

水文示踪剂在西德几种砂土中的行为

杨苑璋

D. 克洛茨 F. 奥里夫

(中国科学院南京土壤研究所)

(联邦德国辐射水文测量研究所)

在测定土壤中水流的方向和速度,以及土壤水流的扩散率时所用的水文示踪剂,应具有以下特性的一些标记物质:(1)能很好地与土壤水混合在一起,随着土壤水传送;(2)不改变土壤水的物理性质(如:水的密度等);(3)在土壤水传导时不被吸附;(4)有足够长的半衰期,以满足试验所需;(5)经大量稀释后,也能达到测量的要求。能保持与水相同行为的示踪剂被认为是理想的示踪剂。通常加入 β 射线氚(^3HHO)作为理想的参照示踪剂。但是,氚的半衰期较长(约为12.3年),实际使用很不方便,容易造成污染。为了选择比较安全的示踪剂,必须对这些示踪剂与氚进行比较,并对它们在土壤中的行为进行研究。

一、原理

水文示踪剂在土壤水流中,经历一个浓度变化的过程,它们在土壤水传导中,发生示踪剂溶液的机械混合,称为弥散^[1],示踪剂在水中的分布状况主要是由弥散控制的。弥散特性取决于水的流动速度、多孔介质的粒径和渗透性,以及流体的动粘滞系数。

土壤水在细孔隙中流动时传输示踪溶液,由于示踪剂在土壤的颗粒骨架上被吸附,示踪剂的传输被延缓。示踪剂的这种延缓,由延缓系数 R_r 来表述,它的值是土壤水的平均流速 V_a 和示踪剂的平均传输速度 V_T 之比,即 $R_r = V_a/V_T \dots\dots(1)$ 。实际上,示踪剂在土壤中的延缓系数取决于土壤的密度和容重等。

当土壤样品处于平衡状态时,被土壤颗粒吸附的示踪剂固有的浓度,与溶液中存留示踪剂的固有浓度之比,称为分布系数 K_d ,它表示示踪剂可逆吸附的数量。Mayer和Tompkins^[2]认为在分布系数 K_d 和延缓系数 R_r 之间存在如下的关系: $K_d = \frac{R_r - 1}{\delta/n} \dots\dots(2)$ 式中 δ 表示干容重, n 表示土壤的总孔隙度。

本试验的目的,是确定这些示踪剂在五种砂土中的分布系数 K_d 。某种示踪剂的 K_d 值愈大,则它被土壤吸附愈多,因而不能在土壤中起到追踪水流的作用。

二、试验方法和步骤

土柱试验是用五种砂土分别装入五根土柱中,在实验室内进行的。土壤和地下水样品都与野外试验相同,野外工作是在联邦德国的某地进行的。示踪溶液样品定时地自动收集和测量。

(一) 土柱装置

图1概略地描绘了实验所用的土柱装置。土柱为一根直径5厘米,长50厘米的有机玻璃

管。土壤样品用一般的实验装填方法装入土柱中，即先加一层水，然后加一薄层(约2厘米)土壤样品，用一根圆棒捣实，敲击管壁四周，排除土壤颗粒间包闭的空气，使达到一定的容重。土柱中装入质量 m 的土壤样品，因而干容重(δ)为： $\delta = m/V_s \dots\dots(3)$ ；式中， V_s 为土柱容积(约981.7厘米³)。在土壤样品装填时，加入体积 V_w 的水，因此，总孔隙度(n)为： $n = V_w/V_s \dots\dots(4)$ 。五根土柱的干容重(δ)和总孔隙度(n)列于表1中。

表1 五种砂土的容重和总孔隙度

土柱号	土重 (g)	水体积 (cm ³)	干容重 (g/cm ³)	总孔隙度
1	1941	269	1.98	0.274
2	1806	274	1.84 (1.94)*	0.279 (0.238)*
3	1982	261	2.02	0.266
4	1860	303	1.89	0.309
5	1955	263	1.99	0.268

* 括弧中的值为土柱2从测量系列I开始的紧实度和总孔隙度。

在土柱上端的水流入口处，安装一个加水泵，在土柱下端的水流出口处，连接一个水位控制器。调节加水泵的速度，使加入土柱中的水流通量 Q 保持不变。实验表明，在同一试验过程中，每个土柱的水流通量波动很微小。渗透速度(V_f)为： $V_f = Q/F \dots\dots(5)$ ，式中 F 为土柱的横截面积(约19.63厘米²)。五个土柱三个测量系列的渗透速度列于表2。

在土柱的水流入口和出口处，分别放置两块水流分配板，使水能均匀地流入土柱中。土柱的上部和下部还分别装有水流压力计，它指示土柱上下部位之间的压力差。用一个1ml的注射器将示踪剂直接从入流分配板上方的间层式注射口注入。在土柱的出流口处连接一个样品收集器，能定时地自动收集流出的水样。

测量方法分别为： γ 射线用盖革—缪勒计数器， β 射线用液体闪烁仪，荧光染色剂用荧光计，电介质用电导仪。每次示踪混合物中，放射性示踪剂与荧光染色剂共用，都能被分别测出。

(二) 试验用的砂土和地下水

本试验采用联邦德国南部的五种砂土*，它们代表了该地区地下水流经的五种主要类型的

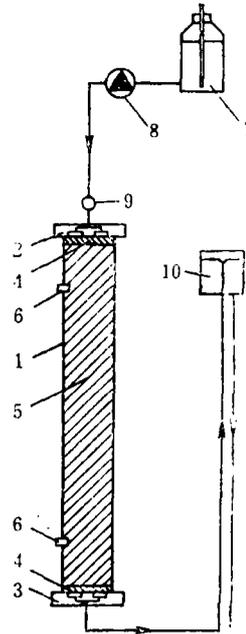


图1 土柱装置简图

- 1——有机玻璃圆筒
- 2——入流分配板
- 3——出流分配板
- 4——砂芯过滤板
- 5——砂土
- 6——水流压力计
- 7——马略特装置
- 8——加水泵
- 9——间层式注射口
- 10——水位控制器

表2 土柱的渗透速度(cm/s)

土柱号	测量系列 I	测量系列 II	测量系列 III
1	2.4×10^{-4}	2.5×10^{-4}	2.4×10^{-4}
2	2.5×10^{-4}	2.6×10^{-4}	2.3×10^{-4}
3	2.2×10^{-4}	2.3×10^{-4}	2.2×10^{-4}
4	2.7×10^{-4}	2.7×10^{-4}	2.6×10^{-4}
5	2.6×10^{-4}	2.6×10^{-4}	2.6×10^{-4}

* 感谢K.-P.赛勒博士，提供这些样品。

土壤。用筛析法测定这些砂土的粒径，它们的粒径分配带绘于图 2 中。颗粒累积含量为 10% 的颗粒直径为有效粒径，记作 d_{10} ，颗粒累积含量为 50% 的颗粒直径为平均粒径记作 d_{50} ，它们与土壤的透水性有密切的关系。以颗粒累积含量为 60% 的颗粒直径 d_{60} 与有效粒径 d_{10} 之比，称为不均匀系数 U ($U = d_{60}/d_{10}$)，表示颗粒大小不等的程度。这些结果汇集于表 3 中。

试验用水是当地自然的地下水，水的密度 (20℃ 时) 为 0.997g/cm^3 ，电导率 (20℃ 时) 为 $275\mu\text{S/cm}$ ，pH 值 6.0， E_h 值 435mV。

(三) 试验用的示踪剂

1. 用氚水 ($^3\text{H}_2\text{O}$, β 射线, 半衰期 12.35 年) 作为参照示踪剂。它能广泛地体现土壤水的流动过程。在某些情况下，氚也可能发生与有机成分的氢的同位素交换，或者与粘土矿物成分的结构水中氢的交换而产生延缓^[3,4]。在三次加入的示踪混合液中，均含有氚水，其它示踪剂都与氚作比较。

2. 氯化物和硝酸根。它们是化学上稳定的阴离子，作为非活性盐 (NaCl , KNO_3) 被加入。这两种离子是在大多数地下水中的存在的，因此，加入这些离子会降低测量的精度。

3. γ 射线 Br-82 (半衰期 36 小时)。 $^{82}\text{Br}^-$ 是化学上很稳定的阴离子，溴化物具备很好的示踪特性^[5]。然而，由于它的半衰期短，故只适合在水流速度较快的试验中应用， γ 射线 I-131 (半衰期 8.07 天)，Behrens 认为碘化物可能被微生物转化，会使以碘化物的形式显示出矛盾的示踪特性； γ 射线 Cr-51 (半衰期 27.7 天)，以 Cr-EDTA 复合物的形式，被 Knutsson 等人^[6] 作为水文示踪剂采用。至今观察， Cr-EDTA 在化学上一直是稳定的。

4. 荧光染色示踪剂 Uranin 和 Eosin，多年来应用于细孔隙土壤水传导的研究中。根据 Behrens 和 Seiler^[7] 的结果，它们适用于钙质砾石中，在细粒状的第三纪砂土中肯定会出现

表 4 示踪混合物的注射量和注射浓度*

示踪混合物	I	I	II
注射日期 (年、月、日)	1983. 11. 29	1983. 12. 12	1984. 1. 10
测量时间 (天)	9	28	24
注射量 (ml)	1	1	2
示踪剂 浓度	$^3\text{H}_2\text{O}$: $1\mu\text{Ci/ml}$ ^{82}Br : $50\mu\text{Ci/ml}$ NO_3 : 1mol	$^3\text{H}_2\text{O}$: $1\mu\text{Ci/ml}$ ^{131}I : $150\mu\text{Ci/ml}$ Eosin : $20\mu\text{g/ml}$	$^3\text{H}_2\text{O}$: $0.5\mu\text{Ci/ml}$ $^{51}\text{Cr-EDTA}$: $25\mu\text{Ci/ml}$ Uranin : $3\mu\text{g/ml}$ Cl : 1mol

* γ 射线的化学浓度， $^{82}\text{Br}^-$ 和 $^{51}\text{Cr-EDTA} \leq 10^{-4}\text{mol}$ ， $^{131}\text{I} \leq 10^{-9}\text{mol}$ 。

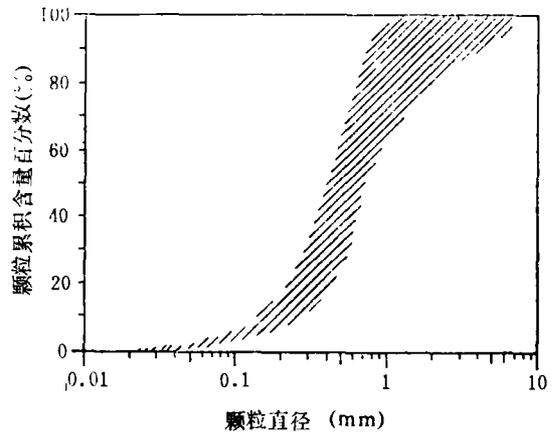


图 2 五种砂土的粒径分配带

表 3 五种砂土的颗粒大小

土柱号	d_{10} (mm)	d_{50} (mm)	U
1	0.20	0.65	3.7
2	0.21	0.64	3.4
3	0.22	0.62	3.1
4	0.14	0.40	3.4
5	0.24	0.70	3.5

注： d_{10} 为有效粒径； d_{50} 为平均粒径；
U 为不均匀系数。

延缓。

(四) 试验步骤

砂土装入土柱之后,为了调节一个固定的颗粒骨架,五根土柱都用地下水以大约 $2.5 \times 10^{-4} \text{cm/s}$ 的渗透速度贯流两周。然后,分别在1983年11月29日(测量系列 I),1983年12月12日(测量系列 II),和1984年1月10日(测量系列 III),对这五个土柱注射了三次不同的示踪混合物。测量系列 I:示踪混合物 I (^3HHO , $^{82}\text{Br}^-$, NO_3^-); 测量系列 II:示踪混合物 II (^3HHO , $^{131}\text{I}^-$, Eosin); 测量系列 III:示踪混合物 III (^3HHO , $^{51}\text{Cr-EDTA}$, Cl^- , Uranin)。这些示踪混合物的注射量和注射浓度列于表 4 中。

三、结果和评价

(一) 结果

1. 示踪剂的浓度行程曲线。在土柱试验过程中,定时测定土柱流出液中的示踪剂浓度,绘制出各种示踪剂的浓度行程曲线(图3)。

按照Klotz^[8]的方法,由浓度行程曲线确定流动速度 V_a 和传输速度 V_T : V_a 和 $V_T = l/t \dots (6)$, 式中, l 为流动距离(即土柱长度); t 为浓度行程曲线峰顶经过的时间。土壤水在土柱中的流动速度 V_a , 由含氚示踪剂的浓度行程曲线获得。传输速度 V_T , 由各种示踪剂的浓度行程曲线得出。

2. 延缓系数和分布系数。从上面得到的氚水的流动速度 (V_a) 和示踪物的传输速度 (V_T), 代入公式(1)计算出延缓系数 (R_f)。这些结果汇集于表 5 中。

一种示踪剂在砂土中的延缓系数 R_f , 取决于砂土的紧实度(干容重, 孔隙度), 而这些值是不变的, 那么, 这种示踪剂在土柱中的分布系数 K_d 就决定于延缓系数。将每一

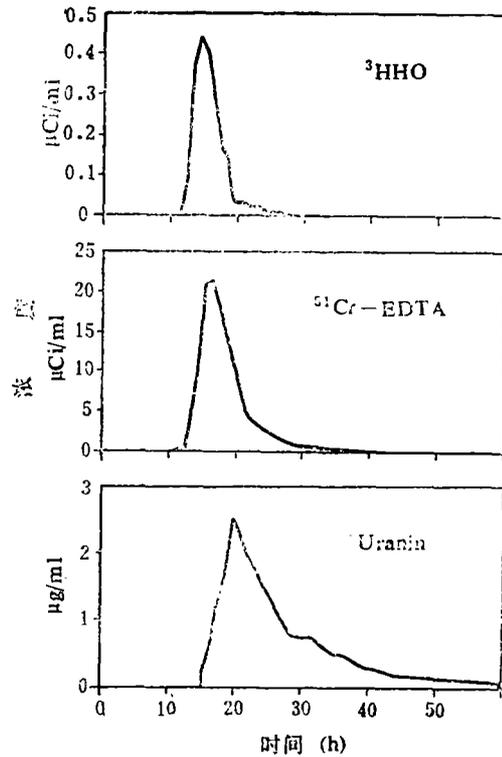


图3 土柱4中三种示踪剂(第 II 测量系列)的浓度行程曲线

表5 示踪剂在五种砂土中的延缓系数

测量系列	示踪物	土柱 1	土柱 2	土柱 3	土柱 4	土柱 5
I	$^{82}\text{Br}^-$	1.04	—	0.98	0.97	1.00
	NO_3^-	1.38	(1.8)*	1.03	1.04	1.66
II	$^{131}\text{I}^-$	1.05	(1.0)	1.03	1.09	1.01
	Eosin	1.46	(1.4)	8.2	2.3	1.25
III	$^{51}\text{Cr-EDTA}$	1.06	(1.2)	1.13	1.14	1.10
	Cl^-	1.09	—	1.00	0.98	0.94
	Uranin	1.39	(1.2)	2.02	1.57	1.30

* 括弧中的延缓系数, 在测量系列 I 中以 $^{82}\text{Br}^-$ 为参照示踪剂, 其余的以 Cl^- 为参照示踪剂。

表6

各种示踪剂在五种砂土中的分布系数 (cm³/g)

土 柱	γ 射线			非活性阴离子		荧光色素物质	
	⁸² Br ⁻	¹³¹ I	⁵¹ Cr-EDTA	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Uranin	Eosin
1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	0.05	0.06
2	—	0.00	0.02	—	0.12	0.02	0.05
3	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.13	0.95
4	0.00	0.01	0.02	0.00	0.01	0.09	0.21
5	0.00	0.00	0.01	0.00	0.09	0.04	0.03

种示踪剂的延缓系数 R_t 代入公式(2)中,得到它们的分布系数 K_d ,见表6。

3. 回收额。注入土柱的示踪剂,由于在所试验的砂土中发生不可逆吸附,因此流出的示踪剂的数量与加入的示踪剂的数量不相等,两者之比即为回收额(W),以下式表示:

$$W = \frac{\sum V_i C_i}{V_i C_i} \dots\dots(7), \text{ 式中, } C_i \text{ 为第 } i$$

个水样中的浓度, V_i 为第*i*个水样的体积, C_i 为注入第*I*种示踪剂的浓度, V_I 为注入第*I*种示踪剂的体积。

五种砂土中所用的γ射线示踪剂和Eosin的回收额列于表7中。对非活性离子,回收额的值具有较大的误差($\Delta W > 0.3$),因为所用敏感电极的精度可能降低。在测定Uranin(测量系列Ⅲ中)的回收额时,发现Eosin(测量系列Ⅰ中)在土柱中仍有少量残留,出现干扰,以致使Uranin的回收额值无法确定。

(二) 评价

我们以氙水作为参照示踪剂,研究了⁵¹Cr-EDTA, ⁸²Br⁻, ¹³¹I⁻, Cl⁻, NO₃⁻, Uranin和Eosin示踪剂在西德南部五种砂土中的行为。它们在相当大程度上满足前面提出的要求:(1)在这些示踪剂所用的浓度范围,它们可以很好地与水混合;(2)它们对土壤的物理性质没有影响,除土柱2因装填的关系变紧实外,其余土柱的容量和孔隙率均保持不变;(3)这些示踪剂在化学上是稳定的,经过大量稀释后仍可测量。

由于土壤的吸附作用,这些示踪剂在不同的砂土中大都出现延缓(表5)。当延缓系数 $R_t \leq 1.05$ 时,认为这种示踪剂是理想的,将它代入公式(2)中,则得分布系数 $K_d \leq 0.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。从各种示踪剂在五种砂土中的延缓系数(表5)和分布系数(表6)看出,对于这几种砂土,只有卤族离子(⁸²Br⁻, ¹³¹I⁻和Cl⁻)保持理想的行为。⁵¹Cr-EDTA有微小的延缓($1.06 \leq R_t \leq 1.2$, $0.01 \text{ cm}^3/\text{g} \leq K_d \leq 0.02 \text{ cm}^3/\text{g}$)。NO₃⁻在两种砂土(土柱3和4)中表现为理想的,在其余三种砂土中,NO₃⁻被延缓($1.4 \leq R_t \leq 1.8$)。荧光染色剂Uranin($1.2 \leq R_t \leq 2.0$)和Eosin($1.2 \leq R_t \leq 8.2$)呈现出较大的延缓,所以,在这些砂土中,不能作为保守的示踪剂加入。

示踪剂的回收额(表7)表明,⁸²Br⁻, ¹³¹I⁻, ⁵¹Cr-EDTA和Eosin的回收额W,在所有土柱试验中都低于100%,还有不同数量的示踪剂遗留在土壤中,如⁸²Br⁻, $W \leq 90\%$; ¹³¹I⁻, $W < 80\%$,但它们并没有表现出延缓($R_t \leq 1.05$, $K_d \leq 0.01 \text{ cm}^3/\text{g}$),因此,仍是比较理想的示踪剂。

(下转第202页)

表7 几种示踪剂的回收额

土柱	⁸² Br	¹³¹ I ⁻	⁵¹ Cr-EDTA	Eosin
1	0.90	0.65	1.00	0.95
2	0.77	0.76	0.82	0.77
3	0.84	0.62	0.80	0.58
4	0.84	0.79	0.80	0.46
5	0.83	0.61	0.78	0.95

产量, 都较未施锌植株有不同程度的增加。但这种增加是随着土壤盐渍化程度的提高而降低。其中, 当土壤为轻度盐渍化(含盐量 $<0.403\%$)时, 施锌植株干物质产量增加 $25.1\sim 15.4\%$; 当土壤盐分含量上升到中度盐渍化程度($0.422\sim 0.473\%$)时, 施锌植株受到土壤盐分的轻度抑制, 其增产量下降到 $15.6\sim 11.6\%$; 当继续提高土壤盐分含量到 0.553% 以上时, 施锌与不施锌植株都发生死亡现象, 由此施锌效果几乎消失(干物质产量只增加 $0.8\sim 1.5\%$)。这一结果与 Б.А. Яголин (1980) 等人的试验结果基本相符^[2]。

三、小 结

综上所述可以初步认为, 施锌肥能使盐渍化条件下玉米植株的吸锌量显著增加, 使玉米植株的缺锌症状得以缓和, 受盐分危害的程度减轻, 从而, 使干物质产量增加; 但这种增加是随着盐渍化等级的提高而递减的。其中, 在轻度盐渍化时(土壤含盐量 $<0.40\%$)施锌有良好的增产效果; 在中度盐渍化时(含盐量 $0.422\sim 0.473\%$)施锌有一定的增产效果; 继续提高盐渍化等级(含盐量 $0.55\sim 0.66\%$)时, 其效果甚微或无效, 尽管施锌也能在一定程度上提高植株中含锌量。

参 考 文 献

- [1] Б.А. 亚戈金等(芦滴济译)盐渍化条件下铜、锌、钴、碘对氮磷代谢和棉花产量的影响。土壤学进展, 5:28—31, 1983.
- [2] Б.А. Яголин, Г. ПЗадорожнин, К. Халилов, Агрохимия, 5:72—78, 1984.
- [3] 贺添新: 植物的耐盐力。盐碱土的改良和利用, 49—51, 甘肃人民出版社, 1980.

(上接第193页)

参 考 文 献

- [1] Klotz, D.: Studies in Environmental Science, 17: 707—713, Elsevier, Amsterdam—Oxford—New York, 1981.
- [2] Mayer, S. W. and E. R. Tompkins: J. Amer. Chem. Soc., 69: 2866—2874, 1947.
- [3] Kaufmann, W. J. and G. T. Orlob: J. Amer. Water Works Assoc., 48: 559—572 1956.
- [4] Klotz, D. and W. Rauert: Erfahrungen mit tritiumhaltigem Wasser als Tracer bei Laborversuchen an fluvio-glazialen Kiesen. In Beitrage ueber hydrologische Tracermethoden und ihre Anwendungen, GSF—Beiricht R 290: 30—36, 1982.
- [5] Klotz, D.: Verhalten hydrologischer Tracer in ausgewählten fluvio-glazialen Kiesen, Hangschutt—Kiesen und tertiareren Kiesen—Sanden aus Bayern. In Beitrage zur Geologie der Schweiz. Hydrologie, Bd. 28 II, 245—256, 1982.
- [6] Knutsson, G., Ljunggren, K. und Forsberg, H. G.: Field and laboratory tests of Chromium—51—EDTA and tritium water as a double taacer for groundwater flow. In Radioisotopes in Hydrology, IAEA, Wien, 347—363, 1963.
- [7] Behrens, H. und K. —P. Seiler: Hydrogeologische Erfahrungen mit Tracern in quartaeren Kiesen oberbayerns. In Traceruntersuchungen in Hydrogeologie und Hydrologie, GSF—Bericht R 250: 51—73, 1980.
- [8] Klotz, D.: Saeculenversuche zur Bestimmung von bodenphysikalischen Kenngroessen bei wassergesaettigtem Fliesen. GSF—Bericht R 189: 27, 1979.