20.000 kg de sare și 10 kg fluoresceină sodată dizolvată în soluție de hidroxid de sodiu, toți cei trei trasori fiind detectați după 2-4 zile în izvorul Aach situat la 12 km distanță. De la această dată, fluoresceina și-a început drumul său triumfal, drum care continuă și astăzi (W. KASS, 1998).

Prima marcarea cu trasori a apei unui curs subteran din România a fost efectuată de geologul român S. MIHUȚIA în anul 1901, când, prin marcarea cu praf de cărbune a apei pârâului Țarina, s-a demonstrat legătura dintre pierderea din Peștera Câmpenească și apele izvorului Boiu de la Vașcău.

Proprietățile fluorescente ale unor compuși pot fi folosite pentru analize de mare selectivitate. Fluorescența este o ramură a luminiscenței, fotonii cu o energie corespunzătoare excită anumiți atomi, ioni sau molecule prin coliziune, iar aceștia pot emite energia absorbită ca lumină, numită fluorescență, cu o lungime de undă mai mare decât cea a luminii absorbite. Acuratețea și limita foarte scăzută de detecție fac din fluorimetrie o metodă cantitativă de analiză modernă de neînlocuit prin alte metode.

Un număr mare de substanțe, toate cu proprietăți chimice și fluorescente proprii, sunt folosite în tehnicile de trasări. Toate sunt substanțe organice, clasificate în trei grupe:

- coloranți xantenici (verde la roșu fluorescent): uranina, eosina, rhodamina, eritrosina;
- alți coloranți fluorescenți (bleu la verde fluorescent): piranina, naftionat de sodiu, amidoflavina, lisamina;
- agenți de albire optică (bleu fluorescent).

Uranina (acid yellow)

Denumire chimică: 3-Hydroxy-6-oxo-9-(2'-carboxyphenyl)-xanthene, disodiu.

Sinonime: Sodiumfluoresceina, resorcinphthaleinsodium, Sicomet.

Formula chimică: $C_{20}H_{10}Na_2O_5$

Extincția maximă:

491 nm (absorbția principală)

322 nm (maximum secundar)

Fluorescența maximă: 512 nm

Solubilitatea în apă (20°C): >600 g/l, insolubilă în benzen, petrol, ethyl acetat; foarte solubilă în propanol, 1-butanol, acetonă: 10 g/l în etanol la temperatura camerei.

În anul 1871, A. V. BAEYER, câștigătorul premiului Nobel pentru chimie în anul 1905, a descoperit fluoresceina prin amestecarea resorcinolului și a anhidridei ftalice în proporție moleculară 2:1, folosind clorura de zinc drept catalizator.

Fluoresceina

Denumire chimică: Hydroxy-6-oxo-9-(2'-carboxyphenyl)-xanthene.

Sinonime: Resorcinphthaleine

Formula chimică: $C_{20}H_{10}O_5$

Fluoresceina se prezintă sub formă de cristale roșii, solubile în apă la 20°C numai până la 0,05 g/l. Este foarte solubilă în alcool și eter. Adăugarea de săruri alcaline îi mărește puternic fluorescența și solubilitatea (fluorescența este datorată anionilor sărurilor alcaline). În țările anglo-americane, termenul de fluoresceină este utilizat greșit pentru sarea, fluoresceina sodică, adică pentru uranină, cele două substanțe având culori asemănătoare.

Fluorescența puternică a fluoresceinei anionice, solubilitatea ei mare în apă cu săruri alcaline, limita de detecție scăzută, interacțiunea modestă cu acviferul și prețul favorabil, o recomandă de peste o sută de ani ca trasor de neînlocuit în testele de trasări. De multă vreme, sarea sodată a fluoresceinei, vândută și cunoscută sub denumirea de uranină, este preferată pentru aceste teste.

Cristalele de uranină sunt de culoare roșie închisă, nefluorescente. Diluate puternic în apă ele disociază în cationi de sodiu și anioni de uranină, ultimii fluorescenți. Gradul de disociere este influențat de pH-ul soluției, maximum de

fluorescență fiind atins la valoarea pH-ului de 8,5. În soluții neutre (pH=7.0), fluorescența reprezintă doar 80% din valoarea înregistrată la pH=8,5, iar la pH=5, aceasta scade la 20%. Influența pH-ului asupra fluorescenței soluției de uranină este reversibilă. Testele efectuate în apele acide (ex. mlaștini) au dat rezultate negative, uranina trecând în forma cationică, nefluorescentă și absorbabilă.

La pH neutru, fluorescența maximă a uraninei este la 512 nm, aceasta valoare depinzând însă de sensibilitatea instrumentului de măsurare și de concentrația soluției.

Agenții oxidanți puternici, în special cei utilizați ca dezinfectanți în purificarea apelor (dioxidul de clor, clorul și ozonul), distrug uranina, motiv pentru care la stațiile de tratare a apelor, probele de apă pentru detectarea uraninei se vor recolta în amonte de acestea.

Lumina distruge uranina dizolvată. Cantitatea de uranină dintr-o soluție inițială de 1 μg/l, expusă la lumina zilei, se reduce la 0,2 μg/l în 12 zile dacă aceasta se păstrează în sticle de culoare maro și se descompune complet după 7 zile în sticle transparente.

Uranina nu este absorbită de mineralele argiloase. Soluțiile cu uranină traversează rocile care conțin aceste minerale fără scăderea concentrațiilor în colorant, uranina putând fi asumată ca un trasor quasi ideal.

La concentrații mari, (10^{-1}), soluția de uranină este roșie, trece apoi în roșu-verzui (10^{-2}), atingând fluorescența maximă cu o culoare galben-verde ($10^{-3}=1$ g/l), apoi verde (10^{-4}). În continuare, pe măsura creșterii diluției, fluorescența începe să scadă (10^{-5}), culoarea devenind slab verzucă până la limita de vizibilitate cu ochiul liber ($10^{-8}=10$ μg/l). Luminată cu o lampă de cuarț, limita scade sub 10 μg/l. În râuri sau lacuri limpezi, unde suprafețele sunt mari, limita de vizibilitate scade la 1 μg/l (10^{-9}).

Pentru efectuarea trasărilor, 1 kg de fluoresceină se dizolvă în soluții alcaline cu amoniac (5 l apă, 1 l amoniac) sau hidroxid de sodiu, sau într-o soluție de etanol (5 l apă, 2 l etanol).

Cantitatea de fluoresceină necesară pentru o marcă poate fi calculată cu formula stabilită de Leibundgut C. & Wernli (1982), verificată în numeroase marcări cu trasori fluorescenți (în E.

Gaspar, 1994; E. Gaspar, I. Orășeanu, 1987):

$$M_0 = \frac{T C_p Q K_{ad} K_s}{2 \times 10^6}$$

în care:

M_0 – cantitatea de trasor fluorescent (kg);

T – durata estimată a trecerii colorantului prin secțiunea de urmărire (ore);

C_p – concentrația maximă la locul de prelevare (mg/m^3);

Q – debitul izvorului sau al forajului (m^3/h);

K_{ad} și K_s – coeficienți de adsorbție și de siguranță.

Sosirea fluoresceinei la resurgentă se poate stabili pe probe de apă recoltate după un program stabilit și analizate la aparatura portabilă de teren sau de laborator (fluorimetre), cu o limită de detecție de până la $10^{-12,5}$. În punctele de urmărire a trasorului, din care nu pot fi recoltate sistematic probe de apă, se imersează săculeți cu cărbune activ. După recoltare, cărbunele activ se usucă, iar extracția colorantului din acesta se face cu o soluție de etanol cu 5% NaOH sau KOH. Extracția se face la întuneric timp de minimum 4 ore, iar extractul obținut se filtrează și se măsoară la fluorimetru.

Probele de apă recoltate din punctele de urmărire a apariției trasorului se recoltează în recipiente de sticlă (eventual plastic) și se păstrează la întuneric, la temperatura camerei, până la analiză. Este indicat ca măsurarea probelor recoltate să se facă cât mai repede posibil.

În timpul stocării probelor, concentrația fluoresceinei scade. Această scădere, într-un interval de timp de o săptămână, este de 1÷9 % pentru probele recoltate în recipiente de sticlă și de 3÷100% pentru cele recoltate în recipiente de plastic.

Pentru mărirea stabilității fluorescenței probelor recoltate este indicat ca măsurarea lor să se facă la pH 10, prin adăugarea de EDTA. Fluoresceina are spectru de excitație maxim la 491 nm și spectru de emisie maxim la 512,5 nm, iar sensibilitatea fluorimetrelor performante ajunge până la $10^{-12,5}$.

În timpul efectuării marcărilor cu trasori este indicat să se măsoare debitul surselor urmărite. Valoarea debitelor multiplicată cu concentrația trasorului trecut prin secțiunea de măsură permite calcularea cantității de trasor recuperate, aceasta furnizând informații importante privitoare la prezența difluențelor subterane sau a stocării temporare de rezerve în sistemul carstic.

Bibliografie

- KASS W. (1998) – Tracing Technique in Geohydrology. A.A.Balkema /Rotterdam/Brookfield. 581 p.
- GAȘPAR E. (1994) – Trasori în sisteme acvifere. Ed. Academiei Române, București. 234 pages.
- GAȘPAR E., ORĂȘEANU I. (1987) – Natural and artificial tracers in the study of the hydrodynamics of the karst. Theoretical and Applied Karstology 3, 31-107, București.



Colorare Platoul Bătrâna, Munții Bihor