

Técnicas de trazadores¹

H. Zojer

Universidad Tecnológica de Graz, Austria

El movimiento del agua subterránea representa una parte importante del ciclo hidrológico, ya sea como humedad del suelo en la zona no saturada o como agua subterránea en rocas saturadas. La tecnología de trazadores constituye el método más apropiado para seguir el movimiento del agua. Las técnicas de trazadores se han desarrollado en los últimos cinco años debido a los avances de la hidroquímica, la química y, en particular, de la física isotópica. Por un lado, los trazadores se han empleado en forma artificial; el hombre los ha introducido en el ciclo hidrológico; por otro, es posible aplicar los componentes naturales que se encuentran en el ciclo hidrológico, esto es, los sólidos químicos disueltos, o los isótopos ambientales. Entre estos dos grandes grupos puede incorporarse una clase de constituyentes de trazadores (por ejemplo, el tritio y el agua residual), aunque su infiltración en el subsuelo no se orienta a fines hidrogeológicos. Además, es posible afirmar que varios trazadores naturales o ambientales como los isótopos radioactivos y los sólidos disueltos pueden introducirse artificialmente.

Trazadores químicos naturales en el ciclo hidrológico

La calidad del agua subterránea depende en gran medida de una amplia variedad de interacciones agua-roca, las cuales a la larga pueden reflejarse en modelos de equilibrio.

El proceso de disolución se determina por medio de una serie de criterios que deben considerarse como un todo. Uno es el tiempo de contacto entre el agua en movimiento y la roca y, además, debe considerarse la superficie del sólido o roca no consolidada con la que se establece el contacto. Otros factores que influyen en las interacciones agua-roca son la capacidad de disolución del agua y el proceso inverso relativo a la celeridad de la roca para liberar partículas, esto es, para disolverlas. En las rocas carbonatadas, el CO₂ y su presión parcial son requerimientos importantes para incrementar las reacciones químicas.

Los sólidos disueltos pueden emplearse en esta forma como trazadores naturales debido a la geoquímica de la roca en las áreas de recarga de manantiales y pozos. Diversos parámetros como el calcio, el sulfato de magnesio y otros iones, así

como las relaciones variables entre ellos, pueden indicar la localización de áreas de recarga y ayudar a elaborar modelos hidrodinámicos. E. Eriksson (1981) presta particular atención a este punto.

Metodología de los trazadores químicos artificiales

Los trazadores químicos que se introducen de manera artificial deben cumplir varios requisitos:

- No deben aparecer en forma natural (o existir en una cantidad muy pequeña) en el sistema de aguas subterráneas que se investiga.
- Deben ser solubles en agua.
- Deben ser inocuos con respecto a consideraciones higiénicas y médicas, de modo tal que el agua pueda seguirse utilizando.
- Debe asegurarse la estabilidad del trazador en lo que se refiere a la interferencia física, química, fotoquímica o biológica.
- No deben afectar las propiedades hidráulicas naturales del agua subsuperficial.
- En el subsuelo, los trazadores no deben ser retenidos por absorción, reacciones químicas con

- rocas, intercambio iónico o sedimentación.
- Deben detectarse fácilmente.

Trazadores químicos inorgánicos (salinos)

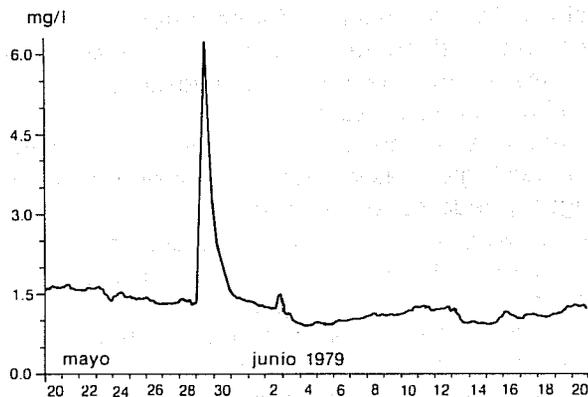
- *Tipos de trazadores salinos*

Las sales inorgánicas, como el NaCl (cloruro de sodio) y el KCl (cloruro de potasio), se han empleado durante mucho tiempo para rastrear agua subterránea. G. Kyrle (1928) y en los cincuenta V. Maurin y J. Zötl (1959) utilizaron con éxito estos trazadores en la zona cárstica alpina. Los mayores progresos con los trazadores salinos se han logrado en los experimentos a gran escala en la zona cárstica estiria central austríaca (H. Batsche, *et al* 1970), en la cárstica istria clásica (M. Zupan y H. Behrens, 1976) y en la región del Jura suiza (I. Müller y W. Käss, 1980) (véase ilustración 1).

A lo largo del tiempo se han empleado otros trazadores inorgánicos con éxito. Por ejemplo, el flujo subterráneo del río Vipava y el Timavo (Istria) se detectó en 1907 por medio de los cloruros de litio, de cesio y de estroncio (G. Timeus, 1911).

Los trazadores salinos por lo general son bastante solubles. Se ha sugerido que para los experimentos cuantitativos es necesario analizar la sal antes de su disolución para obtener información sobre la distribución de los iones (por ejemplo, Na⁺, K⁺, Li⁺, Cl⁻). En esas condiciones puede observarse que el porcentaje del anión cloruro, cuando se emplea con sodio o potasio, excede un poco el 50%. En cambio, en una solución de LiCl, el porcentaje de los aniones se incrementa a más del 80%.

1. Experimento de trazadores empleando NaCl: curva de paso del sodio registrada mediante un electrodo sensible a iones



Otros trazadores químicos inorgánicos que no se combinan con el cloruro son el nitrato y los complejos de este compuesto, pero las altas concentraciones del ambiente y las consideraciones sanitarias relativas a la disposición del agua residual a veces limitan su empleo. En zonas saturadas, en algunos casos, se usa Bórax (inyectado como H₂B₄O₇). Su solubilidad es pobre y las altas concentraciones locales del ambiente debidas a los desechos interfieren en el tránsito del trazador inyectado (T. Harum y Ch. Leibundgut, 1981).

La aplicación de los trazadores salinos tiene un límite natural. No pueden inyectarse cerca de las minas de sal, o de desechos salinos o áreas costeras, donde las intrusiones de agua marina podrían afectar los manantiales potenciales o incrementar la salinidad del agua subterránea en general. Además, al usar NaCl o KCl, es necesario disolver grandes cantidades de sal para probar la circulación del agua subterránea; incluso en áreas muy pequeñas, ha sido necesario inyectar varios cientos de kilogramos de estos trazadores. Para el caso del KCl, se puede introducir una cantidad menor debido a la menor cantidad de potasio que hay en las aguas naturales en comparación con la del sodio. Los experimentos a gran escala requieren de enormes cantidades, como sucedió en 1969, cuando se inyectaron 50 ton de NaCl en un sumidero del Danubio, cerca del pueblo de Tuttlingen (República Federal Alemana). Es evidente que con estas grandes cantidades de trazador casi se llega a los límites de su posibilidad de aplicación. En pocas palabras, parece ser que los problemas se relacionan exclusivamente con la inyección. La posibilidad de efectuar una prueba con buenos resultados se logra cuando están garantizadas las condiciones para un flujo fácil, así como una cantidad suficiente de agua para la disolución de la sal y la inyección.

- *Detección de trazadores salinos*

En el laboratorio, la determinación de iones, sodio, potasio y litio, se efectúa mediante un fotómetro de flama o absorción atómica, en tanto que el cloruro se detecta volumétricamente o por medio de cromatografía de iones. Cuando se emplean NaCl o KCl en un experimento de trazadores deben analizarse los sólidos disueltos de cloro, sodio y potasio; en cambio, cuando se emplea LiCl, sólo se necesita detectar el litio debido a la menor cantidad de material inyectado, lo que ocasiona sólo un pequeño incremento de Cl⁻, que no es importante.

Cuando se calcula la cantidad de material que debe inyectarse hay que tomar en cuenta las variaciones estacionales del medio natural. En el caso de trazadores artificiales que no se incluyen en el ciclo hidrológico (tintas fluorescentes, por ejemplo), se pueden soslayar estas consideraciones.

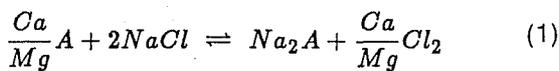
Una de las mayores ventajas de los trazadores salinos es su detección directa o indirecta en el campo por medio de medidas de conductividad o empleo de electrodos de selección de iones.

El conocimiento directo en el campo de las concentraciones de trazadores permite, si es necesario, efectuar cambios inmediatos en los intervalos de muestreo al concluir el experimento.

• Fenómenos de intercambio catiónico

Las sustancias orgánicas y los diferentes componentes minerales, en especial los arcillosos, que en general se encuentran sedimentados en fracciones muy pequeñas, producen el intercambio iónico en las interacciones agua-roca. El primer grupo se localiza en forma residual en la zona de alteración debida a los agentes atmosféricos, donde se acidifica; el segundo, descrito por H. Leditzky (1978), muestra que en particular la vermiculita y la montmorillonita tienen alta capacidad de intercambio (expresada en mval/10 g sólidos). El mineral primario es mica, que se convierte después en mineral arcilloso. Bajo estas condiciones, el agua con un alto contenido de iones sodio, potasio y litio se alterará hasta que estos cationes sean reemplazados parcialmente por calcio y/o magnesio. Esto debe tomarse en cuenta al emplear trazadores salinos, cuando el líquido entra en contacto con los minerales arcillosos. Por tanto, el Ca y el Mg también tienen que detectarse para lograr un control cuantitativo de la relación de entrada-salida. Experimentos de este tipo han sido descritos por C. Job (1972), W. Kollmann (1979) y H. Leditzky (1981) (véase ilustración 2).

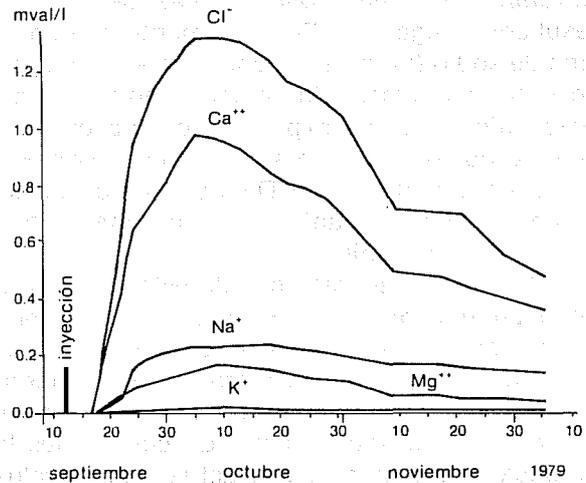
El proceso de intercambio iónico que se presenta en los experimentos de trazadores salinos y que es una reacción irreversible, puede establecerse de la siguiente manera (F. Schwille, 1954):



donde A = capacidad de intercambio

Los iones de cloruro y de nitrato presentan muy baja capacidad para el intercambio iónico.

2. Concentración de iones inyectando NaCl



Por esta razón, el ion cloruro es una sustancia trazadora adecuada para el movimiento del agua en el subsuelo.

Para el empleo de trazadores salinos es indispensable considerar los siguientes factores:

- Buena solubilidad.
- Aplicación en grandes cantidades (NaCl, KCl).
- Suficiente cantidad de agua para la disolución y el transporte subsuperficial; por ello habrá restricciones en áreas cársticas con escasez de agua.
- Ambiente de concentración relativamente baja, aunque fluctuante.
- Resistencia química.
- Posibilidad de que ocurran cambios de características hidráulicas en la zona saturada de rocas no consolidadas; en estos casos, es de esperarse la retención del trazador, lo que se puede pasar por alto en las zonas cársticas no saturadas.
- Fácil detección de salinidad en el campo con mediciones de conductividad.
- Establecimiento de restricciones debido al intercambio iónico, en particular, en el caso del LiCl; por la comparativamente baja cantidad de trazador que será inyectada, es difícil detectar ese ión, que sustituye al litio.

• Colorantes fluorescentes

Los primeros experimentos satisfactorios se realizaron con trazadores salinos y de tinta, después de fracasar con pruebas a base de derivados del petróleo y sustancias flotantes. Cuando se empe-

zaron a utilizar los trazadores de tinta, se aplicaron sustancias como la *fuesina*, el *kongored*, la *safranina* o la *anilina roja*, pero casi siempre con resultados negativos. Posteriormente, la fluorescencia de sodio (uranina) se convirtió en el trazador de tinta más eficaz. Una etapa importante en el desarrollo de estos experimentos fue en 1877, cuando por primera vez se confirmó la conexión entre los sumideros del Danubio, cerca de Im-mendigen y el manantial de Aach, mediante la aplicación de uranina.

Los avances tecnológicos de estos trazadores implican una detección más precisa y el enriquecimiento de los más pequeños mediante un tratamiento especial. En tanto que las primeras investigaciones se orientaron en un mayor o menor grado al descubrimiento de conexiones hidráulicas subterráneas, en la actualidad la evaluación de los experimentos debe incluir los resultados cuantitativos concernientes a la capacidad de almacenamiento subterránea y al tiempo transitorio del fluido.

• *Propiedades espectrales*

Las tintas fluorescentes tienen la propiedad de absorber luz de cierta longitud de onda (excitación del espectro de absorción) y de emitir al mismo tiempo luz con longitudes de onda mayores (emisiones del espectro de fluorescencia), de acuerdo con la ley de Stoke, una parte de la física cuántica. Ambos espectros son característicos para cada tinta fluorescente y, además, son constantes, en consecuencia, se pueden identificar por medio de sus propiedades espectrales.

R. Benischke (1983) compiló los datos espectrales de las principales tintas fluorescentes, comparando las experiencias de diferentes autores.

| | Excitación máxima nm* | Emisión máxima nm* |
|-----------------|-----------------------|--------------------|
| Uranina | 484-493 | 512-516 |
| Eosina | 515-517 | 535-540 |
| Amidorodamina G | 530-536 | 552-557 |
| Rodamina B | 544-555 | 575-578 |
| Tinopal CBS-X | alrededor 350 | alrededor 430 |

* nm = nanómetro = 10⁻⁹ m

La excitación y la emisión de la uranina, la amidorodamina G y la rodamina B se muestran en la ilustración 3.

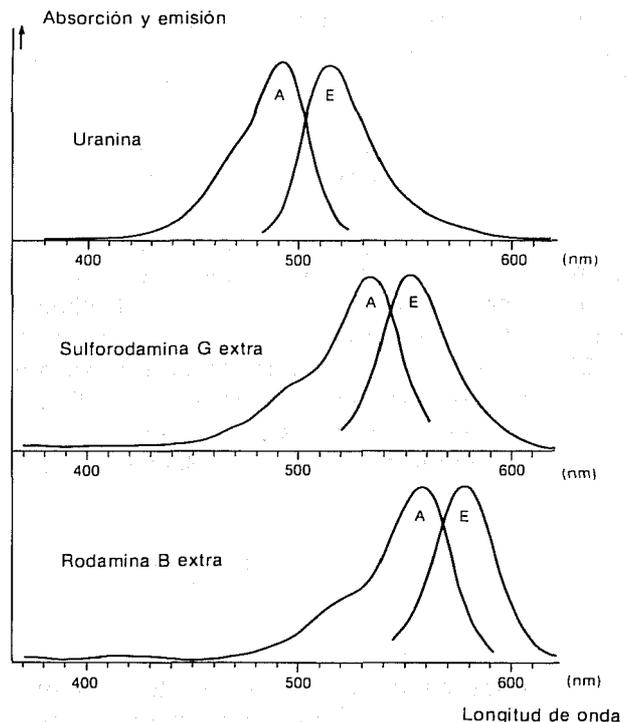
Por último, deben considerarse los efectos de dispersión, en especial, el de Raman; parte de la

luz absorbida se transforma en energía de dispersión que aparece a una distancia constante mayor que la longitud de onda de excitación, independientemente de la longitud de onda de la emisión. Es posible evitar el traslape y la emisión de Raman variando la longitud de onda de la excitación o mediante la exploración simultánea. Este efecto sólo aparece en límites de detección muy bajos.

En general, los espectros de fluorescencia se excitan a una longitud de onda fija, en la cual el trazador tiene una elevada absorción de luz. Si se selecciona la excitación en la máxima longitud de onda de la excitación y de la emisión, debe considerarse que, además de que disminuye la concentración del trazador, el pico de fluorescencia desaparece en la luz dispersadora del medio hasta que no puede ser detectado. Para eliminar tales efectos, el pico podría moverse con la excitación a longitudes de onda más cortas, aunque la dispersión de Raman podría afectar picos secundarios y aparecer como una tinta fluorescente que por ningún motivo debe tomarse en cuenta.

Como estableció H. Behrens (1983), las propiedades de los trazadores se basan también en la estructura de elementos comunes como el carbono, el hidrógeno, el oxígeno, el nitrógeno y el azu-

3. Espectros de excitación (A) y emisión (E) de algunas tintas fluorescentes.



fre. Si por alguna razón se modifica la estructura de las moléculas de tinta, dichos elementos podrían alterarse y desaprovechar su aplicación.

● **Comportamiento subsuperficial**

Con el propósito de caracterizar a los colorantes fluorescentes como una herramienta ideal para seguir las trayectorias del agua subterránea, deben considerarse algunos requerimientos relativos a la temperatura y estabilidad química, la dependencia del pH, la degradación fotoquímica, las influencias biológicas y los peligros para la salud.

Estos trazadores tienen la propiedad de ser los más resistentes a la descomposición química, puesto que todos son de origen orgánico (H. Behrens, 1983). Por otra parte, están sujetos a diferentes fenómenos de sorción², debido a su composición química. En este campo, la absorción es la influencia principal y se define como la cantidad de sorción del trazador retardante, dependiente de las interacciones de los iones agua-roca en el subsuelo. Este fenómeno se debe a que las moléculas de los colorantes fluorescentes se dirigen hacia el material sólido del acuífero por medio de efectos de polarización. Si se toma en cuenta que todas las moléculas de la tinta son iones, uranina y eosina, en las soluciones acuosas neutras y alcalinas existen como aniones. Los minerales no pueden absorberlas, lo cual sucede en particular con la uranina. Con el incremento de la acidez, por ejemplo la arcilla, aumenta el proceso de absorción sin que se alcancen valores razonables. Por el contrario, las tintas de rodamina en general muestran un fuerte retardo en un ambiente ácido, incluso en el caso de la amidorodamina G, a pesar de que ésta es de carácter aniónico. La absorción de la rodamina B en los materiales arcillosos es extraordinariamente elevada, de modo que este trazador no puede emplearse en el subsuelo en un ambiente de tales características.

El comportamiento respecto a la absorción de diferentes tintas fluorescentes se ha probado en laboratorio (Ch. Leibundgut, 1981) con uranina y tinopal abrillantador óptico (como composición aniónica ABP y como catiónica MSP) en un medio limpio granular y arenoso (sin minerales arcillosos) y en un suelo enriquecido con minerales arcillosos y sustancias orgánicas. El retardo de la uranina en la arena es casi de cero, en comparación con el del tinopal ABP que es un poco más alto. El tinopal catiónico MSP muestra, en cambio, una salida de menos de 2% en relación con la cantidad de entrada. Cuando se realizan los expe-

rimentos en suelos se obtienen resultados similares con el tinopal MSP. En este caso, la tasa de absorción de la uranina aumenta también casi hasta el 50%. Las investigaciones de I. Laidlaw y P. Smart (1982) sobre la absorción de colorantes fluorescentes de distintos proveedores comerciales muestran que las tintas rojas (rojo ácido, rodamina) se retienen en arenisca hasta en un 25% y en turba hasta en 80%, sin que se presenten grandes diferencias dentro del grupo de productos.

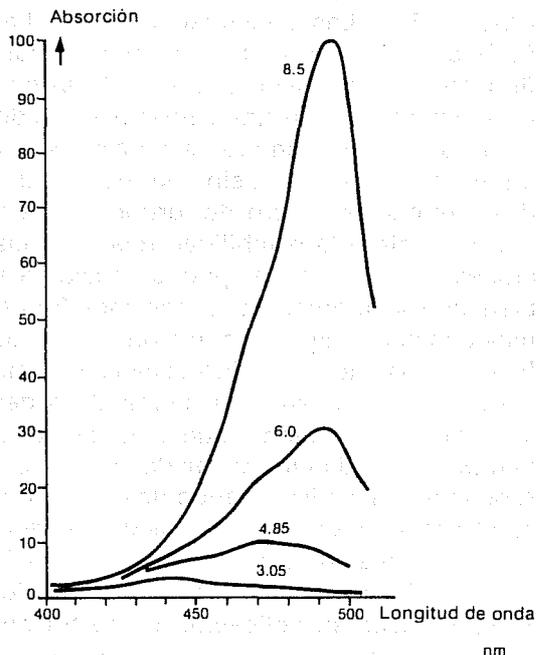
En cuanto a la estabilidad relativa a las variaciones de temperatura, puede considerarse también que la uranina es el trazador fluorescente más constante. En comparación con la rodamina B, la intensidad de la fluorescencia disminuye a menos del 4% cuando la temperatura del fluido aumenta 10°C, en tanto que la pérdida de intensidad para la rodamina B puede ser mayor que el 30% dentro del mismo rango de temperatura. Los abrillantadores ópticos son los que presentan las cifras más altas de desestabilización ocasionadas por los efectos de la temperatura, por lo que a veces se evita su aplicación como trazadores.

Las variaciones del valor pH en fluidos acuosos provocan cambios reversibles en las estructuras de las moléculas de las tintas; la magnitud del cambio varía de un trazador de tinta a otro. La dependencia de la uranina con respecto al pH es bastante significativa. Para un valor pH menor que 9, disminuye la intensidad de la uranina y el pH desciende por debajo de 6; la intensidad de la uranina se alterará hasta que ya no pueda detectarse a longitudes de onda usuales de excitación y emisión. En estas condiciones el máximo de excitación a 490 nm desaparece, incluso en soluciones ligeramente ácidas (véase ilustración 4).

En comparación con la uranina, la dependencia pH de la eosina no es muy importante. Como se muestra en la ilustración 5, un valor pH mayor que 6 no ocasiona ningún cambio en la intensidad de la eosina a un determinado ajuste de excitación-emisión (515/537 nm). Incluso para un valor de pH 4, la intensidad de la fluorescencia sigue siendo del 70%. I. Laidlaw y P. Smart (1982) investigaron la relación entre el pH y la intensidad de la fluorescencia de diferentes tintas de rodamina. En general, las tintas de sulfúrico sustituido (es decir, la amidorodamina G) son casi estables a valores de pH aproximadamente menores que 3; la rodamina B, y en especial la rodamina WT, presentan una ligera pérdida de intensidad a un pH menor que 5.5

Otro problema que podría surgir con los trazadores fluorescentes es la fotodescomposición por

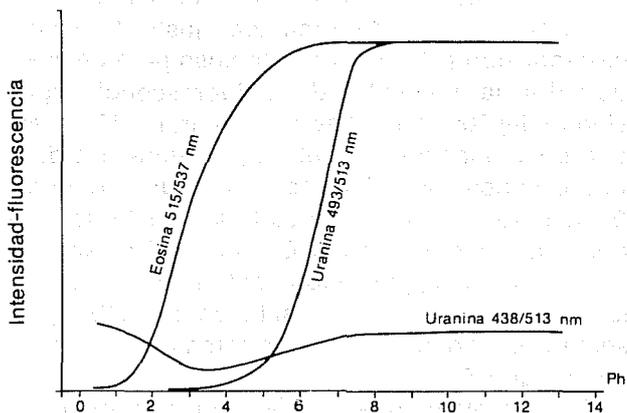
4. Variaciones del espectro de excitación



irradiación con luz de día natural y artificial inducida por radiación ultravioleta. La eosina es el trazador más fotosensible, seguida por la uranina, la amidorodamina G y la rodamina B, en ese orden (véanse ilustraciones 6 y 7).

Las investigaciones de H. Behrens y G. Teichmann (1982) muestran que la degradación fotoquímica no depende de la intensidad y de la duración de los efectos luminosos: en algunos trazadores fluorescentes la fotosensibilidad es

5. Dependencia de la intensidad de la fluorescencia de la uranina y la eosina respecto al pH



afectada por reacciones más complejas en el ambiente acuático. Por un lado, las tintas de piranina, uranina de tinopal y eosina denotan una degradación lineal en una escala semilogarítmica de concentración y tiempo de radiación, debido a su velocidad constante de descomposición fotoquímica. Por otro, las diferentes tintas fluorescentes de la rodamina (rodamina WT, sulforodamina B, rodamina B, amidorodamina G) están sujetas a un incremento de la velocidad de degradación contra el tiempo de exposición de la luz. Parece ser que los diferentes sólidos disueltos dentro del fluido podrían afectar un poco este fenómeno. Además, habría que considerar otros efectos como el material suspendido y los cambios de luz según las diferentes profundidades del agua.

Por otra parte, la descomposición bioquímica de las tintas puede afectar la estabilidad del trazador. M. Zupan (1982) ha investigado los efectos de la contaminación bacteriológica y química en la descomposición de los colorantes fluorescentes, en especial en combinación con sustancias de fenol y de nitrógeno. Los resultados prácticos muestran ciertas evidencias de pérdidas de trazadores fluorescentes en agua cárstica contaminada, ocasionadas por procesos microbiológicos (H. Behrens y M. Zupan, 1976). Estos resultados empíricos tienen que traducirse en un planteamiento de relación causa-efecto.

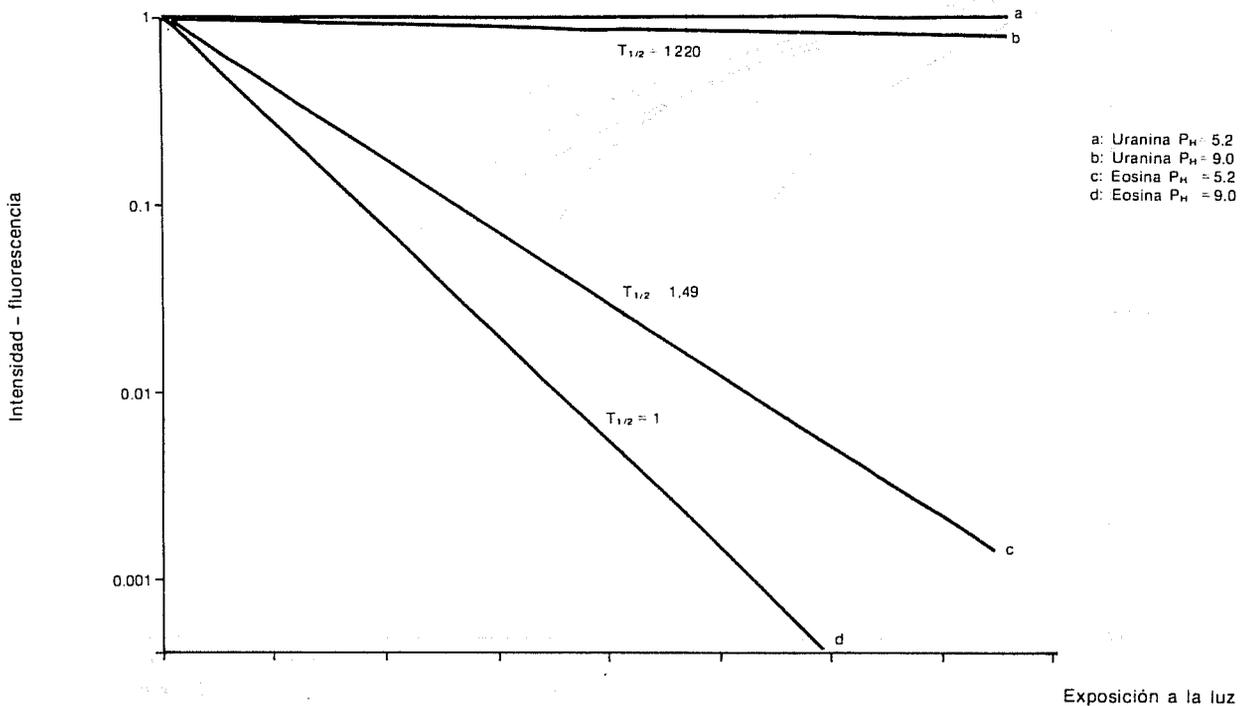
Hasta ahora no se sabe de riesgos para la salud en cuanto a la aplicación de tintas fluorescentes en el ciclo del agua; sin embargo, la rodamina B, una tinta catiónica, muestra efectos altamente tóxicos. Así mismo, en lo referente a la mutagenicidad (P. Smart, 1982), la rodamina produce resultados contradictorios cuando se estudia en concentraciones muy altas y bajo una exposición prolongada.

• Detección de tintas

En los inicios de la aplicación de los trazadores de tinta, las concentraciones se detectaban a simple vista, empleando soluciones comparables, lo que sólo es posible cuando las concentraciones superan 10 ppb (10/10⁹) en agua clara. El contenido se determinaba después por medio de una lámpara ultravioleta de cuantificación media con respecto a estándares relativos. Los problemas surgen cuando las muestras de agua se contaminan con material suspendido, caso en que es necesario recurrir a procedimientos de filtrado.

Hoy en día se cuenta con muchos instrumentos diferentes para detectar trazadores con bastante

6. Descenso relativo de la intensidad de la fluorescencia de soluciones de uranina y eosina expuestas a luz natural ($T_{1/2}$ = vida media relativa a la eosina a un pH = 9)



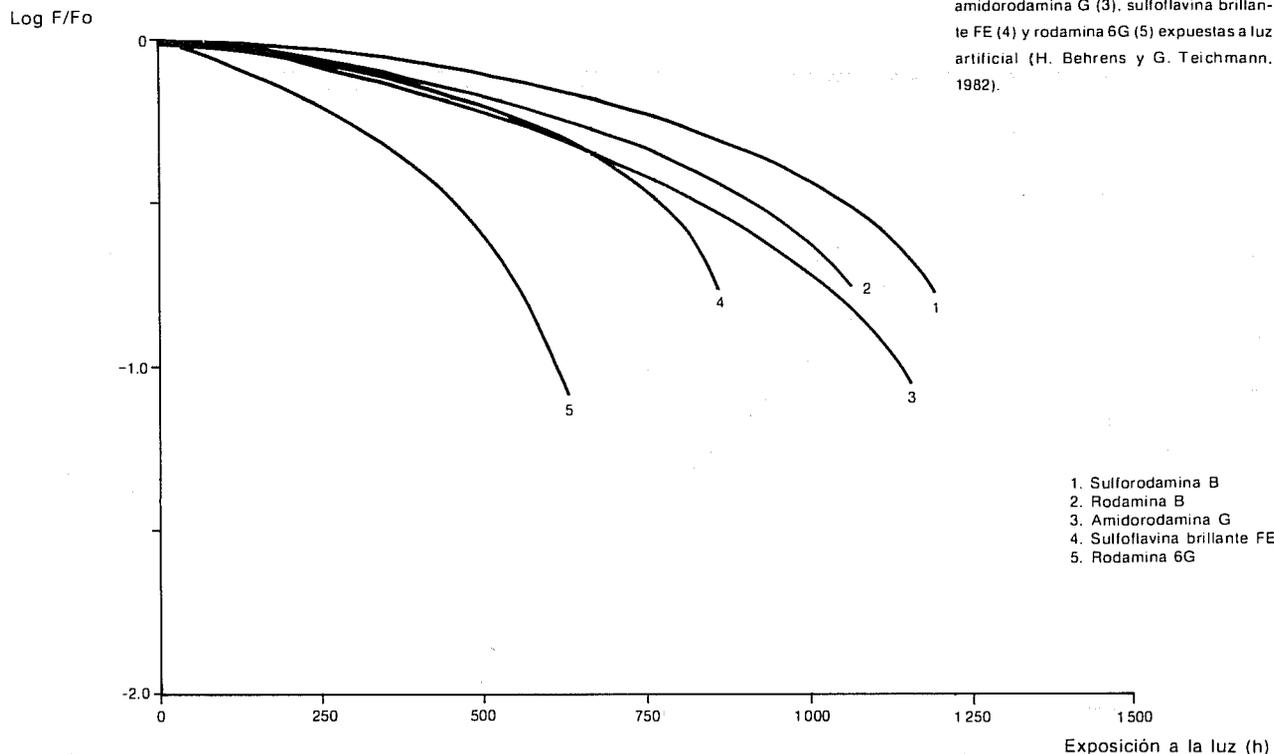
exactitud. Los avances en las mediciones precisas se iniciaron con el desarrollo del fluorómetro de filtro. La excitación de la fluorescencia ocurre en aquellas longitudes de onda en las que la tinta se absorbe en mayor grado. El ajuste de la longitud de onda se fija durante todo el proceso de medición; como éste es diferente para cada tinta, se emplean filtros especiales de interferencia intercambiables para la selección de la excitación. El instrumento puede ajustarse mediante ciertas aberturas de la pantalla que deben ser constantes durante las mediciones. De esta manera puede detectarse el contenido de trazador en muestras de agua simple por medio de una celda de corriente. Esta última permite el registro automático de la concentración respecto al tiempo. El material suspendido en el agua podría afectar la exactitud de la medición pero es posible eliminar esta perturbación en el laboratorio mediante tratamientos apropiados (filtrado, por ejemplo).

Además de los sencillos métodos fluorométricos con mediciones a longitudes de onda fijas, la fluorometría especializada permite un control paralelo de trazadores detectables. H. Behrens (1973) realizó una descripción precisa al respec-

to. La longitud de onda de excitación y de emisión en su máximo casi siempre tiene una distancia más o menos constante de 20 a 25 nm dentro del espectro. Es por ello que debe ser posible medir todos los trazadores fluorescentes en una sola operación por medio de la aplicación paralela y simultánea del monocromador de excitación y emisión desplazado en intervalos de 25 nm. De ahí que sólo se necesita una muestra para detectar todos los trazadores contenidos en el agua. Se subraya la ventaja de identificar los trazadores fluorescentes en forma simultánea, por medio de la exploración espectral, porque prácticamente puede pasarse por alto la dispersión de la luz del ambiente a bajas concentraciones. Por esta razón, la dispersión de Raman es casi inexistente en la exploración sincrónica.

La detección selectiva de los colorantes fluorescentes en una mezcla muestreada de acuerdo con experimentos de trazadores combinados está limitada por el traslape de los espectros particulares. (H. Behrens, 1982, W. Käss, 1982). En este caso los problemas ocurren al identificar los componentes de la tinta por separado y cuantitativamente en el fluido, considerando que aparecen en

7. Descenso de intensidad de fluorescencia de soluciones acuosas



diferentes concentraciones (véase ilustración 8). Los trazadores situados a cierta distancia entre sí dentro del espectro, por ejemplo, la uranina y la rodamina B, pueden detectarse con facilidad sin ninguna interferencia correlativa. Cuando se trata de tintas más cercanas dentro del espectro (como sucede con la amidorodamina G y la rodamina B), por lo general hay traslape y es necesario calcular las correcciones (H. Behrens, 1982) (véase ilustración 9). Si los trazadores son vecinos muy cercanos (uranina-eosina; eosina-amidorodamina G), no pueden identificarse de modo satisfactorio sin métodos de separación adicionales.

Algunos de estos tratamientos se basan en cambios artificiales del pH, puesto que este parámetro afecta considerablemente la intensidad fluorescente, en particular de la uranina. Si la muestra se acidifica, desaparece la intensidad de la uranina. Para la eosina se consideran efectos similares a un pH bajo. En consecuencia, ésta reacciona a la acidificación a un pH menor que 5 al revés de la uranina, cuya intensidad fluorescente se pierde incluso a un pH neutro. Todos estos procesos son reversibles.

Además del pH, para realizar una determinación selectiva pueden emplearse las diferencias

indeseables en el comportamiento de absorción. Las pruebas de laboratorio (H. Behrens, 1982) muestran buenos resultados en lo que respecta al fenómeno de la absorción de tintas de rodamina aplicando arena de mica. Este procedimiento resulta especialmente apropiado para la separación de la eosina y de la amidorodamina G. De igual forma, puede utilizarse también la fotodescomposición, puesto que las diversas tintas afectan de diferente modo a este fenómeno.

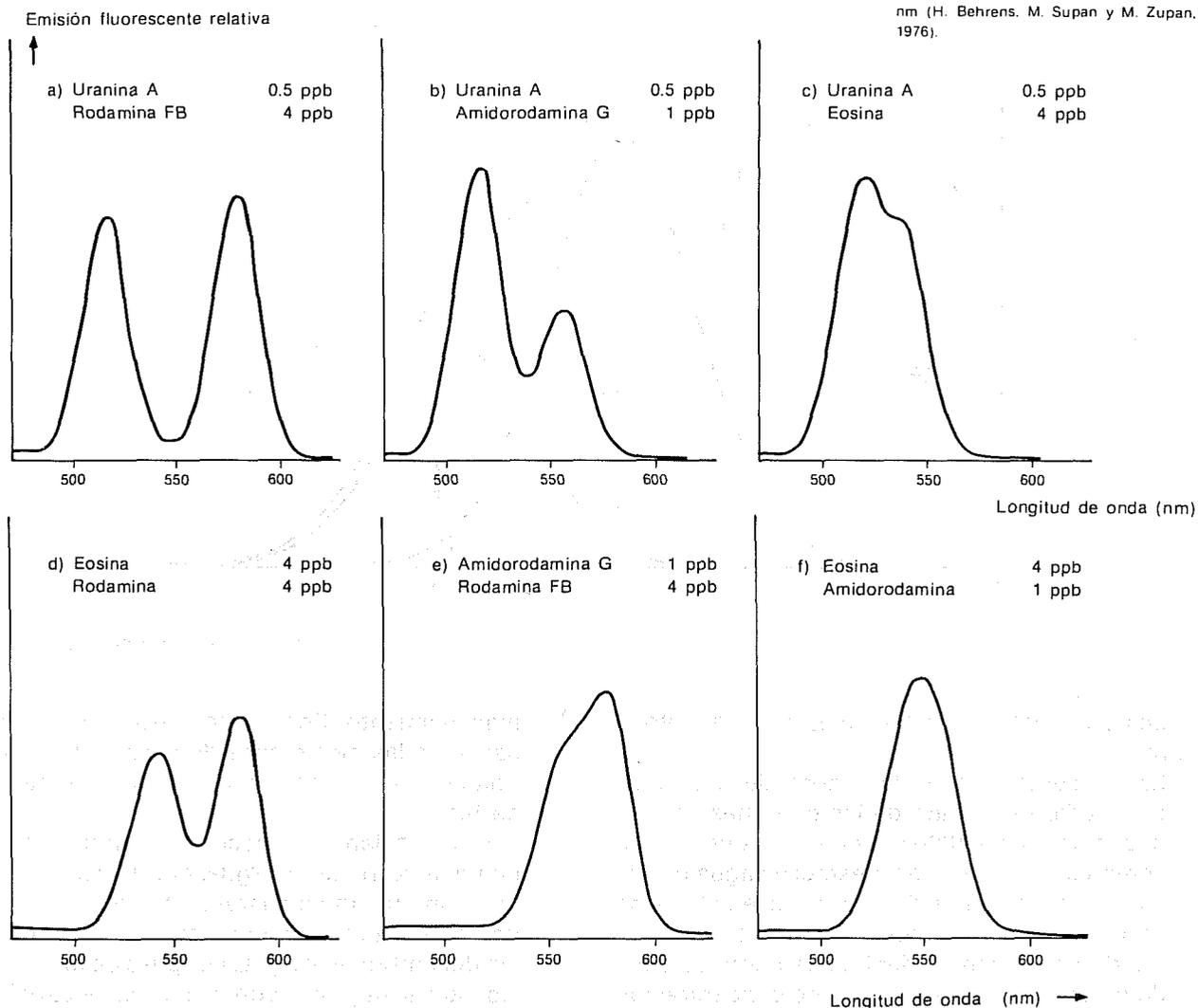
Otra posibilidad para separar trazadores es el método de la cromatografía de película delgada (F. B. Bub y H. Hötzl, 1979; G. Ackermann, B. B. Bub y H. Hötzl, 1982), cuyo principio son los diferentes efectos de una adsorbancia y de una capa absorbente —depositada sobre una placa de vidrio— sobre las tintas fluorescentes. Las mediciones se realizan por medio de un fluorómetro adaptado especialmente. Los trazadores se identifican mediante las diferentes distancias (valor Rf) que cubren las tintas en el cuerpo absorbente.

• Límites de detección

Dependen en gran medida del método aplicado y de los instrumentos que se utilizan. R. Benischke

8. Espectros de fluorescencia de diferentes mezclas de tintas fluorescentes en soluciones acuosas

Tomados a desplazamientos simultáneos de longitudes de onda de excitación y de emisión con una distancia constante de 25 nm (H. Behrens, M. Supan y M. Zupan, 1976).



(1983) proporciona algunos datos con base en el método de exploración sincrónica:

| | |
|-----------------|-------------------|
| Uranina | 0.001 — 0.025 ppb |
| Eosina | 0.05 — 0.5 |
| Amidorodamina G | 0.001 — 0.05 |
| Rodamina B | 0.01 — 0.5 |
| Tinopal | cerca del 0.4 |

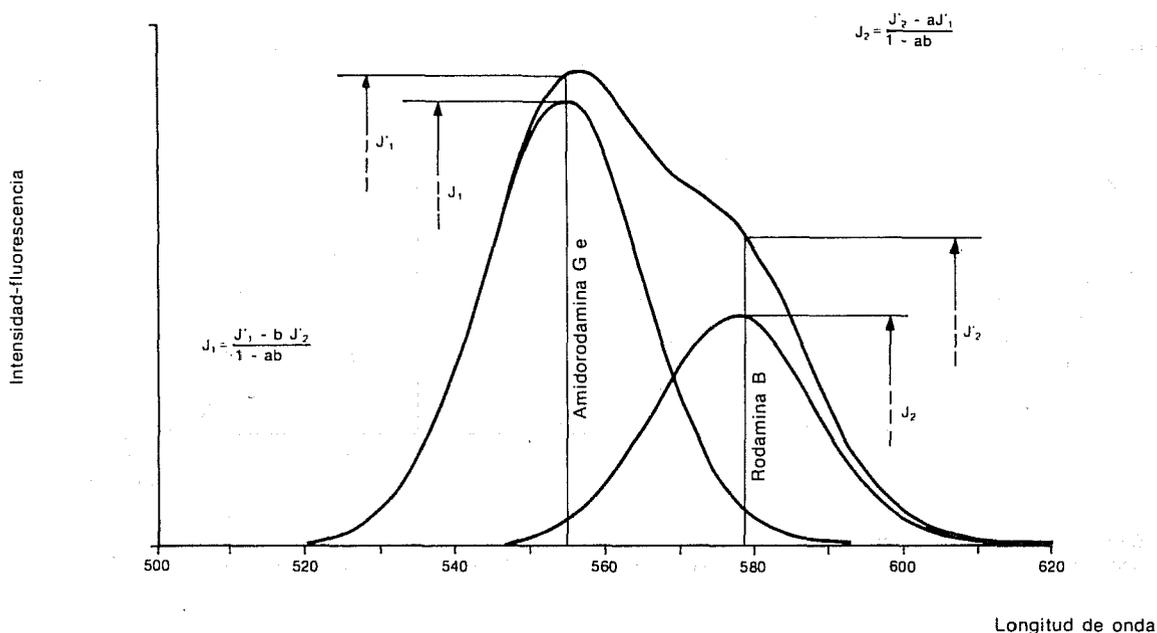
Los datos de la cromatografía de película delgada provienen de F. B. Bub y H. Zötl (1989):

| | |
|-----------------|----------|
| Uranina | 0.12 ppb |
| Eosina | 1.0 |
| Amidorodamina G | 0.05 |
| Rodamina B | 0.02 |
| Tinopal | 2.5 |

• Empleo de indicadores de carbón de leña

Este método se fundamenta en la capacidad del carbón de leña activado para absorber tintas fluorescentes en líquidos y fue descrito por primera vez por F. Bauer (1967). Consiste en poner 4 ó 5 gramos de carbón de leña activado en sacos pequeños (10×3 cm) de gasa de nylon con un ancho de malla de 0.67 mm; antes de llenarlos, el material tiene que clasificarse y lavarse hasta que sólo queden granos con un diámetro aproximado de 1.5 mm. El polvo de carbón debe eliminarse debido al riesgo de contaminación al dejar el saco en la red de nylon durante los procedimientos de laboratorio que se efectúan para preparar y medir la muestra de carbón de leña.

9. Procedimiento de corrección para la determinación de componentes individuales a partir del espectro de fluorescencia de una mezcla de amidorodamina G y de rodamina B.



Las principales características de este método son:

- La concentración de las capas de absorción por medio del lavado de los carbones de leña puede ser hasta 1000 veces mayor que la concentración máxima de muestras de agua provenientes del mismo sitio y medidas en el mismo periodo. De esto se concluye que los trazadores de tinta pueden identificarse con la ayuda de carbón de leña a un nivel de concentración que es claramente menor que el límite de detección correspondiente a muestras de agua. Este efecto se explica porque la muestra de agua se obtiene al instante, en tanto que el costal de carbón se expone al agua durante un tiempo prolongado y puede, por tanto, acumular las sustancias de los trazadores de tinta.
- Los aspectos cualitativos del drenaje subsuperficial se determinan con un costo de personal muy bajo. Este método se aplica con mucho éxito en áreas remotas o manantiales de difícil acceso (cuevas y desfiladeros, por ejemplo), donde no es posible efectuar un muestreo directo y sistemático del agua.
- En algunos casos, los únicos datos cualitativos son desfavorables. Los resultados no pueden relacionarse con la cantidad de entrada y salida del trazador para calcular capacidades de al-

macenamiento. Por último, resulta útil combinar tanto las mediciones directas de las muestras de agua como los indicadores del carbón de leña.

Una vez llenos los sacos de carbón se exponen a la corriente de agua, donde debe asegurarse un flujo rápido a través del saco, así como una extensa área de contacto entre la superficie del carbón y el agua. Después de muestrear los sacos, hay que poner a secar el carbón y extraerlo posteriormente por medio de mezclas de fluidos (R. Benischke, 1983).

- Para la uranina se usa una solución de alcohol etílico (de 96°) y de KOH (15%) en una proporción 1:1.
- Para las tintas multifluorescentes (uranina, eosina, amidorodamina G, rodamina B, tinopal) se emplea una solución de dimetilformamida N-N (DMF) y agua destilada en una proporción 4:1. En ocasiones es necesario incrementar el pH. La emisión máxima puede correrse ligeramente a una longitud de onda más alta.

Límites de detección

R. Benischke (1983) compiló los datos empleando DMF como líquido de extracción:

| | |
|-----------------|----------------|
| Uranina | 0.1 ppb (pH 7) |
| Eosina | 0.1 |
| Amidorodamina G | 0.1 |
| Rodamina B | 0.1 |
| Tinopal | 10 |

Estructura del experimento de trazadores

Para efectuar un experimento aplicando trazadores químicos el trabajo se divide en tres partes: preparación, realización y evaluación.

Preparación

• Selección de los puntos de inyección

Para llevar a cabo un experimento de trazadores sin que ocurran problemas en ningún caso, un prerequisite esencial es realizar un mapeo hidrogeológico sistemático (geología general, manantiales, pozos, barrenos, fenómenos cársticos). Cuando hay que inyectar los trazadores en sumideros activos (es decir, cuevas), dolinas, tiros de minas, uniones, fisuras o barrenos, la selección de los sitios de inyección depende de diversos criterios:

- La extensión del área de investigación.
- Para el caso de un experimento de trazadores combinados: la distribución en el área de los puntos de inyección y su disponibilidad.
- La temporada, ya que el agua es esencial para la inyección (en áreas montañosas: el tiempo de derretimiento; en zonas áridas: la temporada de lluvias).
- El transporte de los trazadores (en especial en áreas alejadas).
- El objetivo del experimento de trazadores (formulación del problema hidrogeológico).

• Selección de trazadores

Este punto es importante no sólo para los trazadores químicos sino también para todos los artificiales. Deben considerarse los siguientes aspectos:

- Características geológicas: evaluación de la permeabilidad de las rocas.
- Litología: absorción, intercambio iónico.
- Química del agua: intercambio iónico, ambiente del pH, influencia de las minas y de la intrusión de agua de mar.
- Ubicación de los puntos de inyección: problemas de transporte para trazadores salinos en particular, disponibilidad del agua de inyección.

- Disponibilidad de trazadores, lo que podría representar problemas en países en desarrollo.
- Obtención de muestras: puntos que serán seleccionados debido a la ubicación de los sitios de inyección.
- Duración esperada del experimento: cambios estacionales durante pruebas de larga duración.
- Instalaciones de laboratorio: instrumentación (posibilidad de que pueda llevarse de un lugar a otro en el campo).
- Costo de los trazadores: debe ser tan bajo como sea posible.
- Cantidades de los trazadores expresadas como relaciones estimadas bajo condiciones iguales (supuestas):

| | | |
|---|----------|---------|
| NaCl, KCl - trazadores de tinta (excepto tinopal) | de 100:1 | a 500:1 |
| Tinopal - LiCl colorantes fluorescentes | 10:1 | |
| Tinopal - LiCl | de 1:1 | a 1:2 |

• Organización de las pruebas de trazadores

Después de la selección del trazador, así como de los puntos de entrada, deben realizarse algunas tareas antes de llevar a cabo la inyección:

- Preparación de los puntos de inyección; por ejemplo, prelavado (con agua) de sumideros secos.
- Para pruebas en acuíferos superficiales en las que se usan pozos: limpieza de tuberías y de cedazos mediante bombeo.
- Inserción de costales de carbón de leña en manantiales de observación y pozos.
- Establecimiento de un programa de muestreo (es posible modificarlo durante el experimento).
- Obtención de muestras de agua antes del experimento para conocer las concentraciones del medio en que se inyectarán los trazadores (deben recolectarse varias veces).

• Realización

- Inyección de trazador(es): para evitar contaminación, las personas que manejan el material de inyección no deben efectuar otras tareas durante el experimento (recolección de muestras, trabajo de laboratorio).

— Obtención de muestras: es conveniente emplear botellas de diferentes tamaños (de acuerdo con las instalaciones de medición). Deben ser de vidrio o plástico con superficie lisa. El programa de muestreo (muestras de agua tomadas directamente, carbón de leña) debe ser variable debido a los cambios en las condiciones del campo y al avance del experimento.

— Mediciones de campo

- (a) Para NaCl y KCl: por medio de conductímetro.
- (b) Para tintas fluorescentes: mediante un fluorómetro de campo transportable (con un ajuste fijo de longitud de onda).
- (c) Mediciones de descarga en manantiales y corrientes para la evaluación cuantitativa.

— Mediciones de laboratorio

- (a) Para sales: por medio de fotómetro de flama, absorción atómica, análisis volumétrico y cromatografía iónica.
- (b) Para tintas: mediante fluorómetro (en el apartado *Detección de tintas* se señalan los diferentes tipos).

● Evaluación

— Evaluación cualitativa

- (a) En la zona no saturada: prueba de la conexión subsuperficial de las vías de agua (por ejemplo, en áreas cársticas o basálticas),

dependiendo de la permeabilidad de la roca de la estructura geológica y la diferencia de elevación entre la entrada y la salida y su distancia lateral.

- (b) En la zona saturada: prueba de la velocidad y dirección del flujo (en combinación, por ejemplo, con la determinación de las áreas protegidas para el abastecimiento público de agua).

— Evaluación cuantitativa

Además de conocer las conexiones subsuperficiales para las investigaciones del balance hidráulico y los sistemas de drenaje, es indispensable calcular las capacidades de almacenamiento subterráneo, aplicando el balance de masa entrada-salida efectuado por medio del experimento de trazadores (véase ilustración 10).

Caso de estudio 1: Zona no saturada (cualitativo)
 Región: Cárstica de Estiria Central (Austria).

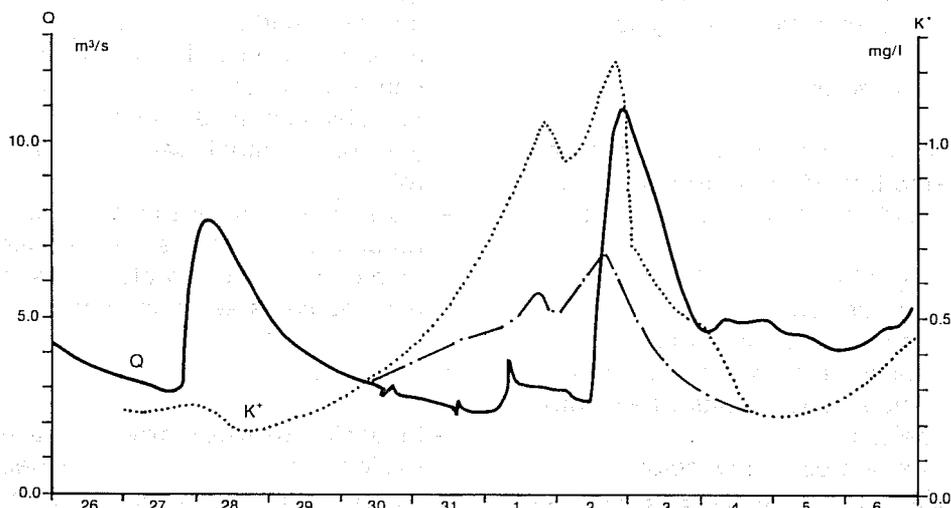
Geología: Calizas paleozoicas.

Objetivo: Conocimiento del drenaje subsuperficial.

Resultados: Esta área de investigación, localizada casi a 20 km al norte de Graz, comprende la cuenca de Semriach y el altiplano calcáreo de Tanneben, llegando hacia el oeste al valle de Mur, cerca de Peggau (véase ilustración 11). El agua que desaparece al este del área caliza paleozoica

10. Paso del potasio (K⁺) en un experimento de trazadores en el manantial suizo Jura - Areuse

(mayo/junio de 1979; Q descarga del manantial; puntos y comas media hipotética de K⁺ natural (W. Kass y I. Muller, 1980).



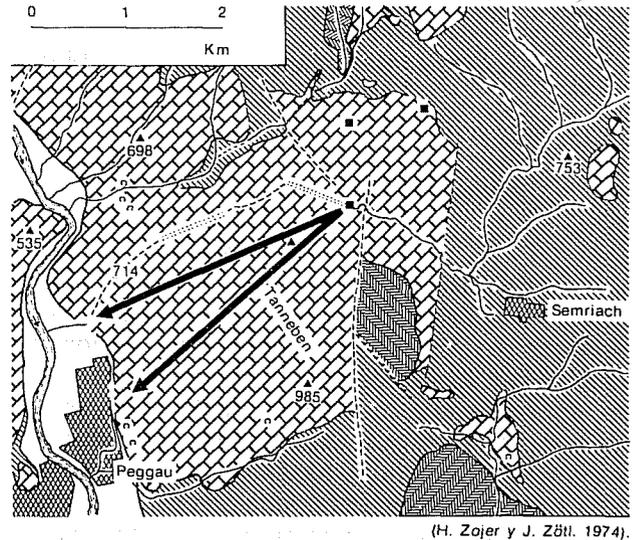
en el sumidero de Lurbach atraviesa el macizo cárstico de Tanneben y reemerge en los manantiales del sistema de cuevas de Lur —el Schmelzbach une la quebrada final— y en el manantial de Hammerbach, en la parte inferior del frente de Peggau. En el sistema de Lur entre Semriach y Peggau, se han llevado a cabo varios experimentos con trazadores. Al evaluar estas pruebas se consideran tres puntos de vista: los primeros experimentos, concluidos en 1959, se centraron casi totalmente en probar la existencia de una interconexión entre los manantiales en el valle de Mur y las aguas a mayores alturas en el este. Con este conocimiento parcial, después se intentó emplear nuevos trazadores junto con materiales bien conocidos para probar su utilidad práctica en las investigaciones de agua cárstica en general. Por último, a través de tales comparaciones fue posible obtener una confirmación cuantitativa, esto es, tener acceso al área de almacenamiento activo por medio de la descarga de los manantiales y el tiempo de recorrido de los trazadores, así como efectuar comparaciones de entrada-salida de diferentes trazadores.

La prueba de septiembre de 1983 puede considerarse como un experimento cuantitativo y ejemplo de un periodo de clima seco. Puesto que prevalecían condiciones con pocas cantidades de agua, la reaparición del material trazador inyectado en los sumideros de Lurbach sólo podría observarse en el manantial de Hammerbach; las muestras recolectadas en el Schmelzbach fueron negativas. El cálculo de la salida total de los trazadores en el manantial de Hammerbach hasta el 15 de septiembre de 1983, 12:00 H, se presenta en el siguiente cuadro:

| | Entrada | | Salida | |
|---------|---------|--|--------|--------------|
| | kg | | kg | % de entrada |
| Sodio | 226 | | 125 | 55 |
| Potasio | 309 | | 105 | 34 |
| Cloruro | 641 | | 390 | 61 |
| Uranina | 3.00 | | 2.13 | 70 |

El pico de concentración de la curva de tiempo para los trazadores sodio, potasio, cloruro y uranina podría registrarse entre 66 y 69 horas después de la inyección. Las diferentes proporciones de salida de los trazadores salinos pueden explicarse con base en el proceso de intercambio iónico, en

11. Cárstica de Estiria Central. Características hidrogeológicas



(H. Zojer y J. Zöll, 1974).

- Depósitos cuaternarios
- Dolomitas devónicas en general
- Calizas devónicas
- Series de lutitas devónicas
- Fallas importantes
- Cuevas importantes
- Dirección de flujo superficial

especial del potasio y quizá también del sodio en un menor grado. Esto ocasionó un aumento del calcio (y también ligeramente del magnesio) durante el experimento, a pesar de que estos cationes no se inyectaron artificialmente.

Se obtuvieron resultados bastante diferentes en otro experimento hecho en 1975. El material de inyección fue el mismo que en el caso anterior. En los meses de agosto y septiembre de ese año ocurrieron tormentas con intensas lluvias e inundaciones. El área de Semriach sufrió una severa inundación durante la cual se destruyeron completamente las instalaciones turísticas de la cueva. Los primeros rastros de la uranina en el manantial de Hammerbach aparecieron casi 12 horas después de la inyección, y la cantidad total de dicho compuesto fue de 1799.5 g, esto es, 60% de la cantidad inyectada. En el manantial de Schmelzbach los primeros rastros de uranina aparecieron cerca de 16 horas después de la inyección. La salida total de uranina en este manantial fue de 601.3 g, que correspondió al 20% de la cantidad inyectada. La suma de la salida total de uranina ascendió al 80% de la cantidad inyectada, lo que representó un porcentaje muy alto.

Caso de estudio 2: Zona no saturada (cuantitativa)

Región: Kibwezi (Kenia, Africa Oriental).

Geología: Basamento cristalino, cubierto en forma parcial por diferentes generaciones basálticas (véase ilustración 12).

Objetivo: Demostración educativa, conocimiento del almacenamiento subterráneo.

Resultados: En la joven Africa oriental (terciaria y cuaternaria) los flujos basálticos se encuentran por todos lados. En general, siguen los valles superficiales de la base rocosa cristalina y, en consecuencia, contienen también flujos de agua subterránea que, dependiendo del espesor e irregularidad del flujo basáltico, aparecen también en la superficie como charcas selváticas cubiertas de espuma. Con frecuencia, la selva termina donde el flujo termina, y el agua subterránea emergente forma la fuente de un río superficial perenne. Los lugareños a menudo consideran estos sitios como áreas de *habitat* superior. En uno de tales flujos cerca de la localidad de Kibwezi, se inyectaron 400 kg de cloruro de sodio, 5 kg de

esporas de licopodio teñidas de azul y 2 kg de uranina (fluorescina de sodio) en un sumidero de la charca selvática, y se observaron los escurrideros de agua del área fuente en la parte final del flujo basáltico. El punto de entrada y el curso de los escurrideros observados estaban relativamente cerca (350 m en línea recta), pero la filtración de la última charca superficial se eligió en forma deliberada para mostrar la velocidad de flujo del agua subterránea en el flujo basáltico. Las charcas intermedias detenían el flujo en un menor o mayor grado, dependiendo de su tamaño.

Los resultados de esta prueba, efectuada en enero de 1980, muestran una sorprendentemente elevada velocidad de flujo en el curso discontinuo subterráneo del flujo basáltico, así como la falta del efecto de filtrado de las fisuras y las uniones en el basalto. Las máximas velocidades de flujo de cerca de 350 m/h, así como el promedio de paso de 20 m/h, no dejan duda en cuanto a que el agua no está protegida de ningún modo de cualquier tipo de contaminación, lo cual prepara el camino para la esquistosimiasis. Este experimento puede considerarse también como un completo éxito técnico, ya que al poderse demostrar que se recuperaba entre el 62 y el 72% del trazador inyectado, se calculó que la capacidad de almacenamiento era aproximadamente de 800 a 1200 m³.

Caso de estudio 3: Zona saturada

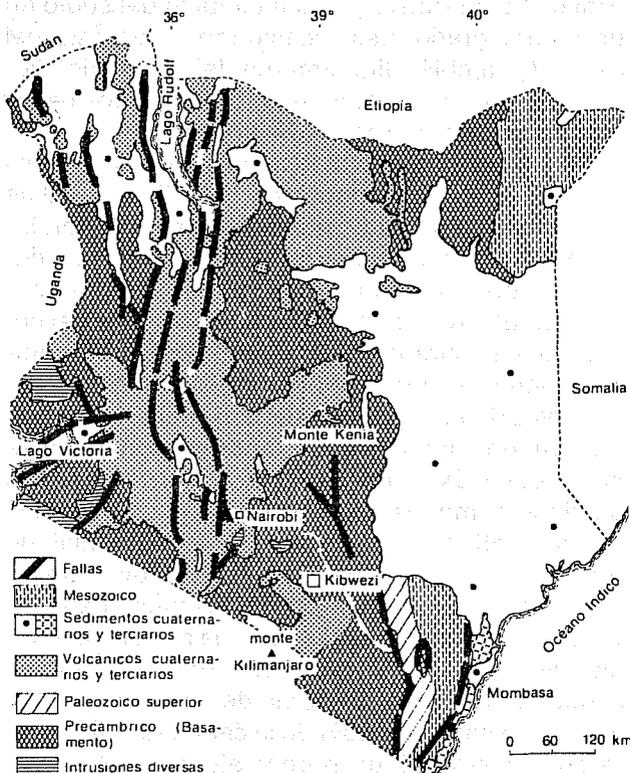
Región: Acuífero somero (sur de Graz, Austria).

Geología: Gravas cuaternarias.

Objetivo: Demostración educativa, dirección y velocidad del flujo de agua subterránea.

Resultados: Para comparar los resultados obtenidos con un trazador radioactivo (⁹⁹Tc), se realizó un experimento con colorantes fluorescentes el 8 de septiembre de 1983. Se inyectaron 40 g de uranina en un tubo de filtro central a una profundidad de 3 m, aproximadamente, y se tomaron muestras de ocho pozos localizados en un semicírculo para analizar la tinta. Los resultados del experimento indican que la dirección del flujo es de 145° respecto del norte, lo cual concuerda con el resultado de la sencilla prueba de dilución. El cálculo de la velocidad de distancia, definida como el cociente entre la distancia y el tiempo de concentración máxima, correspondió a cerca de 15.6 m/d. Estas pruebas y su comparación muestran que son necesarios parámetros adicionales correspondientes a una escala mayor, relacionados en especial con técnicas de un solo pozo. Las

12. Mapa geológico generalizado de Kenia



pruebas con trazadores y las de bombeo son, por tanto, de carácter complementario y necesarias para obtener información sobre el comportamiento del acuífero.

Caso de estudio 4: Zona saturada.

Región: Valle interalpino cercano a Villach (Austria).

Geología: Arenas cuaternarias (diluviadas).

Objetivo: Localización del área de protección para el suministro de agua.

Resultados: El pueblo de Villach se encuentra en la confluencia de dos valles interalpinos. El suministro público de agua se proporciona por medio de un pozo en un acuífero granular superficial y de manantiales cársticos. A medida que se amplió la utilización de este campo de aguas subterráneas, se hizo necesario reconsiderar su protección contra las aguas residuales y los depósitos de basura.

En julio de 1983, se efectuó un experimento de trazadores combinados mediante la inyección de uranina, amidorodamina G y LiCl en pozos de observación ubicados a diferentes distancias del pozo central, donde el agua subterránea se había bombeado durante la prueba con un gasto de hasta 100 l/s. A partir de esta investigación se calculó una velocidad de flujo máxima de 7.5 m/d del agua subterránea en el área de la depresión hidráulica; con estos datos fue posible delinear el área de protección. En esta zona están prohibidas actualmente las actividades de construcción y la depositación de basura.

Bibliografía

- Ackermann, G.; Bub, F.U.; Hötzl, H. "Erfahrungen mit der Dünnschicht-Chromatographie beim Nachweis von Fluoreszenztracern", *Beitr. Geol. Schweiz*, 28/1, Berna, pp. 63-68, 1982.
- Bauer, F. "Erfahrungen beim Uraninnachweis mit Aktivkohle", *Steir. Beitr. Hydrogeologie*, 18/19, Graz, pp. 169-178, 1967.
- Behrens, H. "Untersuchungen zum quantitativen Nachweis von Fluoreszenzfarbstoffen bei ihrer Anwendung als hydrologische Markierungsstoffe", *Geol. Bav.*, 64, München, pp. 120-131, 1971.
- Behrens, H. "Eine verbesserte Nachweismethode für Fluoreszenzindikatoren und ihre Anwendung zur Feststellung von Fließwegen im Grundwasser", *Ztschr. Deutsch. Geol. Ges.*, 124, Hannover, pp. 535-544, 1973.
- Behrens, H. "Verfahren zum qualitativen und quantitativen Nachweis von nebeneinander vorliegenden Fluoreszenztracern", *Beitr. Geologie Schweiz*, 28/1, Berna, pp. 39-50, 1982.
- Behrens, H. "Comparison of radioactive and non-radioactive tracers", *Tracer methods in isotope hydrology*. IAEA-TCDOC 291, Viena, pp. 173-186, 1983.
- Behrens, H.; Teichmann, G. "Neue Ergebnisse über den Lichteinfluss and Fluoreszenztracer", *Beitr. Geol. Schweiz*, 28/1, Berna, pp. 69-78, 1982.
- Benischke, R. "Fluorescent dyes as means of water tracing, the use of charcoal indicators for the detection of the tracers in the underground", informe PGTC, (sin publicar) Graz, 1983.
- Eriksson, E. "Hydrochemistry-chemical processes in the water cycle", *Technical Documents in Hydrology*, Unesco, París, 100 p., 1981.
- Hacker, P.; Zojer, H.; Zötl, J. "A combined tracing experiment in the basalt area of Kibwesi, Kenia", *Hydrology of volcanic terrains*, Poona, India, 1984.
- Job, C. "Ionenumtausch bei Salzungsversuchen", *Geol. Jahrb. C. 2*, Hannover, pp. 103-110, 1972.
- Käss, W.; Müller, I. "Resultat des Markierungsversuches mit Salzen", *Steir. Beitr. Hydrogeologie*, 32, Graz, pp. 77-80, 1980.
- Käss, W. "Routinemässige Bestimmungen von zwei Fluoreszenzfarbstoffen nebeneinander", *Beitr. Geol. Schweiz*, 28/1, Berna, pp. 51-62, 1982.
- Kollmann, W. "Erfahrungen bei Salzmarkierungsversuchen und deren Auswertung unter Berücksichtigung von Ionenaustauschvorgängen". *Steir. Beitr. Hydrogeologie*, 31, Graz, pp. 143-150, 1979.
- Laidlaw, I.M.S.; Smart, P.L. "An evaluation of some orange fluorescent dyes", *Beitr. Geol. Schweiz*, 28/1, Berna, pp. 113-118, 1982.
- Leditzky, H. "Interpretation von Ionenaustauschvorgängen beim Einsatz von Salzen zur Verfolgung unterirdischer Wasserwege durch Sedimentuntersuchungen", *Steir. Beitr. Hydrogeologie*, 30, Graz, pp. 169-174, 1978.
- Leditzky, H. "Ionenaustauschphanomene beim Einsatz von Steinsalz als Markierungsmittel", *Festschr. Zötl*, Graz, pp. 103-110, 1981.
- Leibundgut, Ch. "Zum Adsorptionsverhalten von Fluoreszenztracern", *Festschr. Zötl*, Graz, pp. 111-130, 1981.
- Smart, C.C.; Ford, D.C. "Quantitative dye tracing in a glaciated alpine karst", *Beitr. Geol. Schweiz*, 28/1, Berna, 191-200, 1982.
- Timeus, G. "Sui mezzi d'indagine nell'idrologia sotterranea", *Boll. Soc. Adr. Sci. Nat.*, 15, Trieste, pp. 217-231, 1911.
- Zojer, H. "The significance of quantitative statement in connection with combined investigations of karst water", Conferencia sobre el agua, ONU, TP. 43, Mar del Plata, 1973.

Zojer, H. "Report on the 9th Postgraduate Training Course on Groundwater Tracing Techniques", (no publicado), Graz, 1983.

Zupan, M. "Einfluss der Wasserverschmutzung and der Zerstörung der Fluoreszenztracer". *Beitr. Geol. Schweiz*, 28/1, Berna, pp. 79-90, 1982.

Zupan, M.; Behrens, H. "Applicability of salts in karst", *Underground Water Tracing*, Ljubljana, pp. 221-222, 1976.

¹ Este trabajo forma parte del documento "Study of Groundwater and Soil Moisture by Applying Nuclear, Physical and Chemical Methods" de la serie *Documentos Técnicos en Hidrología*; se publicó como contribución al proyecto A. 1.6 del Programa Hidrológico Internacional de Unesco, París, 1986. Traducido al español como aportación del Comité Nacional Mexicano del PHI, por Gabriel Nagore.

² sorción = término que comprende los procesos de absorción, adsorción y persorción.