



ORKUSTOFNUN

**Eiginleikar nokkurra ferilefna.
Heimildakönnun**

Guðrún Sverrisdóttir

Greinargerð GSv-97-03

1997.03.05

EIGINLEIKAR NOKKURRA FERILEFNA. **Heimildakönnun.**

NATRÍUM FLUORESCEIN

Natríum fluorescein er lífrænt flúrljómandi litarefni sem hefur verið notað sem ferilefni frá því snemma á þessari öld. Helstu kostir þess sem ferilefnis eru að það er mælanlegt í lágum styrk, það er ekki heilsuspillandi og það er ódýrt. Helsti ókostur er skortur á stöðugleika, þar sem ýmsir þættir í náttúrunni hafa þau áhrif að minnka flúrljómun efnisins. Helstu áhrifaþættirnir eru ljós, sýrustig, hitastig, súrefnisstyrkur og ásog, einkum á lífræn efni. Hér á eftir fer samantekt um helstu eiginleika fluoresceins sem ferilefnis. Áður hefur Jón Benjamínsson (1984) tekið saman slíkt yfirlit um tvö flúrljómandi efni, flúorescein og rhodamín WT. Flest sem þar kemur fram er í fullu gildi, en hér verður þó vísað til nokkurra yngri athugana.

Mæling og greiningarmörk

Flúrljómun litarefnisins er mælikvarði á styrk þess og er yfirleitt mæld með svonefndum flúrmæli. Greiningarmörk fluoresceins með Turner 111 flúrmæli eru talin 290 ng/l (Smart og Laidlaw, 1977), en það eru sennilega mjög varfærnisleg greiningarmörk. Við lekaleit í Sigöldulóni var notaður Perkin Elmer 204S flúrmælir með ljósmagnara. Þar mældist styrkur niður í 20 ng/l (Electrowatt/Virkir, 1980). Sams konar mælir var notaður við ferilprófun á Syðra-Laugalandi 1991 og þar náðust greiningarmörk niður í 5 ng/l.

Eiturverkanir

Fluorescein hefur ekki eiturverkanir í þeim styrk sem um ræðir í ferilprófunum, og telst reyndar ekki heldur heilsuspillandi þó að í stórum skömmtum sé. Engin skaðsemismörk eru sett af A.C.G.I.H. (American Conference on Government and Industrial Hygienists) og neyðarráðstafanir vegna mikillar snertingar eða inntöku taldar óþarfar. Þessar niðurstöður eru studdar tilraunum á dýrum (Smart og Laidlaw, 1977). Efnið er enda viðurkennt og notað í snyrtivörur og til blóðrannsóknna á lifandi dýrum.

Áhrif ljóss

Áhrif ljóss á styrk flúrljómunar eru mikil, en dagsljós brýtur fluorescein hratt niður. Þetta kemur þó fyrst og fremst að sök við könnun yfirborðsvatns og eru því önnur efni heppilegri til þeirra nota. Við könnun jarðhitakerfa þarf að koma í veg fyrir áhrif birtu með því að geyma sýni í dökkum ílátum þannig að ekkert ljós komist að þeim áður en þau eru

mæld.

Áhrif seltu

Talið er að efnasamsetning vatnsins hafi ekki mikil áhrif á styrk flúrljómunar í lághitakerfum. Þó er styrkur súrefnis áhrifavaldur sem rætt verður um hér á eftir. Í háhitakerfum hefur selta vatnsins sennilega mun meiri áhrif (Adams og Davis, 1991).

Áhrif súrefnis

Ekki var fjallað mikið um áhrif súrefnisstyrks á stöðugleika flúrljómunar fyrr en í grein Adams og Davis (1991). Þeir komust að þeirri niðurstöðu með tilraunum að súrefni í vatni flýti mjög fyrir niðurbroti fluoresceins. Hátt pH dragi hinsvegar mikið úr þessum áhrifum.

Ásog á lífræn efni og steinefni

Flúrljómandi litarefni sogast á lífræn efnasambönd, fluorescein í meira mæli en t.d. rhodamín WT (Smart og Laidlaw, 1977). Þessu er öfugt farið með steinefnasambönd. Lækkun verður óveruleg á flúrljómun fluoresceins í snertingu við leirsteindir, og Adams og Davis (1991) komust að þeirri niðurstöðu að efnið sogist ekki að ráði á berg í jarðhitakerfum við hitastig allt að 230°C. Þetta fundu þeir út við ferilprófun í Dixie Valley í Nevada, þar sem bergið í jarðhitageyminum er ummyndað basalt og gabbró.

Áhrif sýrustigs

Fjölmargar tilraunir hafa verið gerðar um áhrif sýrustigs (pH) á stöðugleika fluoresceins og gefa ekki alveg samróma niðurstöður. Öllum ber þó saman um að efnið brotni hratt niður við pH lægra en 5. Smart og Laidlaw (1977) telja ljómunina dofna hratt þegar pH fer niður fyrir 7, og Adams og Davis (1991) komast að sömu niðurstöðu. André & Molinari (1976) telja ljómunina byrja að dofna þegar pH fer niður fyrir 9. Hins vegar er efnið talið stöðugt upp að a.m.k. pH 12.

Áhrif hitastigs

Áhrif hitastigs á niðurbrot fluoresceins eru nokkuð óljós en gert er ráð fyrir að stöðugleiki sé minni við hátt hitastig. Al-Riyami (1986) gerði tilraunir til að reyna að mæla þessi áhrif og komst að þeirri niðurstöðu að ljómun fluoresceins minnkaði um 50% eftir 150 klst við 100°C. Hann dró þá ályktun að efnið væri aðeins nothæft í lághitakerfum undir 100°C. Tilraunin var framkvæmd við pH 5-5,5 og áhrif súrefnisstyrks voru ekki tekin með í reikninginn. Höfundur viðurkennir að þetta rýri gildi niðurstaðnanna.

Adams og Davis (1991) gerðu einnig tilraunir með áhrif hitastigs og annarra þátta á stöðugleika fluoresceins. Tilrauninni var skipt í tvennt. Í fyrsta lagi var líkt eftir skilyrðum í jarðhitageymi við fast pH 6,5. Sýnin voru bæði af eimuðu vatni og jarðhitavatni með 5

mg/l af fluorescein. Þau voru síðan hituð í mislangan tíma. Í öðru lagi var líkt eftir niðurdælingarvökva með því að blanda 5 mg/l fluorescein í eimað vatn og hafa pH breytilegt, og ennfremur með því að bera saman súrefnismettaðan vökva og súrefnissnaudan. Þessi rannsókn var gerð á hitabilinu 153°C til 250 °C, og við pH 6,6 til 8,8 og hver tilraun stóð yfir í 5-190 klst. Þeir komust að þeirri niðurstöðu að við 200°C verði 10 % rýrnun á flúrljómun á 98 dögum. Að lokum bera þeir niðurstöður tilraunanna saman við ferilprófun í jarðhitakerfinu í Dixie Valley í Nevada, þar sem fluorescein var notað samhliða öðrum efnum sem eru talin stöðugri. Hiti í jarðhitageyminum er á bilinu 221-240°C. Heildarniðurstaða greinarinnar er sú að unnt sé að nota Fluorescein við hita undir 210°C.

Fluorescein hefur verið notað við ferilprófanir á fimm lághitasvæðum á Íslandi, þar sem hitastig er á bilinu 76-100°C. Niðurstöður frá fjórum þessara svæða hafa birst í skýrslum. Ekki virðist hægt að tengja heimtur efnisins niðurbroti vegna hitaáhrifa, eins og sést á þessarri töflu:

Staður	Hiti °C	Heimtur %/tími
Urriðavatn í Fellum 1991	76	76/3,5 mán
Laugaland í Eyjafjarðarsveit 1991	95	2,5/1 ár
Laugaland í Holtum 1993	100	94/3,5 mán.
Laugaland á Þelamörk 1993	>90	24/2,5 mán.

KALÍUM JOÐÍÐ

Notkun Kalíum joðíðs sem ferilefnis er ekki mjög útbreidd. Dæmi um ágætlega heppnaða notkun þess er niðurdæling í jarðhitasvæðið Klamath Falls í Oregon, sem er lághitasvæði, og í háhitasvæðið í Svartsengi. Þá hefur það verið notað í Japan og e.t.v. víðar. Hér eru teknir saman helstu kostir og gallar þess að nota KI sem ferilefni.

Efnið er stöðugt og þar sem joð er halógen er ekki líklegt að það myndi efnasambönd í berggrunnum. Vel hefur reynst að nota KI á háhitasvæðum þar sem það hefur mun meira hitapól en flúrljómandi efni. Joðíð er auðvelt og ódýrt að mæla, og eru raunhæf greiningarmörk þess á efnarannsóknarstofu Orkustofnunar 5 µg/l. Þá er mjög hentugt að styrkur joðíðs í lághitavatni á Íslandi er mjög lítill eða neðan þessara greiningarmarka. Kalíum-joðíð hefur reynst vel við háan hita þar sem flúrljómandi efni brotna niður.

Efnið er skaðlaust heilsu manna í þeim styrk sem hér um ræðir, enda er því bætt í matarsalt til þess að tryggja eðlilega starfsemi skjaldkirtilsins. Yfirleitt er viðbót KI 0,1 mg í hvert kg NaCl. Mikilli upptöku joðíðs í langan tíma geta þó fylgt óþægindi, og ofnæmi er þekkt en sjaldgæft. Ekki eru sett skaðsemismörk af A.C.G.I.H., en við inntöku stórra skammta er ráðlagt að leita læknis.

Helsti ókostur þess að nota KI sem ferilefni er hversu dýrt það er.

NATRÍUM BRÓMÍÐ

Brómíð hefur flesta eiginleika svipaða joðíði enda náskyld efni. Það er ekki mikil reynsla af notkun þess sem ferilefnis, en þó hefur það tvisvar verið notað hér með ágætum árangri, að Syðra-Laugalandi 1991 og að Laugalandi á Þelamörk 1993. Í bæði skiptin var það notað með Na-fluorescein.

Brómíð er ekki, fremur en joðíð, skaðlegt heilsu manna í þeim styrk sem notaður er við ferilprófanir.

Helsti ókostur halíðanna miðað við flúrljómandi efni er hversu mikið þarf að nota hverju sinni, vegna þess hve greiningarmörk eru há. Þar af leiðandi er mun dýrara að nota halíð. Natríum-brómíð er þó ódýrara en joðíð. Joðíð er þó að sumu leyti heppilegra að nota hér. Í fyrsta lagi er mæling þess mun nákvæmari og öruggari en brómíðs. Bæði efnin eru mæld á jónagreini þar sem útslagstoppur eru tegráðir. Toppurinn fyrir brómíð er axlar-toppur klóríðs og í slíkum tilvikum er óvissan alltaf meiri en þegar toppurinn er stakur. Í öðru lagi inniheldur íslenskt lághitavatn 20-30 µg/l af brómíði, en nánast ekkert joðíð, þannig að leiðrétta þarf fyrir brómíðstyrk. Þetta veldur því að raunhæf greiningarmörk brómíðs eru sennilega stærðargráðu hærri en joðíðs.

HEIMILDIR

Adams, M.C. og Davis, J., 1991: *Kinetics of Fluorescein decay and its application as a geothermal tracer*. Geothermics, Vol. 20, No. 1/2, pp. 53-66.

Al-Riyami, Y.M., 1986: *Thermal stability of Fluorescent dyes as geothermal tracers*. M.Sc. Thesis. Stanford University. 56 p.

André, J.C. og Molinari, J., 1976: *Mises au pint sur les différents facteurs physicochimiques influant sur la mesure de concentration de traceurs fluorescents et leurs conséquences pratiques en hydrologie*. Journal of Hydrology, 30: pp. 57-285.

Electrowatt/Virkir, 1980: *Summary of main findings from the tracing test summer 1980*. Landsvirkjun.

Grímur Björnsson, Guðni Axelsson, Jens Tómasson, Kristján Sæmundsson, Árni Ragnarsson, Sverrir Þórhallsson og Hrefna Kristmannsdóttir, 1993: *HITAVEITA RANGÆINGA. Jarðhitarannsóknir 1987-1992 og möguleikar á frekari orkuöflun. unnið fyrir Hitaveitu Rangæinga*. Orkustofnun, OS-93008/JHD-03 B, 68s.

Guðni Axelsson og Guðrún Sverrisdóttir, 1993: *JARÐHITASVÆÐIÐ URRÍÐAVATNI. Eftirlit með jarðhitavinnslu árið 1992 og niðurstöður ferlunarprófunar. Unnið fyrir Hitaveitu Egilsstaða og Fella*. Orkustofnun, OS-93036/JHD-18 B, 24s.

Guðni Axelsson, Ólafur G. Flóvenz, Hrefna Kristmannsdóttir og Guðrún Sverrisdóttir, 1993: *LAUGALAND Í EYJAFJARÐARSVEIT. Tilraun með niðurdælingu vatns. Samstarfsverkefni Hitaveitu Akureyrar og Orkustofnunar*. Orkustofnun, OS-93052/JHD-13, 69s.

Jón Benjamínsson, 1984: *KENNIEFNI. Um notkun flúrefnanna rhódamíns-WT og flúoresceins við ferlunar- og streymisathuganir. Heimildakönnun*. Orkustofnun, OS84076/JHD-14, 44 s.

Ólafur G. Flóvenz, Guðni Axelsson, Grímur Björnsson, Jens Tómasson, Guðrún Sverrisdóttir, Hilmar Sigvaldason og Sigurður Benediktsson, 1994: *LAUGALAND Á ÞELAMÖRK. Boranir og vinnsluprófun 1992-1993. Unnið fyrir Hitaveitu Akureyrar*. Orkustofnun, OS-94032/JHD-07, 121s.

Smart, P.L. og Laidlaw, I.M.S., 1977: *An Evaluation of some fluorescent Dyes for Water Tracing.*, Water Resources, Vol. 13, No. 1, pp. 15-33.