实用地下水连通试验方法

孙恭庭　梅正星　著

重庆人民出版社

ISBN 7-121-00881-4/Z·63

实用地下水连通试验方法

孙恭顺　梅正星　编著

贵州人民出版社

内 容 提 要

本书是我国第一本关于地下水连通试验方法的专著，从实用的角度出发，广泛收集整理和新研究出数十种试验方法，其中也有笔者近年来的科研成果。书中系统地介绍了各种方法的试验原理，示踪检测和实例分析等，是一本有关人员必备的工具书。

本书可供水文地质、工程地质、水利、水电、矿山、环保、建筑施工、给水排水的生产、科技人员以及有关院校师生参考。

实用地下水连通试验方法

孙恭顺　梅正星　　编著

贵州人民出版社出版发行

（贵阳市延安中路9号）

贵州新华印刷厂印刷　　贵州省新华书店经销

787×1092毫米　32开本　7.625印张　120千字

印数1—1,000

1988年4月第1版　　1988年4月第1次印刷

书号：15115·184　　定价：2.20元

ISBN 7-221-00681-6/TB·02

前　言

目前，国际上有关地下水的生产和科研组织，对地下水连通试验方法的研究和应用都非常重视。近年来召开过多次地下水连通试验方法的国际讨论会。第一次讨论会于1966年在奥地利举行，第二次讨论会于1970年在民主德国举行，第三次讨论会于1976年在南斯拉夫举行，第四次讨论会于1981年在瑞士举行。

我国还未见系统地总结地下水连通试验方法的专著和文献，而生产和科研部门又迫切需要这方面的资料，如：水工建筑物的渗漏评价，地下水储量计算中边界条件的确定，地下河来龙去脉的判断，地下水分水岭的划分，矿床地下水的补给、径流、排泄条件的分析，城市给水排水的设计依据，地下水污染源的鉴别等。总之，无论各行各业所涉及的水文地质问题，或是工程地质问题的地下水边界和径流途径，均要应用地下水连通试验的方法。连通试验已越来越显示出它的重要性，并普遍受到各个有关部门的重视。

经过五年多时间，查阅了国内外有关的资料，调查了全国的一百多个单位，走访了出国考察的地质和水文地质专家，收集了国外专家访华时的这方面的学术报告，加上自己的一些研究成果，笔者在本书中对地下水连通试验方法分成7种类型进行了系统的研讨。

连通试验的成功与否，与下列方面的关系很大：一、示踪剂能悬浮、易溶或分散于水中、不被吸收、吸附，均匀随水流动；检验程度高，无毒或毒性极微，不污染环境；价格低，来源丰富。二、处理样品得当，检验仪器精度高，能快速测定。

在介绍这些连通方法时，我们着重理论与实践两个方面的阐述，力争使读者既能弄清方法的理论实质，又能掌握方法的实际应用，以及对所获测试资料的分析评价。总之，希望使读者在理论、实践和提高方面有所裨益。

作　者

目　　录

第一章　化学离子示踪法……（1）

第一节　氯离子（Cl^-）示踪……（1）

一、食盐的一般特征……（4）

二、仪器检测法……（4）

1.电导率仪测定……（6）

2.万用电表检测……（6）

3.液体电阻计检测……（6）

三、化学检测法……（7）

1.铬酸钾指示剂容量法（摩尔法）……（7）

2.硫氰酸盐法（佛尔哈德法）……（9）

四、用示踪剂浓度-时间曲线分析地下水通道的展布特征……（11）

1.浓度-时间的变化关系及基本原理……（11）

2.单峰曲线分析……（13）

3.双峰曲线分析……（16）

4.三峰曲线分析……（16）

5.多峰曲线分析……（18）

6.放射状通道分析……（18）

第二节　硝酸根离子（NO_3^-）和亚硝酸根离子

(NO_2^-)示踪……（20）
一、硝酸根离子NO_3^-示踪 ……（20）
1.示踪剂的性质……（20）
2.NO_3^-的化学分析法……（21）
3.NO_3^-的紫外分光光度测定法……（22）
二、亚硝酸根离子(NO_2^-)示踪……（27）
1.示踪剂的性质……（27）
2.NO_2^-的化学分析法……（29）
三、亚硝酸钠与其他两种示踪剂的对比试验……（31）
四、几个实例……（34）
1.贵州六枝矿区暴雨前后的两次对比试验 ……（34）
2.湖南恩口矿区同时采用$NaNO_3$和$NaNO_2$示踪剂进行对比试验……（35）
3.河南焦作矿区用$NaNO_2$示踪剂的重现性两次试验……（37）
五、结论……（40）
第三节　碘离子(I^-)示踪……（41）
一、常用碘化物示踪剂的理化性质……（41）
二、化学分析检测……（43）
1.检测原理……（43）
2.试剂……（44）
3.检测步骤……（44）
4.计算……（45）
三、用离子选择电极法检测碘离子……（45）

1.仪器设备 …… (45)
2.试剂 …… (46)
3.工作曲线的绘制 …… (46)
4.测试过程 …… (46)
5.注意事项 …… (46)
四、实例 …… (47)
第四节 铵离子(NH_4^+)示踪 …… (51)
一、常用铵盐示踪剂的理化性质 …… (51)
二、化学分析检测 …… (53)
1.检测原理 …… (53)
2.试剂 …… (53)
3.标准系列的配制 …… (54)
4.检测步骤 …… (55)
三、用离子选择电极法检测铵离子 …… (55)
1.仪器设备 …… (56)
2.试剂 …… (56)
3.工作曲线的绘制 …… (56)
4.测试过程 …… (57)
5.注意事项 …… (57)
四、实例 …… (57)
五、对铵离子示踪剂的评价 …… (58)
第五节 乙醇(C_2H_5OH)示踪 …… (60)
一、检测方法 …… (60)
二、实例 …… (61)

1.试验目的 …… (61)
2.投放点与观测点的布置 …… (61)
3.结 果 …… (62)
三、乙醇和碘离子(I^-)双示踪试验 …… (63)
1.试验目的 …… (63)
2.投放点与观测点的布置 …… (64)
3.结 果 …… (65)
四、乙醇和铵离子(NH_4^+)双示踪试验 …… (65)
第二章 染料示踪法 …… (66)
第一节 食用合成染料示踪 …… (66)
一、食用合成染料的性质 …… (66)
二、食用合成染料的主要种类 …… (67)
1.食用色素柠檬黄 别名：食用柠檬黄$C_{16}H_9N_4O_9S_2Na_3$ …… (67)
2.食用色素胭脂红 别名：食用胭脂红$C_{20}H_{11}N_2O_{10}S_3Na_3$ …… (67)
3.食用色素苋菜红 别名：食用苋菜红$C_{20}H_{11}N_2O_{10}S_3Na_3$ …… (68)
4.食用色素靛蓝 别名：食用靛蓝$C_{16}H_8N_2O_8S_2Na_2$ … (70)
三、食用合成染料的使用方法 …… (71)
四、几个试验实例 …… (71)
第二节 荧光染料示踪 …… (72)
一、国外常用的荧光示踪剂 …… (73)
二、国外荧光示踪剂的检测方法 …… (75)

三、国外的几个实例…… (80)
1.南斯拉夫特雷比什尼察河水系…… (80)
2.英国使用概况…… (83)
3.新西兰甫口泉…… (83)
四、我国常用的荧光示踪剂…… (84)
五、我国检测荧光示踪剂的方法…… (85)
1.投放…… (85)
2.接收…… (85)
3.检测…… (86)
4.资料整理与分析…… (86)
六、河北王窑铁矿荧光黄示踪试验…… (86)
1.原理…… (86)
2.具体作法…… (88)
3.体会…… (89)
七、贵州独山、广西亮山、广西都阳—七百弄
地区的弱酸红"A"、荧光黄示踪试验…… (91)
1.贵州独山试验点…… (91)
2.广西亮山试验点…… (92)
3.广西都阳—七百弄试验点…… (94)
八、云南阿岗水库荧光素、高锰酸钾示踪试验… (95)
1.查明地下水出露范围…… (95)
2.查明隔水构造和隔水层的可靠性…… (96)
3.几点结论…… (97)
第三章 一般物理方法示踪 …… (101)

第一节　水声法示踪 …… (101)
一、原理及检测仪器 …… (101)
二、尝试性试验 …… (103)
三、水声法在地下河连通试验中的应用 …… (104)
四、水声法示踪讨论 …… (105)
第二节　水文地质炸弹示踪 …… (107)
一、原理及方法 …… (107)
二、炸弹的制作 …… (108)
1.南斯拉夫的炸弹制作方法 …… (108)
2.我国的炸弹制作方法 …… (109)
三、爆炸点空间坐标位置的计算 …… (110)
1.南斯拉夫的计算方法 …… (110)
2.桂林岩溶地质研究所的计算方法 …… (115)
四、南斯拉夫野外落水洞中的试验实例 …… (121)
五、桂林岩溶地质研究所的野外试验实例 …… (125)
六、试验体会 …… (129)
七、对该法改进的设想 …… (130)
第三节　电导率法示踪 …… (131)
一、基本原理 …… (131)
二、操作方法 …… (132)
第四节　电阻率法示踪 …… (133)
一、基本原理 …… (134)
二、井液电阻器示踪 …… (134)
1.连通试验的试剂和设备 …… (134)

2.试验程序 …… (134)
3.试验资料的整理和解释 …… (136)
4.其它 …… (137)
三、高灵敏度电阻仪示踪 …… (138)
1.连通试验的试剂和设备 …… (138)
2.试验步骤 …… (138)
第四章 颗粒示踪法 …… (141)
第一节 石松孢子的基本特征 …… (141)
一、孢子的结构和形态 …… (142)
二、孢子的染色及贮存 …… (143)
第二节 孢子示踪步骤 …… (145)
一、孢子的投放 …… (145)
二、孢子的取样 …… (145)
三、孢子的检测 …… (148)
1.制片 …… (148)
2.镜下鉴定 …… (150)
第三节 连通试验设备及资料整理 …… (150)
一、连通试验设备 …… (150)
二、资料整理 …… (150)
三、曲线解释 …… (153)
第五章 微生物示踪法 …… (156)
第一节 酵母菌示踪剂的筛选和特征 …… (156)
一、酵母菌示踪剂的筛选经过 …… (157)
1.使用酿酒酵母追踪地下水中的微生物移动 …… (157)

2.使用噬菌体作为地下水示踪剂一例 …… (158)
二、酵母菌示踪剂的基本特征 …… (158)
第二节 酵母菌的实验室研究 …… (159)
一、酵母菌的计数方法 …… (160)
二、酵母死活细胞的鉴定 …… (161)
三、酵母菌渗透性能研究 …… (162)
四、酵母菌在不同水质环境中的生存能力研究
…… (162)
五、酵母菌的繁殖方式 …… (164)
六、酵母菌的室内培养 …… (166)
第三节 酵母菌野外示踪步骤 …… (167)
一、测定示踪剂的菌落数 …… (167)
二、制作染色酵母和标准样片 …… (168)
三、检测 …… (168)
四、细菌总数培养 …… (169)
五、求地下河流速 …… (169)
六、计算地下河流量 …… (170)
七、计算示踪剂回收率 …… (172)
第四节 实例分析 …… (172)
一、实例一 …… (172)
二、实例二 …… (174)
三、实例三 …… (175)
四、实例四 …… (175)
第六章 放射性同位素示踪法 …… (177)

第一节　利用天然水中的放射性同位素示踪 …… (179)
一、氚的特性 …… (179)
二、测定方法 …… (180)
1.标定仪器 …… (180)
2.测定水样中的氚 …… (181)
3.测定中的注意问题 …… (182)
三、实例一 …… (183)
四、实例二 …… (184)
1.水质情况 …… (184)
2.涌水量与氚含量的关系 …… (185)
3.评价 …… (185)
第二节　用^{3}H(氚)示踪 …… (185)
一、氚水示踪的基本特征 …… (186)
二、试验实例 …… (187)
1.矿区试验点的布置 …… (188)
2.示踪情况 …… (189)
三、示踪过程简述 …… (189)
1.投放 …… (189)
2.取样 …… (189)
3.用液体闪烁计数测量 …… (190)
4.分析水样 …… (191)
第三节　用^{131}I（碘）示踪 …… (193)
一、示踪试验的布置情况 …… (193)
二、^{131}I的示踪性质 …… (194)

三、示踪前的准备 …… (194)
四、测试中的安全与防护措施 …… (195)
五、示踪步骤 …… (196)
六、示踪情况 …… (197)
第四节 用^{51}Cr-EDTA示踪 …… (199)
一、^{51}Cr的示踪性质 …… (199)
1.核性质 …… (199)
2.化学性质 …… (199)
3.安全性 …… (200)
二、示踪过程 …… (200)
1.准备工作 …… (200)
2.投放量的确定 …… (200)
3.仪器测试精度的检测 …… (201)
4.投放前的化学处理 …… (201)
5.投放与检测 …… (202)
三、实例 …… (203)
第七章 简易地下水连通试验方法 …… (205)
第一节 放水试验 …… (205)
一、上游放水，下游观测 …… (206)
二、下游放水，上游观测 …… (206)
第二节 闸水试验 …… (208)
一、观测闸水后有关水点水位的变化 …… (208)
二、观测暗河自然改道后有关水点的水位变化
…… (208)

第三节　浮标试验 …… (210)
第四节　抽水试验 …… (211)
第八章　综合实例 …… (213)
第一节　水库渗漏的水文地质调查分析 …… (213)
一、水文地质调查 …… (214)
二、岩溶渗漏系统的划分 …… (216)
1.第一岩溶渗漏系统 …… (216)
2.第二岩溶渗漏系统 …… (216)
3.第三岩溶渗漏系统 …… (216)
第二节　用连通试验方法验证岩溶渗漏系统 …… (218)
一、染色酵母菌(yeasts)示踪 …… (218)
二、染色石松孢子示踪 …… (219)
三、食用蔬菜红色素示踪 …… (220)
四、食盐示踪 …… (221)
1.用摩尔法测定Cl^- …… (221)
2.用电导仪测定电导率 …… (222)
3.试验 …… (222)
五、谷壳示踪 …… (225)
第三节　示踪剂回收率的试算及示踪结论
…… (225)
一、食盐回收率的试算 …… (225)
二、蔬菜红回收率的试算 …… (226)
三、示踪结论 …… (227)

第一章　化学离子示踪法

化学离子示踪在我国应用得十分广泛，常采用的化学离子有Cl^-、NO_3^-、NO_2^-、I^-和NH_4^+。该法的基本原理是将某种化学物质投入地下水后，离解成化学离子，在接收点提取水样，再用化学方法进行离子分析。若被检测的水样中有投放的化学离子，即可证明投放点和接收点的地下水是连通的。并可根据不同时间若干个水样的离子浓度变化，作出示踪剂的时间过程曲线。从曲线的波峰波谷的变化，还能推测地下水管道的展布情况。由于这些化学离子的检测比较容易，绝大多数的检测试验均可在野外的条件下进行，所以，很适合野外工作单位采用。

第一节　氯离子(Cl^-)示踪

食盐作为氯离子（Cl^-）示踪剂，在我国使用得比较普遍，看来似乎比较熟悉。但是，要真正掌握试验的全过程，如试验的适用条件、原理、检测方法、浓度曲线分析等，就不是一件容易的事。而且，随着科学技术的发展，目前在检

表1-1　　我国食盐示

序号	试点	试段长 (m)	流量 (m^3/s)	投放量 (kg)
1	贵州长顺转拐龙潭	3000	0.639	2000
2	贵州长顺炸药库	2500	0.053	2000
3	贵州德江小龙阡	4000	约0.1	3000
4	贵州德江麻湾洞	2000	约0.1	3000
5	广西柳州市	900	0.22	3000
6	广西罗城煤硫矿	550	0.04	60
7	广西罗城龙潭沓	250	0.01	50
8	广西宜山独山拉友暗河	6000	0.3	1050
9	云南以礼河	16000	0.3	905
10	云南蒙自杨柳河	20000	/	13130
11	云南个旧牛坝荒尾矿水库	27250	/	10000
12	云南花山水库	93	钻孔投放	20
13	四川南桐黄泥河暗河	8000	2	100
14	贵州仁怀标水岩地下河	3910	0.6	1000
15	云南宾川盒子口地下河	6700	1.2	3200

（据成都地质学院水文系岩溶组、广西水文队、中科院地理所

踪实例一览表

检测方法	Cl^-.R.ρ.mA 的峰值或变幅	异常持续时间 (h)	流速 (m/d)
化学滴定	Cl^-达18mg/L	138	1896
化学滴定	Cl^-达19mg/L	134	1428
化学滴定及电导仪	Cl^-达130mg/L ρ达700μu/cm	90	667
化学滴定及电导仪	Cl^-达152mg/L ρ达843μu/cm	100	650
化学滴定	Cl^-变幅达+269.4mg/L	20	1270
化学滴定	Cl^-变幅达+24mg/L	24	3058
化学滴定	Cl^-变幅达+3.5mg/L	72	17
化学滴定	Cl^-变幅达+8.51mg/L	16	14400
化学滴定	Cl^-变幅达+6.4mg/L	/	1140
化学滴定	Cl^-浓度巨增	/	6037
化学滴定	Cl^-浓度巨增	48	5443
万用电表	mA由0.2毫安上升到2.5毫安	2	372
液体电阻计	R由300Ω/m 降为100Ω/m	10	2667
化学滴定及电导仪	Cl^-变幅达+81.46 mg/L ρ变幅达+0.14Ω/m	6	14400
化学滴定	Cl^-变幅达+22.16mg/L	36	1560

岩溶组、贵州工学院地质系、00938部队等)

测方法上又有了新的进展。为了使读者更好地掌握这一技术方法，从野外试验的实际条件出发，将这几个方面作较详细的介绍。

一、食盐的一般特征

食盐是一种极易溶解的盐类，化学成分为NaCl，在水中易离解为Na^+和Cl^-。食盐作为示踪剂，价廉，使用方便，检测简单易行，适宜野外现场操作。

Cl^-在地下水中的天然背景值较高，一般可达10—20mg/L，故Cl^-作示踪剂的浓度必须较高，否则难以划分和确定地下水的连通与否。根据我国情况，用量少的仅20公斤，多的可达13吨（如云南蒙自）。用量的多少取决于地下水的流量、矿化度、Cl^-的背景值、试段的距离，以及地下水通道的通畅程度等。

为了提高示踪效果，最好先将食盐磨细，待溶解后再注入投放点。一般每吨食盐要用50m^3的水体来溶解，也可用箩筐装食盐在投放点的水中淘洗溶解。后一种方法较为实用。食盐在我国地下水连通试验中的应用可见表1-1。

二、仪器检测法

仪器检测是近年才发展起来的。由于食盐是一种强电解质，在水中极易离解，若天然水中增加了食盐的成分，其电阻率(R)下降，而电导率(ρ)增高（因$\rho=\frac{1}{R}$），电流强度也会

增大，所以根据它们在天然水中的异常情况，可确定是否连通。我国常采用以下3种方法检测（见图1-1）：

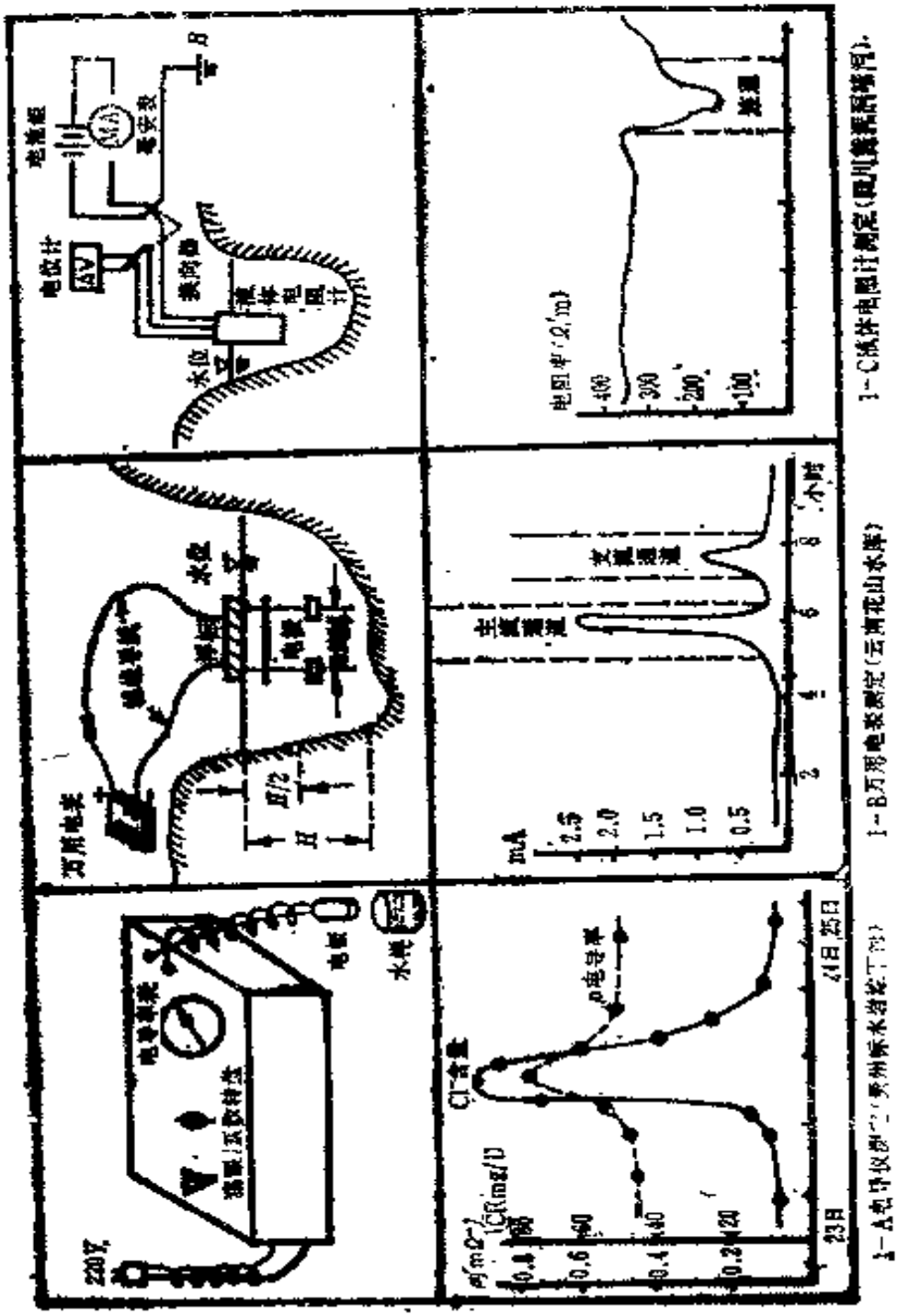


图1-1　仪器检测法的几种常用类型及其应用

（据广西水文队、中科院地理所岩溶组、贵州工学院地质系）

1.电导率仪测定 可用上海第二分析仪器厂出产的DDS-11A型电导率仪检测。该仪器价廉（每台450元）、轻便、精度高、检测快，电极放入水样后，即可读数。若水样中的电导率ρ值突然增高，电导率-时间曲线呈峰值，可认为连通。电导率的单位一般采用微姆欧/厘米、毫姆欧/厘米、或姆欧/米(见图1-1中的1-A)。

2.万用电表检测 当试剂NaCl由投放点运移到接收点时，会引起接收点的电阻率下降，电流强度增高。只要在水中安两个固定电极，用万用电表测其电流强度，绘制电流强度(mA)与时间关系曲线，即可确定连通与否及试剂在水中运移的时间（见图1-1中的1-B)。

此种方法的优点是操作迅速简便，移动浮标可以测定溶洞中任何一处水的电阻率；缺点是万用电表读数过于粗略，同时受气温影响（电阻随气温的增高而减小)。因此，此法一般仅适用于氯离子变幅大于100mg/L，试剂在地下水中运行时间不超过8—10小时的情况。

3.液体电阻计检测 此法使用ЭЛ-1型电位计在接收点测地下水的电阻率。其线路接法及使用见图1-1(1-C)。观测开始后，一般每隔5—10分钟用电位计测量一次，并记录mA数，然后用下式求出电阻率：

$$R_0 = K\frac{V}{I}$$

式中：K——仪器本身常数

V——电压

I ——电流

如发现电阻率稍有降低及变化，应立即加密测量次数（每2—5分钟测量一次），直到测得一条电阻率由高到低，而又恢复地下水正常电阻率的曲线为止。

此法的优点是灵敏度高，试剂用量少，操作简便，尤其对深井式的暗河天窗，减少了取水样的烦杂手续，只要有检测仪器即可，是较好的检测方法。缺点是地下水矿化度极高的地区不宜使用此法。

三、化学检测法

采用化学检测法，应先测定天然状态下地下水中的Cl^-含量（即背景值），然后分析连通试验中Cl^-的浓度，作Cl^--时间关系的过程曲线。

Cl^-的检测方法通常采用铬酸钾指示剂容量法，也称摩尔法。这个方法操作简单，结果准确，在野外条件下便于应用。若水样中含有亚硫酸盐，硫化氢，磷酸盐或为酸性水时，则可采用硫氰酸盐法，也叫佛尔哈德法。这些方法实测的结果均为Cl^-、Br^-和I^-含量的总和，但在一般地下水中，Br^-和I^-的含量很低，可不予考虑。

1.铬酸钾指示剂容量法（摩尔法） NaCl是一种强电解质，在水中离解成Na^+和Cl^-：

$$NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$$

向含有Cl^-的水溶液中加入硝酸银时，白色的氯化银沉淀会定量地从溶液中析出来。

$$Ag^{+} + Cl^{-} \longrightarrow AgCl\downarrow \text{（白色）}$$

也可用下式表达：

$$NaCl + AgNO_3 \longrightarrow NaNO_3 + AgCl\downarrow \text{（白色）}$$

Cl^-被完全沉淀后，过量的Ag^+可与存在于溶液中的CrO_4^{-2}形成红褐色的铬酸银沉淀，使溶液从黄带浅绿的颜色变为淡橘黄色，指示出当量点的到达。

$$2Ag^{+} + CrO_4^{-2} \longrightarrow Ag_2CrO_4\downarrow \text{（淡橘黄色）}$$

也可用下式表达：

$$2AgNO_3 + K_2CrO_4 \longrightarrow 2KNO_3 + Ag_2CrO_4\downarrow \text{（淡橘黄色）}$$

在溶液中，氯化银的溶度积为1.6×10^{-10}，而铬酸银的溶度积为2×10^{-12}。因此，用硝酸银来滴定含有Cl^-和CrO_4^{-2}的溶液时，只有当Cl^-完全被沉淀后，CrO_4^{-2}才开始被沉淀。但是，铬酸根离子的浓度，对沉淀形成的迟早也有关系。为了使Cl^-首先沉淀完全，在50ml水样中加10%铬酸钾溶液0.5ml即可。

需用试剂：

(1)0.05*N*氯化钠标准溶液：将氯化钠置于有盖坩埚内，微微加热并不断搅拌，待爆裂声停止后，把坩埚放入干燥器中冷却，然后称取2.9221g溶于蒸馏水中，移入1L容量瓶内并冲至刻度。

(2)10%铬酸钾溶液。

(3)硝酸银标准溶液：称取8.5g硝酸银，溶解在1L蒸馏水内，按下述方法测定其浓度：准确量取10ml氯化钠标准溶液于200ml锥形瓶中，用蒸馏水冲稀至约50ml，加0.5ml

铬酸钾溶液，在不断摇动下用硝酸银溶液滴定至呈不消失的淡橘黄色为止。为使终点便于观察，可取30ml蒸馏水，照同样方法滴定。硝酸银溶液的当量浓度由下式计算：

$$N = \frac{0.05 \times 10}{V}$$

式中：N——硝酸银溶液的当量浓度

V——滴定所消耗的硝酸银溶液毫升数

分析手续：

吸取50ml水样注入锥形瓶中，加入0.5ml10%铬酸钾溶液，在不断振摇下用硝酸银溶液滴定，直至呈现不消失的淡黄色为止。按下式计算Cl^-含量：

$$Cl^-(mg/L) = \frac{V \cdot N \times 35.453 \times 1000}{V_1}$$

式中：V——滴定所消耗的硝酸银溶液的毫升数

N——硝酸银溶液的当量浓度

V_1——测定所取水样毫升数

用摩尔法测定水样中的Cl^-时，应该注意以下三点：

(1)用铬酸钾作指示剂，因到达终点时已微过量，故应同时做空白试验，加以校正。

(2)若水样中Br^-、I^-的含量相当大时，则应在测定结果中扣除，否则会使结果偏高较多。

(3)水样中有Ba^{+2}、Pb^{+2}、Sr^{+2}等离子存在时，由于它们能和K_2CrO_4产生黄色沉淀，则该检测法不适用。

2.硫氰酸盐法（佛尔哈德法） 在含有Cl^-的水样中，

加入过量的硝酸银溶液，使Cl^-完全沉淀。过量的Ag^+在有Fe^{+3}的存在下，用硫氰酸盐滴定。当Ag^+被完全沉淀后，过量的硫氰酸盐即与Fe^{+3}形成血红色络合物，指示出滴定的终点。

$$nAg^+(过量) + Cl^- \longrightarrow AgCl\downarrow + (n-1)Ag^+(过剩)$$

$$Ag^+(过剩) + CNS^- \longrightarrow AgCNS\downarrow$$

$$Fe^{+3} + 6CNS^- \longrightarrow Fe(CNS)_6^{-3}$$

由于硫氰酸银的溶度积(1.2×10^{-12})比氯化银的溶度积(1.6×10^{-10})小，所以只有在有掩蔽剂的存在下，才能获得良好的结果。在本法中，用硝基苯作掩蔽剂。

需用试剂：

硝基苯($C_6H_5NO_2$)；

铁铵矾溶液：溶解10g硫酸铁铵[$FeNH_4(SO_4)_2\cdot12H_2O$]于80ml煮沸过的蒸馏水中，加入1:2硝酸溶液20ml。必要时，可将溶液过滤；

1:2硝酸溶液；

硫氰酸盐溶液：将4g硫氰酸铵或5g硫氰酸钾溶于1L蒸馏水中，按下述步骤测定溶液与硝酸银溶液的相对比例：取10ml蒸馏水，5 ml1:2硝酸溶液及1 ml铁铵矾溶液，用硫氰酸盐溶液滴定至溶液刚呈血红色且不消失为止。记下消耗毫升数，再用消耗的硫氰酸盐溶液毫升数去除所取的硝酸银溶液毫升数，即得1 ml硫氰酸盐溶液所相当的硝酸银溶液体积；

0.05*N*硝酸银溶液。

分析手续：

吸取50ml水样注入200ml锥形瓶中，加5ml 1:2硝酸溶液，由滴定管加入硝酸银溶液10—30ml（视Cl^-含量而定，以过剩5ml为宜），然后加入2ml硝基苯，充分振荡，使氯化银被硝基苯包围起来而聚集于瓶底，再加入1 ml铁铵矾溶液，用标准硫氰酸盐溶液滴定至呈现不消失的血红色为止。氯离子含量按下式计算：

$$Cl^- mg/L = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \times 35.453 \times 1000}{V}$$

式中：V_1——加入硝酸银溶液的毫升数

V_2——滴定所消耗的硫氰酸盐溶液的体积相当于加入的硝酸银溶液的毫升数

N——硝酸银溶液的当量浓度

V——测定所取水样毫升数

四、用示踪剂浓度-时间曲线分析地下水通道的展布特征

浓度-时间曲线（以下简称曲线）是连通试验所要获取的最主要的成果。它除了说明是否连通外，还可根据曲线的波峰和波谷的变化，确定地下水通道的展布特征。

1.浓度-时间的变化关系及基本原理 设地下水是稳定的一维流，溶质沿正的X方向运移，地下水系统中示踪剂运动的基本微分方程式：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right) - V\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{1}{n}\cdot\frac{\partial g}{\partial t} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (1)^*$$

D——弥散系数

x——示踪剂的运移距离

V——水流平均速度

C——示踪剂浓度

t——运移的时间

g——示踪剂重量

n——系数

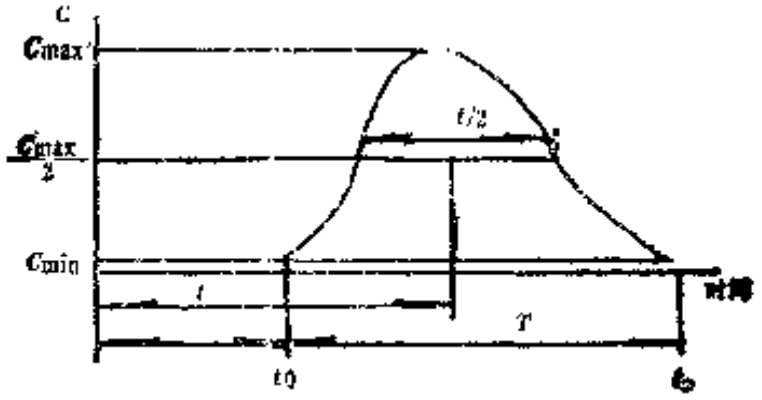
方程式右边的第一项表示由弥散效应引起的溶质运动；第二项表示由液体的对流或总的水流引起的运动；最后一项说明由于化学作用而产生的溶质消失和增加。如果示踪剂采用相对非吸收性物质如Cl^-、NO_3^-等，它们在运移时与固体裂隙介质不发生化学作用，溶质无消失和增加的问题，则最后一项可忽略而得：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{x^2} - V\frac{\partial C}{\partial x} \quad \cdots\cdots(2)$$

由方程(2)可知，溶质浓度随时间的变化与弥散系数和地下水的流速有关。由于示踪剂弥散的结果，它逐渐分散并占据着一定的范围，在地下水中的分布，理论上应为一顺水流方向拉长的椭圆形。在示踪剂弥散范围的中心浓度最高，前后逐渐降低。因此，观测点所测得的浓度变化曲线应为两翼略具对称的单峰线，见（图1-2）。

---

* 据《污染水文地质学》，国外地质资料选编(23)国外地下水研究，地质科学院情报所译，1976年2月



t = 示踪剂通过时间

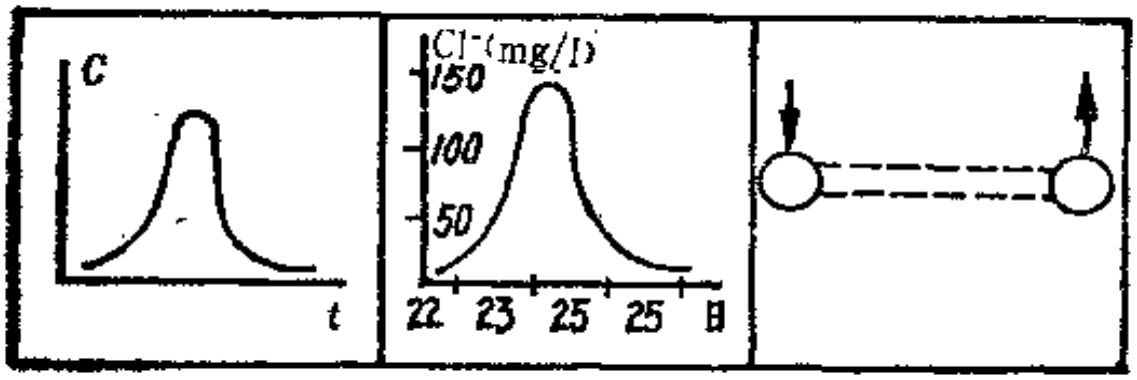
$T = t_p - t_0$ = 测量时间间隔

t^0 = 示踪剂注入和初次显示的时间间隔

C_{max}和C_{min}——最大和最小浓度

图1-2　测量断面中示踪剂浓度-时间的理论变化曲线（斯塞勒）

2.单峰曲线分析　(1)单一通道：图1-2理论曲线可认为是单一通道的特点，因投放点和接收点之间的通道单一，无岔道，只有一条通道，故出现一个尖峰，并略具对称的特点，基本上对称于C_{max}轴，如（图1-3）。



理论曲线，实例，（贵州麻弯洞），通道分析

图1-3　单尖峰曲线分析

$$\text{最大流速} = \frac{\text{试段长}}{\text{接收点}Cl^-\text{异常初现时间}}$$

$$\text{平均流速} = \frac{\text{试段长}}{\text{接收点}Cl^-\text{高峰出现时间}}$$

(2)单一通道有地下湖：若地下水流遇到一个地下湖或通过一个持水洞穴，曲线$C_{(t)}$会象图1-4中的理论曲线那样。因受地下湖稀释，从整体来说为一钝峰，但前峰仍为高峰，以后的则受不含示踪剂的地下水进一步稀释，故滞后的曲线，类似一条衰减曲线，如图1-4。贵州青坪水库大龙塘到桥下的连通试验，在地下河入口处的大龙塘投放食盐，塘水长110m，宽5—30m，体积30000m³。曲线只呈一个峰，但两翼极不对称，下降翼很平缓，历时很长（达23天之久）。这是由大龙塘水体较大的原因所造成，并出现一个明显的钝峰。

同理，若第一高峰之后的衰减曲线呈几个依次下降的台阶（即几个波折），就说明下降翼持续了几次平稳的时间。这就不难看出通道中存在几个地下湖或贮水洞穴。

如四川202地质队在川南石屏硫铁矿区对天生桥到黑洞（相距1600m）的地下河，用亚硝酸钠作示踪剂，历时65小时到达接收点，高峰之后的衰减曲线呈3个依次下降的台阶，持续35小时，即可看出管道中存在有3个贮水体。并与沿通道上P_1y^1、P_1y^3、P_1y^5三层厚层块状纯灰岩发育的3个大型地下湖：扁岩洞、哗儿洞、黑洞的实际情况完全符合。示踪剂在这三个地下湖中弥散，拖了很长的时间，故曲线中出现

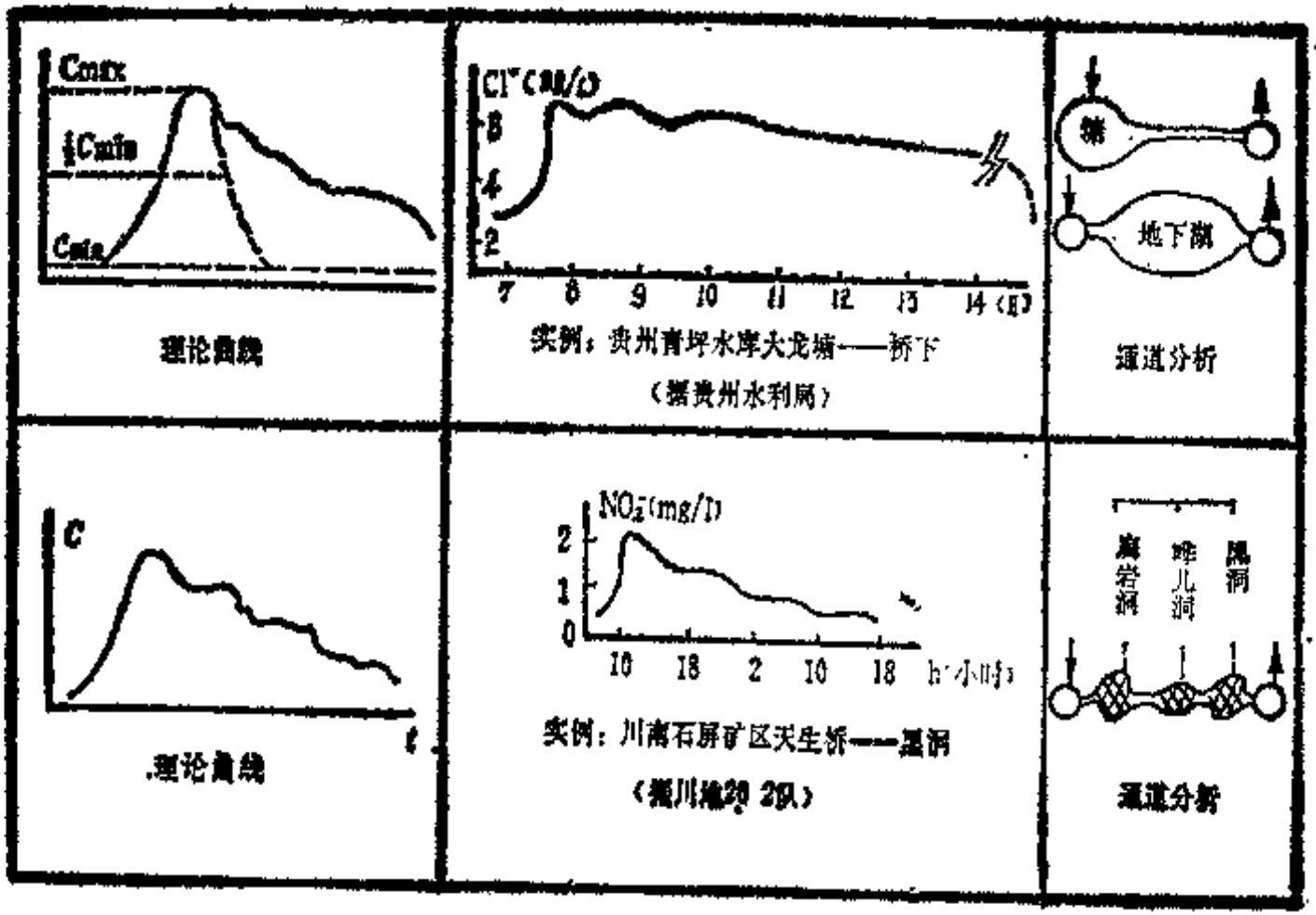


图1-4　　单峰有地下湖的曲线分析

三个下降台阶，与野外调查资料相互映证，收到了满意的结果，见（图1-4）。

3.双峰曲线分析 一般认为双峰曲线可表示投放点与接收点之间有两条通道，据峰的尖钝和前后关系可说明其间有无地下湖，情况可分为三种：

(1)两尖峰曲线：常见的是高峰在前，低峰在后，说明主流的峰值浓度在前，为高峰；支流的峰值浓度滞后，遭主流稀释，为低峰，其间无地下湖。如图1-5的云南花山水库即为一例。前高峰表主流连通，后低峰表支流连通，流速可按下式计算：

$$\text{主流通道的流速} = \frac{\text{试段长}}{\text{前高峰出现时间}} = \frac{93\,\text{m}}{6\ \text{h}} = 372\,\text{m/d}$$

$$\text{支流通道的流速} = \frac{\text{试段长}}{\text{后低峰出现时间}} = \frac{93\,\text{m}}{7\text{h}36\text{min}} = 293.7\,\text{m/d}$$

(2)先钝后尖双峰曲线：说明通道仍为两条，主流上有地下湖，虽然峰值在前，因受地下湖稀释而为一片钝峰；而支流水量小，浓度高，在接收点附近呈主支流汇合，浓度为两者的平均值，即为滞后的高峰。图1-5的贵州德江小龙阡暗河出口即为一例。

(3)先尖后钝双峰曲线：与前者同理，但情况相反，说明两条通道中，支流上有地下湖，其曲线为一滞后的钝峰，图1-5的贵州长顺弄热—菜地即为一例。

4.三峰曲线分析 根据一些实测曲线的分析，常见两种情况：

(1)三尖峰曲线：分析原理同前，三尖峰表示投放点与接收点之间有三条通道，主流峰值在前，两条支流峰值在

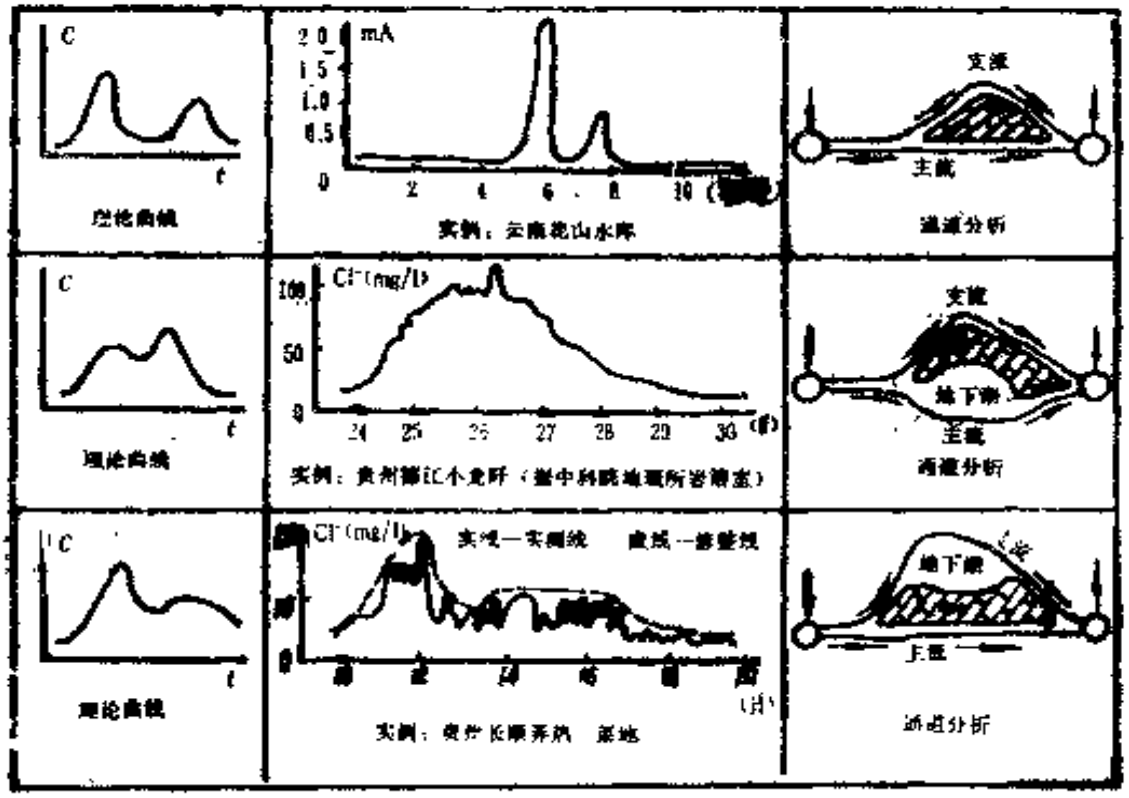


图1-5 双峰曲线分析*

后，其间无地下湖。图1-6的贵州长顺弄热—马路关即为一例。

(2)三钝峰曲线：地下水在三条通道上均受地下湖稀释，曲线为三钝峰。图1-6的贵州长顺弄热—龙潭关即为一例。

* 凡是贵州长顺地区的连通试验资料均引自成都地质学院水文系岩溶组。

5.多峰曲线分析 多峰曲线说明投放点和接收点之间的过水通道错综复杂，通道的长度、宽度、以及地下水的流量均有很大差别，各通道的峰值浓度到达接收点的时间前后不等。图1-7中的贵州长顺弄热—炸药库即为一例。

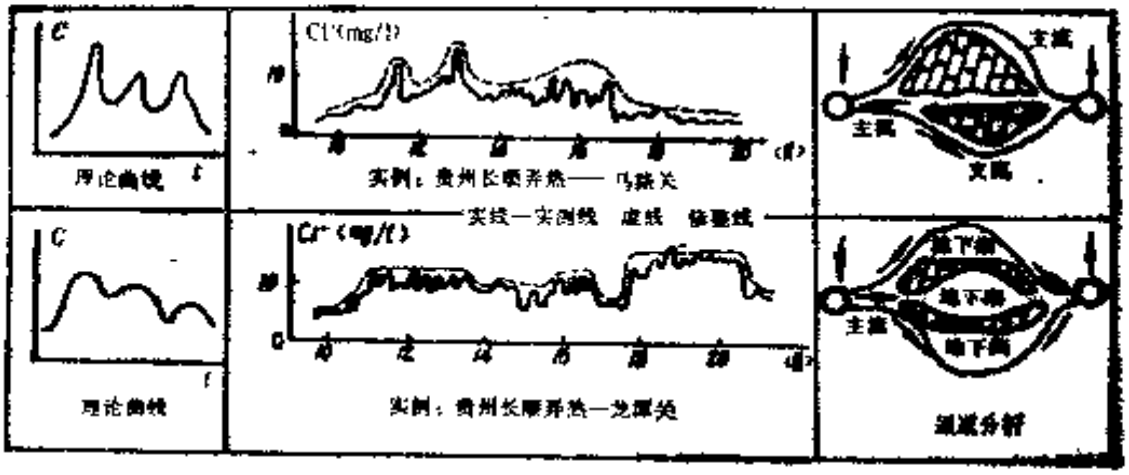


图1-6 三峰曲线分析

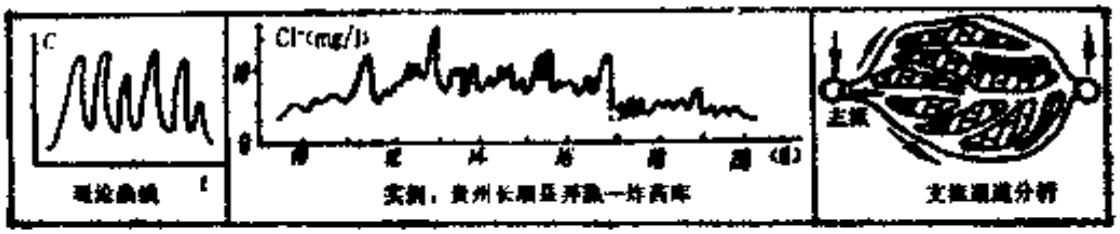
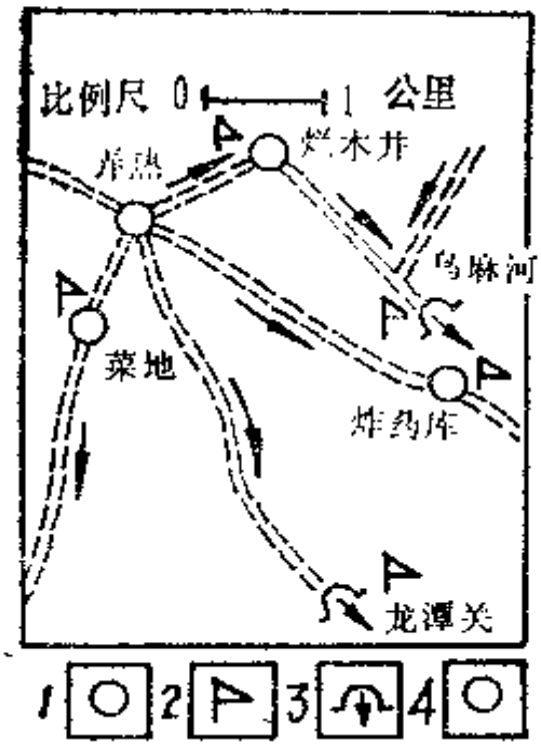


图1-7 多峰曲线分析

6.放射状通道分析 其特点是一处投放，呈放射状的接收点均可收到示踪剂。这说明投放点与接收点的主要通道呈放射状。如图1-8的贵州长顺火连满暗河在弄热一带的连通试验即为一例。



1.投放点； 2.取样点； 3.暗河出口； 4.暗河天窗

图1-8 呈放射状的通道

参 考 文 献

[1]地质科学院水文地质工程地质研究所，《天然水分析方法》，地质出版社，1973年6月。

[2]广西壮族自治区水文地质队，《岩溶地区供水水文地质工作方法》，地质出版社，1979年8月。

[3]成都地质学院水文系岩溶组，《贵州长顺地区地下河的发育特征》，1979年3月（单行本）。

[4]杨立铮，刘俊业，"利用示踪剂浓度-时间曲线分析岩溶管道的结构特征"，《成都地质学院学报》，1979年第4期。

[5]宋林华，《电导率在岩溶研究中的应用》，1979年8月（单行本）。

[6]梅正星，《地下水连通试验方法研究》，1980年5月（单行本）。

第二节　硝酸根离子(NO_3^-)和亚硝酸根离子(NO_2^-)示踪

一、硝酸根离子（NO_3^-）示踪

1.示踪剂的性质　常采用的示踪剂是硝酸钠（$NaNO_3$），分子量84.995，为无色的六方晶系的菱面体结晶，比重2.257，熔点308℃，加热到380℃，分解成亚硝酸钠和氧，是一种氧化剂。溶于水和甘油，难溶于乙醇。在湿空气中潮解。极易溶于水，在20℃时，溶解度为46.8%，随着温度的增高而增大。水溶液浓度为20%时，比重是1.143，浓度为40%时，比重是1.318。

$NaNO_3$比$NaNO_2$稳定，没有$NaNO_2$那样大的毒性，一般饮用水中NO_3^-含量不应超过45mg/L。如在水中如含量过高，进入人体后，也可能在肠道中发生生物化学作用而被还原成NO_2^-，产生$NaNO_2$中毒。其防护的方法是：立即静脉注射“美蓝”（亚甲蓝），病人就可很快复原。

虽然天然水体中硝酸盐含量较低，在地下水中常仅有痕量存在。对地表水来说，NO_3^-的含量，大致可以说明水中的污染程度。由于NO_3^-的天然存在，将使示踪剂的检出受

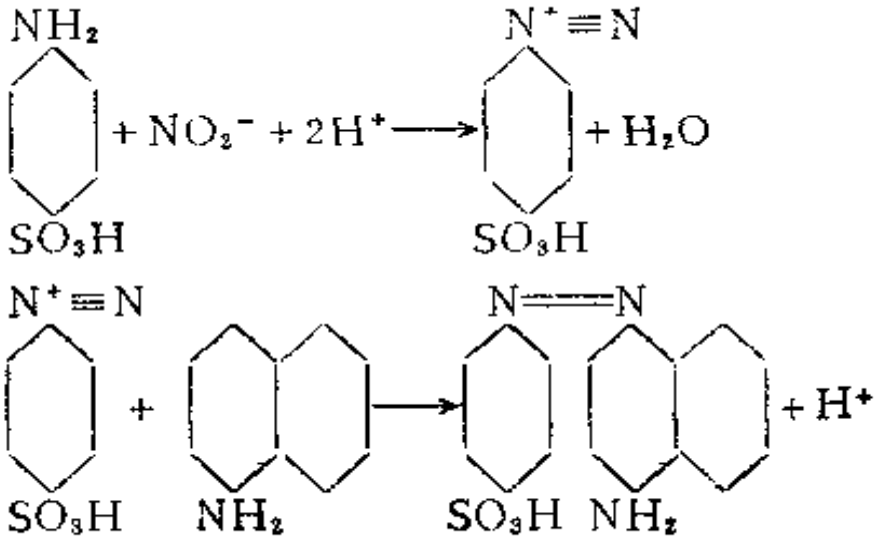
到一定干扰，因此应预先测定NO_3^-的天然含量。另外，由于检验时，将NO_3^-还原成NO_2^-的反应不可能十分完全，所以，$NaNO_3$与$NaNO_2$相比较，其示踪试验的灵敏度要差些。

2.NO_3^-的化学分析法 在野外条件下，常采用简便的还原比色法，现按定量分析（比色）介绍。

在柠檬酸酸性溶液中，NO_3^-能被锌所产生的初生态氢还原成NO_2^-：

$$NO_3^- + 2H^+ + Zn \xrightarrow{(H)} NO_2^- + Zn^{+2} + H_2O$$

NO_2^-与对氨基苯磺酸及1-萘胺发生如下的反应：



反应最后生成玫瑰红色物质。

利用本法测得的NO_3^-含量，包括原有NO_2^-的含量，因此在计算时应减去与NO_2^-相应的NO_3^-含量。

需用试剂：

(1)NO_3^-固体试剂：分别研细100g硫酸钡（在110℃下

烘干 1 小时),75g柠檬酸，10g硫酸锰（$MnSO_4 \cdot H_2O$），4g对氨基苯磺酸及 2 g1-萘胺，然后将研细的硫酸锰，对氨基苯磺酸，1-萘胺及 2 g锌粉分别与部分硫酸钡混合，后再混合全部试剂。配好的试剂保存在棕色瓶中，密封并保持干燥。

(2)硝酸钾标准溶液：称取硝酸钾0.0815g溶于蒸馏水中，在 1L容量瓶内冲至刻度。然后将此溶液稀释5倍，即得每ml含硝酸根离子10μg的标准溶液。

标准系列的配制：

取硝酸钾标准溶液0.00、0.20，0.40、0.60、0.80、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00ml，分别注入10 支 25ml 比色管中，加入蒸馏水至10ml。然后按分析手续进行。

分析手续：

取水样10ml，注入25ml带塞比色管中，用特制小勺取大约0.3g固体试剂加入比色管中，振摇 1 分钟，显色后与标准系列比较。

由于显色后颜色深度变化很快，故要求操作迅速，严格控制手续的一致性。一次测定试样不宜过多，以免影响结果。

3.NO_3^-的紫外分光光度测定法 这是最近由北京市水文地质工程地质大队摸索出来的一种新方法，经初步实验，认为该法简单，能达到准确、快速的目的，重现性好，特别是对地下水和没有严重污染的地表水尤其适应，值得在实践中推广。

(1)原理：NO_3^-在波长220mμ处，有一个很强的吸收

峰，其含量直到16mg/L，仍遵守比耳定律，最低可检出0.05 mg/L的NO_3^-。在酸性条件下，加入氨基磺酸铵，可消除CO_3^{--}、HCO_3^-、NO_2^-等离子的干扰；Ca^{++}的干扰，可通过绘制校正曲线予以消除。

(2)仪器

①国产751型分光光度计。

②仪器工作条件：

光源：氢弧灯

波长：220mμ

狭缝：0.2mm

选择开关：置于“X1”处

比色皿：1cm石英比色皿

其他常用玻璃仪器。

(3)试剂：

①硝酸盐标准溶液：准确称取0.1631g经105℃烘至恒重的硝酸钾，溶于少量蒸馏水中，移入1 1容量瓶内，稀释至刻度，摇匀，此溶液1 ml＝0.1mg硝酸根。

②2*N*盐酸溶液：20ml浓盐酸用蒸馏水稀至120ml。

③10%氢氧化钠溶液：称10g氢氧化钠，溶于100ml蒸馏水中。

④0.5%氨基磺酸铵溶液：0.5g氨基磺酸铵溶于100ml蒸馏水中。

⑤钙离子标准溶液：准确称取2.4972g在105℃烘过1小时的碳酸钙于150ml烧杯中，加10ml蒸馏水，在不断搅拌

下，逐渐滴加2*N*HCl溶液，使其全部溶解，再过量10ml，煮沸，以除去二氧化碳。冷却后，移入1 1容量瓶中，稀至刻度，摇匀，此溶液1 ml = 1 mg钙离子。

(4)测定步骤：

①标准曲线的绘制：于一系列50ml具塞比色管中，按表1-2系列数据，准确的加入1 ml = 0.1mg硝酸根标准溶液，用蒸馏水稀释至50ml。以下按水样的测定步骤进行，并绘制标准曲线图1-9。

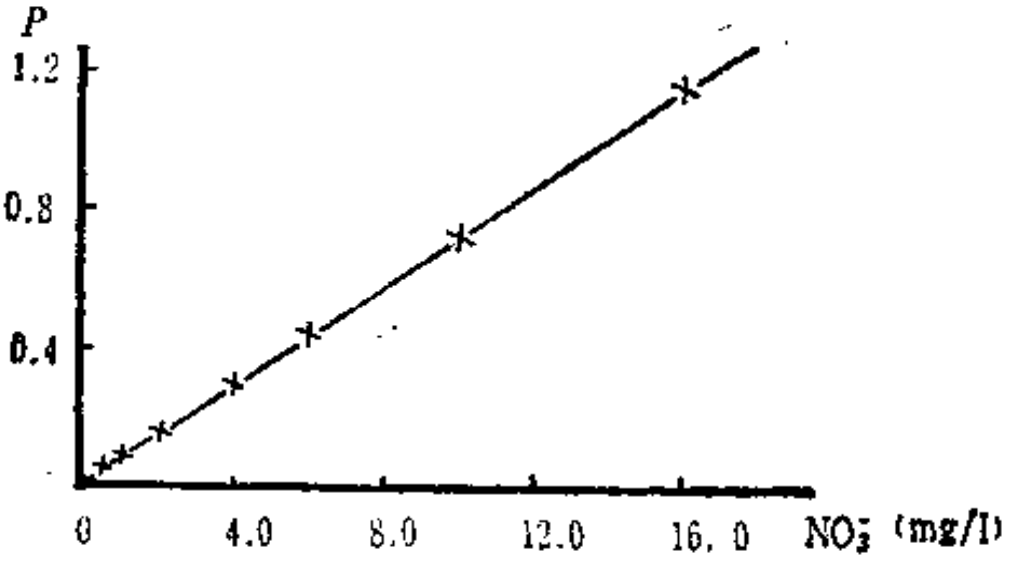


图1-9 硝酸根标准曲线
（据廖龙喜、周丽云）

②钙离子校正曲线的绘制：按表1-3系列数据，准确加入1 ml = 1 mg钙离子的标准溶液，稀释至刻度。以下按水样的测定步骤进行。据测得的光密度，在硝酸根标准曲线上查得相当于NO_3^-的含量（mg/L），然后绘制钙离子相当于NO_3^-含量的校正曲线图1-10。

表1-2

系列号	1	2	3	4	5	6	7	8
标准溶液(ml)	0	0.25	0.50	1.0	2.0	3.0	5.0	8.0
硝酸根(mg/L)	0	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00	10.00	16.00
光密度(D)	0	0.036	0.068	0.141	0.283	0.421	0.708	1.140

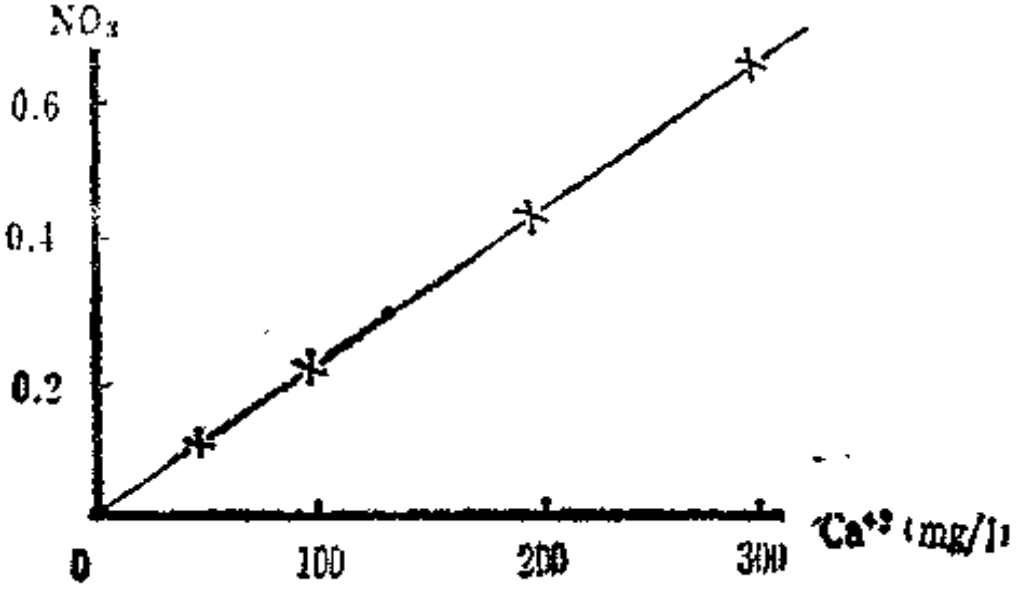


图1-10 钙离子校正曲线（据鄢龙喜、周丽云）

③水样的测定：取欲测水样50ml（或适量）于50ml比色管中，然后向水样及标准系列中，各加入2N盐酸0.5ml，0.5%氨基磺酸铵0.5ml，仔细摇匀，按仪器工作条件，在

表1-3

系列号	1	2	3	4	5
标准溶液(ml)	0	2.5	5.2	10.0	15.0
Ca^{++}(mg/L)	0	50.0	100.0	200.0	300.0
光密度(D)	0	0.003	0.017	0.034	0.050
相当于NO_3^-含量(mg/L)	0	0.10	0.21	0.42	0.64

751分光光度计上测其光密度，再按下述结果计算，算出水样中NO_3^-的含量。

④结果计算：

$$A = x - y$$

式中：A——水样中NO_3^-的含量(mg/L)

x——根据测得水样的光密度（D），由硝酸根标准曲线上查得相当于NO_3^-的含量(mg/L)

y——根据水样Ca^{++}的含量（mg/L），由校正曲线上查得相当于NO_3^-的含量(mg/L)

⑤其他离子的干扰情况：表1-4中所列各离子的含量以内，不干扰NO_3^-的测定，其中Fe^{+3}含量超过0.1mg/L时，可向水样中加入几滴10%氢氧化钠溶液，使Fe^{+3}以$Fe(OH)_3$形式沉淀，取其上层清液分析即可。

表1-4

离　子	含量(mg/L)	离　子	含量(mg/m)
Cl^-	500	Mn^{+2}	3.0
F^-	5.0	PO_4^{-3}	5.0
CrO_4^{-2}	0.2	SO_4^{-2}	500
NH_4^+	5.0	Al^{+3}	3.00
Br^-	1.0	Mg^{+2}	200
I^-	0.1	Cu^{+2}	1.0
Zn^{+2}	3.0	Fe^{+3}	0.1

二、亚硝酸根离子（NO_2^-）示踪

1.示踪剂的性质　常采用的示踪剂是$NaNO_2$，分子量是68.995，为细小的无色或微黄色菱形结晶；比重为2.168，熔点271℃，在320℃分解，极易溶于水；溶解度在19℃时为44.9%，随着温度的增高而增大。20%的水溶液比重为1.137，40%时为1.299。水溶液具有碱性反应，难溶于乙醇和乙醚，并能在空气中吸收氧而逐渐变成$NaNO_3$。干燥固体在空气中是稳定的，但易潮解。

由于NO_2^-不稳定，在接近地表和地表天然水中，它的含量是极其微小的。在地下水中其含量相对高一些，但也仅为百分之几或十分之几mg/L。

为了掌握NO_2^-的不稳定程度，西安煤炭研究所做过这样的试验：将$NaNO_2$配成标准溶液，在空气中充分暴露

后，测定NO_2^-浓度的变化。另外，考虑到NO_2^-是NH_4^+的氧化产物，因此，用已知浓度的NH_4HCO_3溶液和$NaNO_2$标准溶液均匀混合，然后充分暴露于空气中，并测定NO_2^-和NH_4^+浓度的变化。实验结果表明在空气中充分暴露77小时后NO_2^-、NH_4^+浓度未见改变。将$NaNO_2$标准溶液盛在较密闭的试剂瓶中，放置数月也未见改变。在示踪试验过程中，$NaNO_2$随着地下水运动数千米，经历半个月也都获得了预期的效果。如在湖南煤炭坝煤矿的试验中，$NaNO_2$伴随地下水运动达半个月之久，才达到出水点，也同样被检出。而且，由于在试验中$NaNO_2$的实际投放量往往要比理论计算值大得多，所以在较长距离、较长时间的运动过程中，即使有可能引起一些氧化，也不致于影响试验结果。

亚硝酸钠在酸性溶液中能与芳香族胺生成偶氮化合物，此化合物又能与芳香族盐类生成胺类的偶氮染料，它们的反应式如下：

$$NO_2^- + SO_3HC_6H_4NH_2 + 2H^+ \longrightarrow [SO_3HC_6H_4N_2]^+ + 2H_2O$$

$$[SO_3HC_6H_4N_2]^+ + C_{10}H_7NH_2 \longrightarrow [SO_3HC_6H_4N=NC_{10}H_6NH_2] + H^+$$

由于以上反应十分灵敏，在水里如有亿分之一（相当于0.01ppm，即0.01mg/L）亚硝酸钠，就能使水呈现明显的粉红色。这就很易检出亚硝酸钠的存在。这是本法具有很高灵敏度的理论根据。

$NaNO_2$的检出反应具有很高的灵敏度，在试验室条件

下。用液体试验检验，如对每升含有0.0007mg NO_2^-的清晰的水样加入检验试剂就可在目视法中观察到水样呈微粉红色（即最低测定浓度），这是它的主要优点。但是，亚硝酸钠有一定的毒性，因此，使用时必须注意。尤其应用与供水水源有关的地下水中，应注意用量的限制。由于它有很高的灵敏度，就没有必要过多的投放。

亚硝酸盐氮对于人畜的致死剂量为20mg/kg。致死剂量的五分之一，可作为每日容许剂量的上限，而不会出现中毒症状。如果不慎，随饮食进入体内超过容许剂量，就可能引起“青紫病”（中毒性的紫绀症），应立即静脉注射“美蓝”（亚甲蓝），病人即可转危为安。

2.NO_2^-的化学分析法 NO_2^-的测定与还原比色法测定硝酸根离子方法原理相同，在工作中可根据情况采用液体或固体试剂。

(1)液体试剂测定法：在固定的实验室中，可采用此法，所得结果精确度较高。

需用试剂：

①1-萘胺溶液，溶解0.2g1-萘胺于数滴冰乙酸中，加入12%的乙酸溶液150ml，混合均匀；

②对氨基苯磺酸溶液：溶解0.5g对氨基苯磺酸于 100ml 12%醋酸溶液中。将配得的溶液保存于棕色瓶中，并放在暗处；

③对氨基苯磺酸-1-萘胺混合溶液：将上述两种溶液等体积混合（用时配制）；

④亚硝酸钠标准溶液：称取0.2999g亚硝酸钠溶于蒸馏水中，在1L容量瓶内冲至刻度。混匀后吸出1 ml，再在1L容量瓶内用蒸馏水冲至刻度，所得溶液每毫升含NO_2^- 0.2μg。

标准系列的配制：

吸取亚硝酸钠标准溶液0.00、1.00、2.00、4.00、7.00 10.00、14.00、17.00、20.00、25.00ml，分别注入10支50 ml比色管中，加蒸馏水至刻度，然后按分析手续加入试剂。

分析手续：

取50ml水样注入比色管中，加入对氨基苯磺酸-1-萘胺混合溶液2ml，混匀，放置10分钟后与同时配制的标准系列进行比较。

(2)固体试剂测定法：在野外条件下，用固体试剂法进行测定较为简便，且可取得足够准确的分析结果。

需用试剂：

①NO_2^-固体试粉：配制法与NO_3^-固体试粉的方法相同，仅在配制中不必加入锌粉及硫酸锰；

②亚硝酸钾标准溶液：称取亚硝酸钾0.1850g，溶于蒸馏水中，移入1L容量瓶内冲至刻度。将此溶液稀释100倍，即得每毫升含1 μg的亚硝酸盐标准溶液。

标准系列的配制：

在6支25ml比色管中，分别注入每ml含1 μg亚硝酸根的标准溶液0.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 ml，用蒸馏水冲至10毫升，然后如分析手续进行。

分析手续：

取水样10ml注入25ml带塞比色管中，用特制小勺加入约0.3g亚硝酸根固体试粉，振摇1分钟后，放置显色，然后与同时配制的标准系列进行比较。

如果水样的颜色深于或浅于标准系列，则事先将水样冲稀或降低标准溶液的浓度，再进行测定。

无论采用哪一种离子示踪剂，都必须在试验前，即先在接收点取水样，先测得背景值，以便在以后的试验观测中出现异常或有怀疑时进行对比。

三、亚硝酸钠与其他两种示踪剂的对比试验

西安煤炭研究所曾在山东枣庄矿务局甘霖煤矿黄贝井，

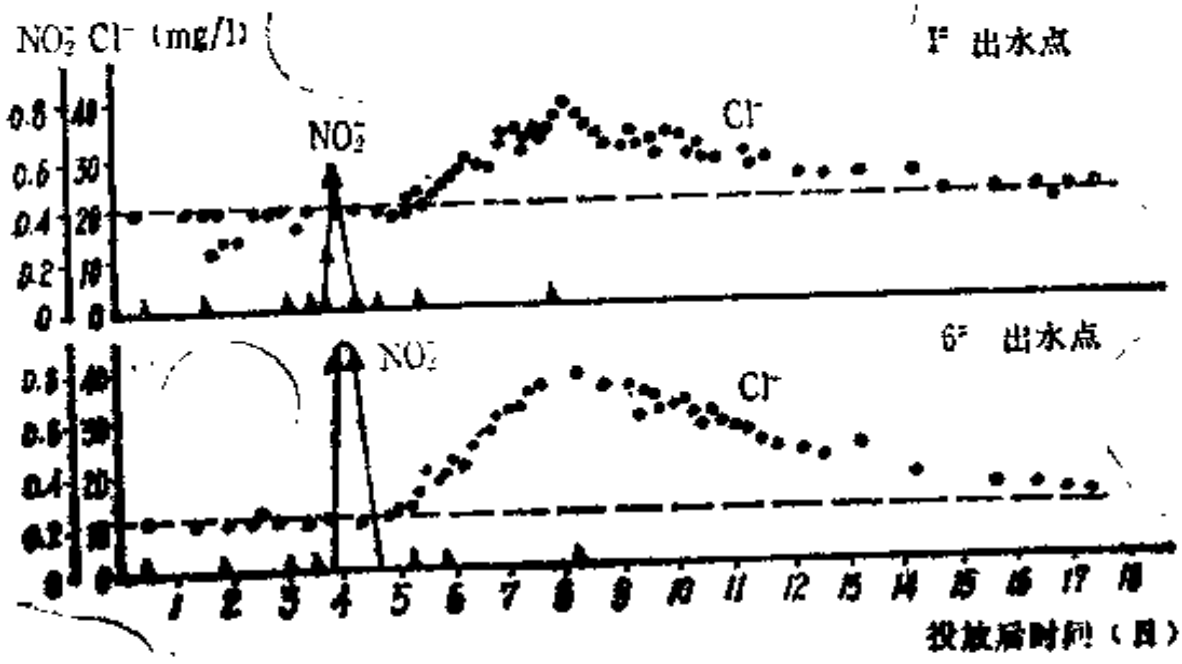


图1-11 Cl^-、NO_2^-浓度变化对比曲线图

（据西安煤炭研究所）

表1-5　　几种示踪剂对比试验表

对比项目 \ 示踪剂名称		$NaNO_2$	萤光素钠盐	NaCl
投放量(kg)		1	0.2	450
示踪剂到达接收点所经历的时间和流速	1#点	88h,13m/h		120h,9.7m/h
	6#点	88h,13m/h		101h,11.3m/h
浓度异常持续时间	1#点	4h		286h
	6#点	6h		>313h
接收点的峰值浓度(mg/L)	1#点	0.51		35.75
	6#点	0.85		36.74
大于天然含量的倍数	1#点	51		1.8
	6#点	85		3.5
试验持续时间(h)		116	116	413
取样次数		25	25	236
示踪剂回收率(%)		21.5	0	<1
示踪剂费用(元)		0.80	24	144
参加试验人数		共1—2人		8人以上

(据西安煤炭研究所资料整理)

用$NaNO_2$、NaCl和萤光钠盐三种不同的示踪剂，在同样的水文地质条件下进行了对比试验。投放点选在灰岩中的4号钻孔，接收点为其下的1#和6#出水点，总出水量为550 m^3/d，与投放点的水平距离为1145m，经试验查明了两个出水点的补给源及其相互的水力联系。对比试验结果见表1-5和图1-11。

试验结果的比较与分析：

1．1#和6#两个出水点检出的NO_2^-浓度峰值分别为0.51和0.85mg/l，如果稀释十倍，NO_2^-浓度仍可明显地看出异常。这说明，该试验如用0.1公斤$NaNO_2$，同样可获得预期的效果。而在实验室条件下，与$NaNO_2$有同样灵敏度的萤光素钠盐，虽然用了0.2kg，可是由于地下水通道吸附等因素的影响，结果就没有达到预期的目的。据现在的经验分析，0.2kg实在是太少了，至少要数公斤。

2．$NaNO_2$的用量为1 kg，在1#点和6#点出现异常时最高含量分别大于该处天然含量的51倍和85倍以上（在该处的天然含量$<0.01mg/L$）。而NaCl的用量虽然是$NaNO_2$的450倍，但是在1#和6#点出现异常时的最高含量分别只有天然含含量的1.8倍和3.5倍（在1#点Cl^-的天然含量为19.56mg/L，异常时最高含量为35.75mg/L；在6#点Cl^-的天然含量为10.42 mg/L，异常时最高含量为36.74mg/L）。由于异常时的最高量与天然含量相差较小，如用万能表测定就有困难，所以必须用化学分析方法来鉴定。这样工作量就较大，尤其是在地下水中Cl^-的天然含量变化幅度较大时，很有可能给试验

造成不良影响，因而导致错误的结论。

3．井下6#点比1#点的流量要大，因此，在6#点出现的示踪剂比1#点要显著，二种示踪剂都反映了同样的情况，说明地下水在6#点的径流条件要比1#点好。

4．$NaNO_2$到两个观测点的时间都是一致的，流速比用NaCl的大一些，真实性比NaCl强。因为1kg的$NaNO_2$基本上不会改变地下水的主要性质，而450公斤的NaCl就显著的改变了地下水的物理性质和化学成分。尤其是，由于注入了大量的示踪剂，使地下水比重改变很大，而地下水天然动态被破坏，就影响了它的流速。因此，比用$NaNO_2$作示踪剂所测的流速要小，真实性也差些。

四、几个实例

1.贵州六枝矿区暴雨前后的两次对比试验 其目的是探讨六枝向斜盆地一翼的潜水与轴部潜水的水力联系和流速。投剂孔选在向斜一翼的枝2供水孔，接收点为轴部的100号泉点。该泉的流量约1000m^3/d投放孔和接收点的直接距离约1400m。投放深度在枝2孔孔深50m，试验是在大雨前后分两次进行的。

第一次投放在1966年7月14日14时，投放$NaNO_2$（化学纯）0.5kg。当晚大雨倾盆（降雨量将近100ml）至次日早晨雨停。当时地下水位立即上升，水质混浊。为了防止大雨的影响，在第二天（15日）上午十一时半，再次投放$NaNO_2$ 0.5kg。取样时间和水样中NO_2^-的含量变化如图1-12。

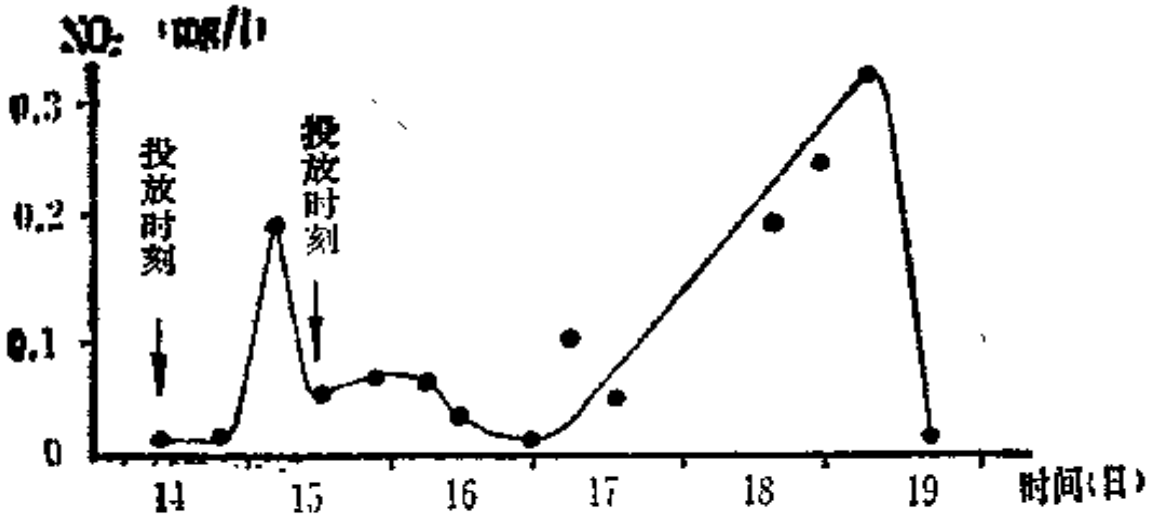


图1-12　NO_2^-浓度随时间变化曲线
（据西安煤炭研究所）

曲线说明第一次投放后，虽下了大雨将$NaNO_2$冲稀较多，但波峰还很清晰，只是流速加大。第二次投放后，未曾下雨，就比较真实，波峰也就明显。大雨前后的两次试验均证明了投剂孔和接收点之间水力联系密切。在大雨时两点之间的直线实际流速约为1867m/d（据第一次投放结果）。在正常的情况下则为372m/d（据第二次投放结果）。以上结果表明，在暴雨时的地下水实际流速比在正常情况下的地下水流增大四倍以上，充分证明该处的地下水与地表水联系是很密切的。$NaNO_2$在这样的条件下，虽受暴雨大量的稀释，并且水样也很混浊，可是仍然能被检出，使试验得到满意的效果。

2.湖南恩口矿区同时采用$NaNO_3$和$NaNO_2$示踪剂进行对比试验　试验是在湖南恩口Ⅱ号井排放水时进行的。该井

位于向斜东翼，地层走向北东，倾向北西。采煤受底板茅口灰岩岩溶水的直接威胁。在建井初期曾于大巷－67水平突然涌水而淹井。1972年6月15日在恢复矿井排放水的过程中进行了该项试验。

该井田的北部为地下水的补给区，南部为排泄区。当矿井排水10天后，位于南部排泄区的3#泉点立即干涸。为了查清北部补给区地下水的流速，选择北部周家岭断层带的水10孔作为一种示踪剂的投放孔。于1972年6月15日16时，投放$NaNO_2$50kg，接收点是Ⅱ号井井下的排放水处，其水平距离约2000m。同时，为了查清是否有可能引起排泄区的倒灌，又选择原来3#泉出露的干涸处，作为另一种示踪剂的投放点，于1972年6月15日10时，投放$NaNO_3$50kg，接收点仍是在Ⅱ号井井下的排放水处，其水平距离为4200m。于1972年6月16日17时在井下取样检定，同一个水样中分别鉴定两种示踪剂。两种示踪剂同时进行，不仅提高了工效，而且有利于试验结果的对比。经25小时后在井下出现NO_2^-异常；经32小时后，出现NO_3^-异常。观测时间共持续78小时，试验结果见图1-13。

试验结果表明：在不同方向或不同层位用二种不同形式的硝酸盐类示踪剂，同时进行试验，是可以获得预期效果的。试验证实了矿区北部周家岭断层带是北部补给区的一个进水口，有部分水源从该区充入矿井；南部天然排泄区的地下水已引起倒灌。在矿区南北，沿岩层走向，地下水有一条强烈的径流带。

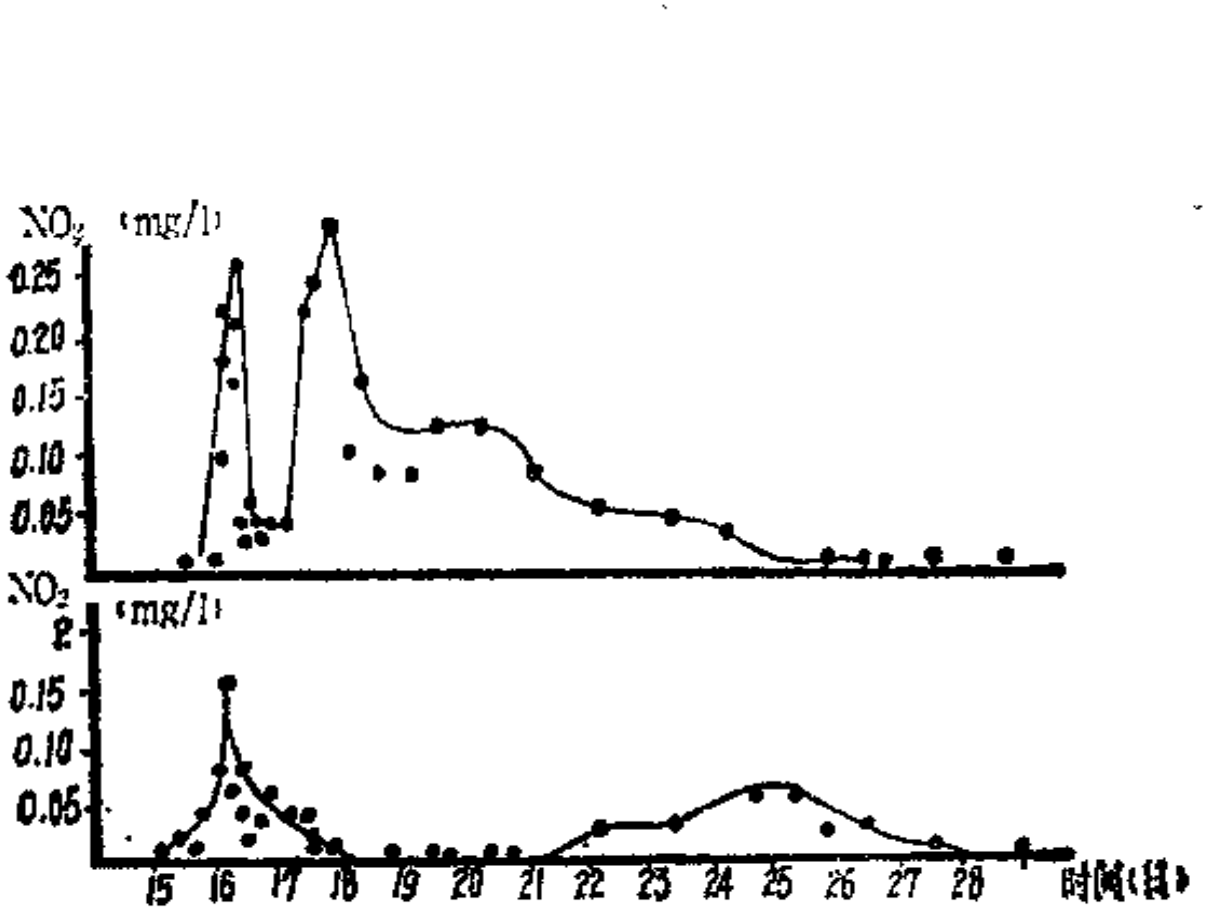


图1-13　井下排水中NO_3^-和NO_2^-浓度变化曲线
（据西安煤炭研究所）

3.河南焦作矿区用$NaNO_2$示踪剂的重现性两次试验

焦作演马庄煤矿矿井涌水量大，而且比较稳定。据1971年8月30日统计资料，全矿涌水量为90t/min，其中石炭系L_8灰岩涌水量为47t/min。水量之大，严重的威胁着矿井生产的安全，又增加了矿井排水费用。

该矿井的多次突水，升压试验和长期动态观测资料证明，L_8灰岩与奥陶系灰岩地下水有联系。但是奥陶系灰岩

表1-6　亚硝酸钠示踪剂重现性试验成果表

试验序次		1	2
投放时间		1971年11月2日 9：30	1971年11月29日 15：40
投剂孔号		N_{93}	N_{92}
投剂层位		L_7	L_7
示踪剂重量(kg)		15	15
西大巷出水点	与L_8的垂直距离(m)	47	47
	与N_{92}的水平距离(m)	30	30
	初见时间(h.min)	13：00	13：20
	最大浓度(mg/l)	0.12	0.05
	持续时间(h·min)	35：30	32：00
	实际流速(m/h)	5.9	5.8
12121出水点	与L_8的垂直距离(m)	47	47
	与N_{92}的水平距离(m)	510	510
	初见时间(h·min)	15：00	14：50
	最大浓度(mg/l)	0.029	0.023
	持续时间(h·min)	33：30	22：30
	实际流速(m/h)	37.1	37.6

* 计算实际流速的距离为水平距离与垂直高度之和。

（据西安煤炭研究所）

与补给L_8灰岩的过水通道在什么位置，尚不清楚。为了查明过水通道位置，以便采取堵水截流措施，减少矿井涌水量而进行了这项试验工作。同时，为了检验示踪剂的重要性，在同样条件下，但在不同时间进行了两次试验。

投放示踪剂的层位是L_2灰岩。因为L_2灰岩与O_2灰岩之间的隔水层薄且不稳定，因此将两者视为统一含水体，选L_2灰岩代替O_2灰岩作为试验层位。接收点为L_8灰岩井下12121出水点，该点的涌水量为15t/min，与投示踪剂地点的水平距离为510m；西大巷出水点，其涌水量为45t/min，与投放点的水平距离为30米。

L_8灰岩与下部的O_2灰岩间距为87m，与L_2灰岩的间距为47m。在该区对L_2灰岩做过两次试验，均用$NaNO_2$示踪剂。每次用量15kg，试验时用塑料胶管将$NaNO_2$的溶液从投剂孔N_{92}输送到L_2灰岩含水层的位置。在井下12121和西大巷两个出水点每隔30分钟取样化验一次，试验结果见表1-6。

对L_2灰岩进行的两次试验，NO_2^-离子的最高含量在两大巷出水点达0.12～0.05mg/L；在12121出水点达0.029～0.023mg/L，异常很明显，取得了良好的试验结果。试验结果表明：

①L_2与L_8灰岩含水层间有着密切的水力联系，L_2（或O_2）灰岩水补给L_8灰岩；

②示踪剂的重现性是较好的，如在两出水点所测的两次实际流速仅相差0.1m/h和0.5m/h，说明了试验的可靠性。

五、结　论

经多次试验比较，认为$NaNO_3$和$NaNO_2$这两种示踪剂是比较好的。

其优点是：灵敏度较高，耗量小，干扰较小，试验简单，操作方便，重现性也好，试剂价格便宜，容易购买。

其缺点是：$NaNO_2$在氧化条件下较不稳定，在湿度稍高的水中也易于被氧化，而且具有一定的毒性。硝酸钠比亚硝酸钠要稳定，毒性低，但灵敏度比$NaNO_2$要低些。天然水中往往有一定的本底含量需要校正。

在生产实践中，山东枣庄矿务局甘霖矿黄贝井用$NaNO_2$作为示踪剂，作了大量的试验，如对断层导水性能的试验，各含水层之间和地面与井下之间的水力联系试验等，都得到了很好的效果。他们也认为应用化学示踪剂$NaNO_2$测定地下水的水力联系是一种好方法。

参　考　文　献

[1]地质科学研究院水文地质工程地质研究所，《天然水分析法》，地质出版社，1973年6月新一版

[2]西安煤炭研究所，"硝酸盐类示踪剂在地下水水力联系试验中的应用"，《水文地质技术方法》，地质出版社，1974年第3期。

[3]鄢龙喜、周丽云，"硝酸根的紫外分光光度的测定"，

《水文地质工程地质》，地质出版社，1979年 4 期。

第三节　碘离子(I^-)示踪

饮用水中应有一定量的碘存在，它是维持人类身体健康的重要因素。但是，地下水中碘的含量甚微，还远远低于溴的含量，每毫升常不到万分之几毫克，虽只作定性分析，也很难检出。只是在靠近油藏的地下水中，含碘量方可达 100 mg/L，故常作为普查石油的重要标志。

一、常用碘化物示踪剂的理化性质

作为示踪剂的碘化物包括碘化钠、碘化钾、碘化氢、碘化铵等金属和非金属碘化物，它们都易溶解于水，形成 1 价的带负电荷的碘离子及相反的阳离子；均有较强的吸湿性，在空气中易逐渐分解而析出游离的碘；其水溶液遇光发黄，也同样会逐渐析出游离的碘。因此碘化物应避光密封保存，在试验过程中，水样也应尽量避免阳光的直接照射。作为碘离子示踪剂，常常采用碘化钾和碘化钠。

碘化钠为白色立方晶体或粒状，比重3.667（二水化合物$NaI\cdot 2H_2O$则为2.45），熔点651℃，沸点1304℃，能吸收空气中的水分，在潮湿的状态下，能逐渐分解而析出碘，能溶于水和乙醇。它可由纯碱溶液与氢碘酸或碘化三铁作用，经过滤、浓缩、结晶而制得。它在水中的溶解度和水溶液比重见表1-7。

表1-7　　碘化钠的溶解度及水溶液比重表

温度℃	溶解度%	水溶液浓度%	比　重
0	61.4	1	1.006
10	62.8	10	1.081
20	64.2	20	1.177
30	65.5	30	1.291
40	67.2	40	1.427
50	69.5	50	1.594
60	72.0		
65	74.4		
80	74.7		
100	75.2		

碘化钾为白色立方晶体或粉末，比重3.13，溶点723℃、沸点1330℃，溶于水和乙醇，在干燥空气中稳定，易溶于水并为吸热反应。水溶液遇光能逐渐变黄，析出游离的碘。它可由碳酸钾与氢碘酸或碘化亚铁溶液作用而制得。在水中的

溶解度和水溶液比重见表1-8。

表1-8　　碘化钾的溶解度及水溶液比重表

温度℃	溶解度%	水溶液浓度%	比　重
0	55.7	1	1.006
9.55	56.4	10	1.076
21.05	58.9	20	1.166
29.1	59.9	30	1.271
37.3	61.0	40	1.396
45.75	62.1	50	1.546
55.05	62.8		
65	64.5		
74.75	65.1		
86.35	66.0		

二、化学分析检测

1.检测原理　在酸性介质中以亚硝酸钠（$NaNO_2$）氧化I^-成I_2，析出的I_2萃取入氯仿层中（呈玫瑰红色），然后用

硫代硫酸钠（Na_2SO_4）滴定I_2至氯仿层退色，即可通过计算得到I_2的含量。

反应式为：

$$2KI + 2NaNO_2 + 2H_2SO_4$$
$$= I_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O + 2NO + K_2SO_4$$
$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6^*$$

2.试剂

（1）1% $NaNO_2$溶液；

（2）1∶4 H_2SO_4溶液；

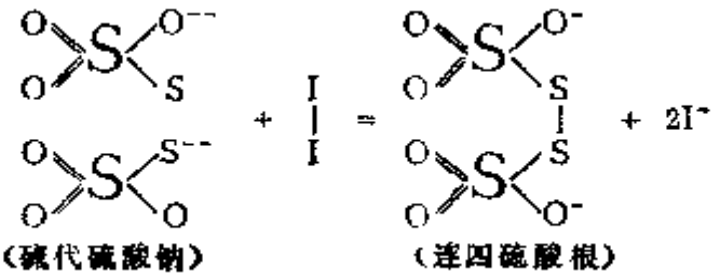
（3）氯仿；

（4）0.01N的$Na_2S_2O_3$标准溶液用煮沸过的冷蒸馏水将测定溶解氧所用的0.02N $Na_2S_2O_3$标准溶液稀释2倍（用容量瓶及移液管）。

3.检测步骤 量取50ml水样，置于分液漏斗中。用1∶4 H_2SO_4中和至弱酸性（用试纸检验），然后加入10ml氯仿，并逐滴加入1% $NaNO_2$溶液。每加入一滴后，都应剧烈摇荡，观察氯仿层（在下面）的玫瑰红色是否有所加深。当氯仿层颜色不再加深时，将氯仿分至另一干净的分液漏斗中。

---

*$Na_2S_4O_6$称为连四硫酸钠，用碘使硫代硫酸钠氧化则得连四硫酸钠，其反应可用结构式表示如下：



（硫代硫酸钠）　　（连四硫酸根）

在原来的分液漏斗中再加入10ml氯仿，重复以上步骤，滴加$NaNO_2$至氯仿层颜色不变时，并入第一次分出的氯仿中（进行两次是为了使碘的氧化和抽提达到完全）。用少量蒸馏水（约5ml），洗涤氯仿层（在分液漏斗中摇荡，其目的是除去少量的$NaNO_2$等），将氯仿分至一干净的锥形瓶中，上面覆盖10ml蒸馏水（因氯仿易挥发且有毒）从0.01N的$Na_2S_2O_3$标准溶液滴定至氯仿层退色为止。

4.计算

$$I_2含量 = NNa_2S_2O_3 \times 126.9\nabla^{*}Na_2S_2O_3 \times \frac{1000}{\nabla_{水样}} (mg/L)$$

三、用离子选择电极法检测碘离子

该法在六十年代得到迅速的发展，具有简单、快速和灵敏度较高的优点。

1.仪器设备

（1）可采用DD-2型电极电位仪，P×D-2通用离子计，PHS-2精密酸度计，数字电压表或其它高阻抗的电位计等均可作为测定电位的仪器。

（2）电极。

①指示电极：碘离子选择电极（GSP-76-01或其它型号）。

②参比电极：甘汞电极或带盐桥的甘汞电极。

③盐桥：如用不带盐桥的甘汞电极，可另行拉制一支双

* 126.9——I_2的当量。

液接盐桥，其成分为：1 M KNO_3溶液中含有2%的琼脂，加热溶解后，注入已制成一定形状的玻璃管中，封密两端，待冷却后即能使用。不用时两端应封闭，否则干裂。

（3）电磁搅拌器。

2.试剂

（1）离子强度调节剂：20%的KNO_3溶液。

（2）碘离子标准溶液：称取已烘干的KI 1.6600g，用去离子水或二道蒸馏水溶解，在1L容量瓶中冲稀至刻度，即得PI为2的标准溶液。然后依次将其冲稀10、100、1000……倍后，即为PI3，PI4，PI5……的标准溶液。

3.工作曲线的绘制 按测试的操作过程取不同的PI标准溶液，测定相应的电位值，在半对数标准计算纸上绘制电位值与相应的碘离子浓度（克离子每升）的曲线或在米格纸上绘制电位值与PI值的工作曲线。

4.测试过程 取水样100ml，加入离子强度调节剂10ml，或取50ml水样放入100ml容量瓶中，加入离子强度调节剂5ml，然后用蒸馏水稀释至刻度。上述水样放烧杯中，插入PI电极和盐桥（甘汞电极通过盐桥与测试溶液接触）。如不用盐桥，则直接插入PI电极和甘汞电极在电磁搅拌下，按仪器操作步骤测定溶液的电位值。根据电位值从工作曲线上查出相应的碘离子浓度。

5.注意事项

（1）测定标样和试样的条件。如电极、盐桥和离子强度调节剂的浓度等，应完全一致。

（2）新的指示电极在使用前，应先在$10^{-3}M$KI溶液中活化1—2小时，然后浸泡于蒸馏水中待用。电极长期不用可干贮。

（3）测试溶液中的离子强度调节剂的浓度，一般可控制在0.1—0.4M的KNO_3溶液。

（4）S^{--}含量达到0.01mg/L时，就有明显的影响，必须预先加热处理和氧化破坏之。

（5）碘离子的最低检测量约在0.01mg/L左右。

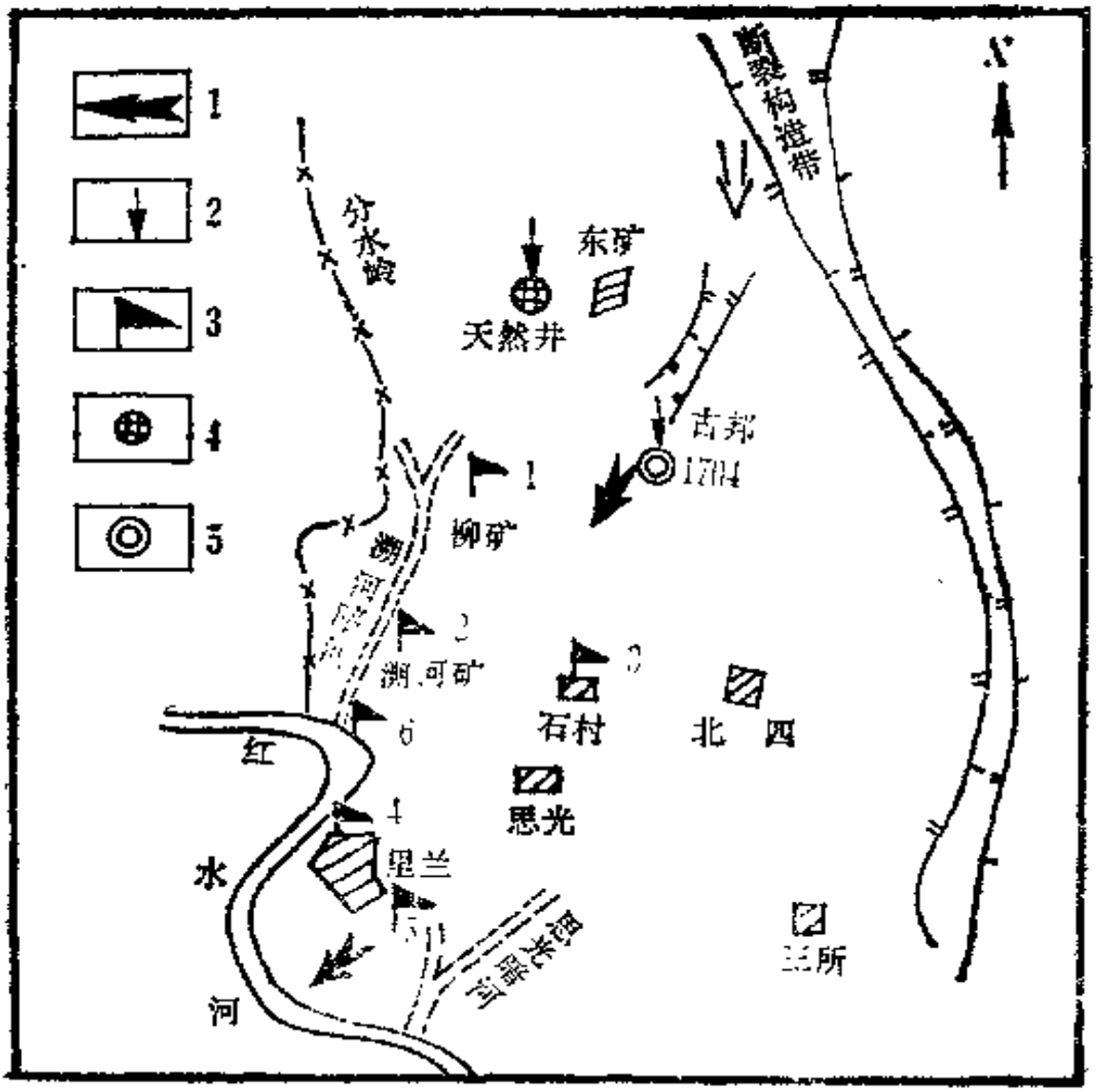
四、实例

【实例1】 广西合山煤矿

用“电极法”作了一次较大的岩溶水连通试验。从1978年11月9日—11月20日，历时9天，在东矿井田内的1704孔投放碘化钾，分别在六处每隔二小时取样一次送检。共采样826个，取样点如图1-14所示：1.柳花岭矿403西供水点；2.溯河矿+30北大巷涌水点；3.石村矿104南上山-156水平底板水点；4.里兰矿-80北大巷的-78水平和8221北副巷-93.8水平二处底板水点；5.水厂暗河供水点；6.溯河暗河出口。

用离子选择电极法检测碘离子，其灵敏度约$5\times10^{-7}MI'$，投示踪剂前地下水的天然背景值小于$1\times10^{-7}MI'$。经51小时后在溯河暗河出口处接收到含碘离子0.03g/t的异常；65小时后又在水厂暗河出口处接收到含碘离子0.09g/t的异常。由试验资料表明，1704孔的煤田地下水与该两处暗河均有水力

联系，按直线流程计算速度，1704孔至湖河为156.86m/h，到水厂为107.69m/h。



1.地下水流向；2.投样点；3.接收点；4.天然井；5.钻孔

（据广西合山煤矿）

图1-14 广西合山煤矿碘离子地下水连通试验布置图

【实例2】 河北峰峰煤矿二矿

矿井涌水量达20t/min，连通水平距离分别为330—2800m，垂深约为200m，地下水含碘的天然背景值<0.015mg/L。投放点选择在隆岭庄断层以南进水口的观-2孔（奥陶系灰岩孔）。投放30kg碘化钾的水溶液，然后注入清水，将水压入含水层。取样点分别为Ⅰ-10，Ⅱ-4孔，井下的小青北巷突水点，小青南巷突水点，大青石门，2682突水点和2707孔，还有在一矿的大$_{13}$、大$_{27}$和W$_{108}$孔等10个取样点。先确定各取样点的天然背景值，用取样点的水清洗水样瓶，每隔2—4小时取样一次，最好每个取样点的水样瓶要固定，若发现有异常的水样，必须将该水样瓶反复冲稀后方能取样。

通过试验，发现碘离子具有明显的异常现象，获得了较好的效果，达到了试验的目的．成果汇总于表1-9。

试验的结果，说明以下几点：

1.从二矿的大青石门，小青北巷，小青南巷，2682的异常反映，表明奥灰含水层与大青含水层之间有密切的水力联系，流经观2孔附近地段的奥陶系灰岩水通过隆岭庄断层，由南向北补给二矿井田。

2.观2孔投放示踪剂后，不仅二矿的各取样点有异常，而且一矿的W$_{108}$，大$_{13}$，大$_{27}$各孔也出现异常，表明一、二矿有一定的水力联系。

3.各取样点的流速差异较大，如W$_{108}$孔附近高达131m/h，而2707孔只有25m/h。

4.在Ⅱ-4孔示踪剂的高峰值达79.25mg/L，说明可能在

表1-9　　河北峰峰二矿碘离子连通试验成果汇总表

取样点	异常值出现情况						从投放试剂初见时刻的持续时间	投放孔至观测取样点平距 m	平均流速 (m/h)
	初见期		高峰期		二次高峰				
	时间	浓度 (mg/l)	时间	浓度 (mg/l)	时间	浓度 (mg/l)			
小青北巷	6月9日7时10分	0.457	6月9日9时	0.600	6月10日9时	0.289	21时40分	2100	96.8
小青南巷	6月9日7时10分	0.640	6月9日9时5分	0.671	6月10日13时	0.113	22时	1950	89.0
2682	6月10日7时	0.073	6月10日11时	0.480	/	/	45时30分	2800	61.5
2707	3月10日6时40分	0.100	6月10日10时50分	0.152	/	/	45时10分	2140	47.5
I-10	6月9日0时30分	0.02	6月9日8时40分	0.457	/	/	15时	375	25.0
I-4	超前6月8日14时30分	<0.198	6月9日13时10分	79.25	/	/	>5时	330	<66.0
大青石门	6月9日6时30分	0.149	6月9日10时45分	0.392	6月10日12时50分	0.170	21时20分	2000	94.0
大$_{27}$ 一矿	6月8日23时	0.018	6月9日7时	1.905	6月10日13时	0.244	13时30分	1360	102.0
大$_{12}$ 一矿	6月9日7时	0.082	6月9日13时	0.348	6月10日10时	0.457	21时30分	630	29.3
W$_{168}$ 一矿	6月8日15时	0.031	6月9日7时	0.345	6月10日10时	0.092	5时30分	720	131.0

（据西安煤炭研究所）

该孔附近存在集中的过水通道。因此，在帷幕注浆过程中要引起重视。

参 考 文 献

[1] 煤炭部地质勘探研究所水文地质室水化组，“放射性和离子示踪剂在岩溶水研究中的应用”，《中国地质学会第二届岩溶学术会议论文选集》，科学出版社，1982年。

[2] 刘明智、余仲安等，“广西合山煤矿用碘化钾示踪作岩溶地下水连通试验”，《岩溶科技动态》，1979年1期。

第四节 铵离子（NH_4^+）示踪

绝大部分的地下水含铵离子甚微，或只有痕迹显示，或基本上测试不出；只有少数的地下水因被污染，由于动植物起源的各种含有蛋白质的复杂有机物，在细菌和酵素的参与下，发生生物化学作用，使蛋白质分解，产生铵离子。所以，铵离子也是评价饮用水污染程度的标志之一，特别是靠近工矿区及城市近郊的地下水。

一、常用铵盐示踪剂的理化性质

铵盐溶于水后，电离成铵离子和其它相应的阴离子。在地下水中能以铵离子形式存在的盐类，一般可以采用NH_4Cl、NH_4NO_3、NH_4HCO_3。考虑到水中有钙离子，而不宜采用

$(NH_4)_2SO_4$，以免引起硫酸盐的沉淀和吸附。为了控制地下水中硝酸根的含量，则用NH_4Cl和NH_4HCO_3较为理想。

氯化铵(NH_4Cl)为白色晶体，比重1.53(17℃)，在35℃升华，易潮解，溶于水和甘油，微溶于乙醇，在水中的溶解度和水溶液比重见表1-10。

表1-10 氯化铵(NH_4Cl)的溶解度及水溶液比重表

温度℃	溶解度%	水溶液浓度%	比　重
0	23.0	10	1.0286
10	25.0	12	1.0344
20	27.1	14	1.0401
30	29.3	16	1.0457
40	31.4	18	1.0512
50	33.5	20	1.0567
60	35.6	22	1.0621
70	37.6	24	1.0614
80	39.6	26	1.0726
90	41.6		
100	43.6		

碳酸氢铵(NH_4HCO_3)又称酸式碳酸铵或重碳酸铵，为白色单斜或斜方晶体，比重1.573，在35℃以上分解成氨，二氧化碳和水，分解速度取决于它所含的水分和环境的温度，它在水中的溶解度见表1-11。

表1-11　碳酸氢铵(NH_4HCO_3)在不同温度水中的溶解度

温度℃	0	10	20	30	40	60
溶解度%	10.9	13.7	17.5	21.3	24.2	30

二、化学分析检测

1.检测原理　铵离子的测定通常采用比色法或蒸馏法，考虑试验常在野外进行，故采用比色法。其原理是根据铵离子与奈氏试剂（又名碱性碘化汞钾试剂，即 K_2HgI_4+KOH 的混合液），作用生成淡黄色到褐色的碘化汞铵和氧化汞络合物[$CHg_2O\cdot NH_2)I$]的胶体物质。

$$2K_2HgI_4+NH_4^++4KOH$$
$$=[Hg_2O\cdot NH_2]I\downarrow+8K^++3H_2O+7I^-$$

胶体物质[$Hg_2O\cdot NH_2$]I↓的颜色深浅决定于NH_4^+的含量，如果NH_4^+的含量很高时，则产生[$Hg_2O\cdot NH_2$]I的褐色沉淀。

测定NH_4^+时，必须保持高度的谨慎，以免氨从外面进入溶液中，因为实验室的空气中常常存在着痕迹量的NH_4^+。

2.试剂

（1）无氨蒸馏水：于每升蒸馏水中加入2ml浓硫酸，在玻璃蒸馏器中重新蒸馏；或在每升蒸馏水中加25ml5%氢氧化钠溶液，并煮沸1小时。使用前，应检查是否有铵离子存在；

（2）奈氏试剂(即碱性碘化汞钾试剂，K_2HgI_4与KOH的混合液)：溶解50g碘化钾于50ml无氨蒸馏水中。另将35g氯化汞溶于150ml煮沸过的无氨蒸馏水中。将热的氯化汞溶液在不断搅拌下徐徐注入碘化钾溶液中，直至生成的红色沉淀不再溶解时为止。用玻璃丝过滤，在滤液中加入300ml 50%的氢氧化钾溶液及5ml氯化汞溶液，再用无氨蒸馏水稀释至1L，溶液保存于棕色瓶中，并塞紧瓶塞。如再有沉淀产生，可待沉淀沉降后，取上层清液备用。在配制试液时，室内空气中不应含有氨。

上述试剂也可按以下方法配制：将10g碘化汞在研钵中与3—4 ml无氨蒸馏水一起研磨，向此稠液中加入5g碘化钾，搅拌均匀，加入100ml 20%的氢氧化钠溶液，搅匀后放置澄清，溶液保存于棕色瓶中；

（3）酒石酸钾钠溶液：取50g酒石酸钾钠加热溶解于无氨蒸馏水中，冲至100ml后，向溶液中加入5ml奈氏试剂，混匀后，于玻璃瓶中静置3昼夜，使之澄清。

（4）氯化铵标准溶液：称取在90℃干燥过的氯化铵1.4827g，溶于无氨蒸馏水中，在1L容量瓶内冲至刻度。将此溶液10ml在500ml容量瓶内稀释至刻度，即得每ml含有0.01mg铵离子的标准溶液。标准溶液应在使用时稀释之。

3.标准系列的配制 在15支比色管中，分别注入每毫升含有0.01mg铵离子的标准溶液0.00、0.10、0.30、0.50、0.70、1.00、1.40、1.70、2.00、2.50、3.00、3.50、4.00、5.00、6.00ml，加无氨蒸馏水至与测定水样相同的体积，然

后按下述分析。

4.检测步骤 在测定前应预测铵离子的大致含量。为此，取10ml水样于试管中，加入0.2—0.3ml酒石酸钾钠溶液及0.2ml奈氏试剂，10分钟后（水中铵离子含量低于0.2mg/L时，则需经10—15分钟），根据溶液显色的速度和颜色深度，按表1-12估计铵离子的大致含量。

表1-12

铵离子含量(mg/L)	侧面观察	自上而下观察
小于0.05	无色	无色
小于0.1	无色	极微弱的黄色
小于0.25	极微弱的黄色	微弱的黄色
小于0.5	微弱的黄色	浅黄色
小于2.5	淡黄色	黄色
小于5.0	黄色	深褐黄色
小于10.0	浑浊的深黄色	浑浊的黄褐色

为了精确测定铵离子含量，取50ml水样注入比管色中，加入1 ml酒石酸钾钠溶液及1 ml奈氏试剂。每加一种试剂后均应充分摇匀，经10分钟后与标准系列进行比较。或用波长为450—500nm的蓝色滤光片用光电比色计测量其光密度。

三、用离子选择电极法检测铵离子

由气敏氨电极测定，内装有一平板状pH玻璃电极作指

示电极，银-氯化银电极作参比电极，将此电极对，置于盛有0.1M氯化钠和0.01M氯化铵的内充液的塑料套管中。管底用聚偏氟乙烯微孔透气膜与试液隔开，组成氨气敏电极。当测定样品中的氨时，借加入强碱使铵盐转化为溶解的氨，由扩散作用通过透气膜，使内充液的氯化铵电解质液层中的平衡反应移动，而由玻璃电极测得其pH值的变化，从而间接地测得氨的浓度。

1.仪器设备

（1）测定电位的仪器：DD-2型电极电位仪或其他电位仪；

（2）气敏氨电极；

（3）电磁搅拌器。

2.试剂

（1）电极内充液：0.01M NH_4Cl + 0.1MNaCl；

（2）10MNaOH溶液；

（3）络合剂：0.5MEDTA + 1 MNaOH；

（4）铵离子标准溶液：准确称取烘干的NH_4Cl 0.5350g，用无氨蒸馏水溶解后，在1000ml容量瓶中稀释至刻度。此液即为$PNH_4$2，然后依次冲稀10、100、1000……倍，即为$PNH_4$3、$PNH_4$4、$PNH_4$5……的标准液。

3.工作曲线的绘制 按测试的操作过程，取不同的标准溶液，测定相应的电位值。在单对数标准计算纸上绘制电位值与相应的铵离子浓度（克离子/L）的曲线或在米格纸上绘制电位值与PNH_4值的工作曲线。

4.测试过程 在测定试样前，首先将电位仪按其操作条件调试待用，然后取样100ml，放入150ml烧杯中；将已洗净的电极，插入试样内，开动搅拌器搅拌。先加0.5MEDTA + 1MNaOH络合剂1ml，再加10MNaOH2ml，在动态条件下，测定溶液的电位值。根据测定的电位值，从工作曲线上查得相应的铵离子的浓度。

5.注意事项

（1）气敏氨电极应浸泡保存在0.1MKCl溶液中，使用时用无氨水在动态条件下清洗至电位值稳定。在测试高含量铵离子以后，需将电极清洗至接近背景值的电位值后，才能继续测试其他样品。

（2）气敏氨电极为有机的薄膜电极，新电极在使用前应清洗和更换电极的内充液。电极经长期使用后需更换薄膜和内充液。

（3）电极的透气膜与pH玻璃膜之间接触的压力必须调整适当，以保证形成极薄的液膜。如接触过于松弛，液膜太厚，电极响应时间延长且迟滞效应增大；压力过大，则液接触电位剧增，电位不稳定，且透气膜可能破裂。

（4）铵离子的最低检测量大于0.018mg/L。

四、实例

用铵离子作地下水的示踪剂，已经在不少煤矿做过试验。如在湖南、河北、山东的矿区均收到良好的效果。现以山东肥城大封煤矿为例，介绍如下：

1977年3月27日上午10时，在距井下出水点60多米的地表A_8钻孔中投入37.5kg的NH_4Cl水溶液．在出水点取样检定。经7小时15分钟，在出水点发现明显异常，流量为603 m^3/h，铵离子浓度达0.8mg/L，持续6小时。试验表明该出水点与A_8孔所揭露的五层灰岩含水层之间有明显的水力联系，并由此计算出地下水的流速。上述的情况还说明，投放的用量已经足够并已有富余。对一般地下水来说，如铵的背景值只有痕迹或甚至没有，经试验出现0.1mg/L的异常值，就能说明有足够的水力联系（图1-15）。

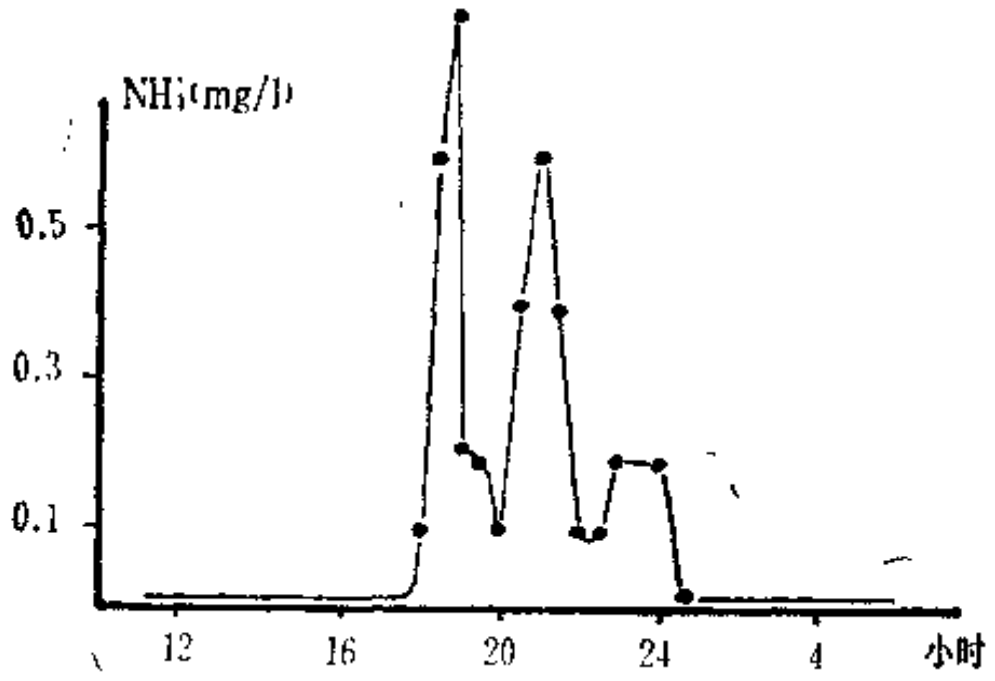


图1-15　井下出水点NH_4^+浓度曲线
（据西安煤炭研究所）

五、对铵离子示踪剂的评价

它的优点是便宜易购，除硝酸盐外基本上没有毒性，并

具有较高的灵敏度，测试方法简单，容易掌握。

它的缺点是易被水生植物吸收，因此回收率较低。遇混浊的水质也易被吸附，在目视检测法中，如水样不经过处理，就会干扰比色。为了克服缺点，在投放时可以适当增加用量；在检测方法上改用离子选择电极法。这样，铵离子就会成为一种较理想的示踪剂。

为了证实水生植物对铵盐的吸收情况，特在该矿区选择了一条地表河做模拟试验。该河最宽处20 m，最深 2 m多，水流速每分钟数米至数十米，每昼夜流量达九千多吨，河底长满了水草。在该河投放25kg NH_4HCO_3后，于下游3100 m处取样检测，铵离子从背景值的痕迹量上升到0.1mg/L以上的异常，异常时间长达 5 小时之久。这次试验表明：水生植物对氮肥虽然要吸收，但对它的吸收量和吸收速度并不是不可克服的；另一方面也表明，在这样密满的水生植物繁殖的环境中，水量每昼夜将近万吨，25kg NH_4HCO_3在三千多米的示踪过程中，也可取得较为理想的效果，今后的试验可与此类比。

参 考 文 献

[1] 煤炭部地质勘探研究所水文地质室水化组，“放射性和离子示踪剂在岩溶水研究中的应用”，《中国地质学会第二届岩溶学术会议论文选集》，科学出版社1982年版。

[2] 地质科学院水文地质工程地质研究所，《天然水分

析方法》，地质出版社，1973年版。

第五节　乙醇（C_2H_5OH）示踪

乙醇具有化学性质较稳定、易溶于水、经济、无毒性、不会造成试验区环境污染等优点，是一种较好的示踪剂。

乙醇作为示踪剂，在我国虽是初步试验，但已获得成功。曾在山东枣庄、河北峰峰、邯郸王风、广西合山等煤矿做过试验，并取得较好的效果。对探索地下水的流速流向、径流补给、含水层之间的水力联系、矿井突水水源、断层导水性质、帷幕注浆截流效果检验等方面的实际应用问题，均起了明显的指示或示踪作用。

一、检测方法

乙醇示踪，关键在于如何解决水中微量乙醇的分离检测问题。试验中采用氢焰离子色谱法解决了对微量乙醇的检测问题。其方法是使用SP-2305E型气相色谱仪，用氢焰离子化检测器检测。所选择的色谱柱，长为1.2m，内径为4mm的U形不锈钢管。固定液为PEG1000，载体为上试101白色担体，削尾剂为硬脂酸。采用微量注射器进样，每次直接注入待测水样1—2 μl。该法乙醇检出限接近ppb级，灵敏度极高。

乙醇投入地下水中，极易溶解，形成均一状态的真溶液，随同地下水迅速运移和扩散。对示踪水样可不经任何处

理，直接使用SP-2305E型气相色谱仪，采用氢焰离子化色谱分离分析技术，用氢焰离子化检测器检测。

二、实例

在广西合山岩溶地下河发育地区，用乙醇进行长距离的示踪，最远距离长10km，历时83个小时，乙醇用量30kg，共采集水样238个。

1.试验目的

（1）研究合山煤矿井田北部补给源与井下涌水之间的联系。

（2）判断地下河与井下涌水以及各地下河间的径流联系。

（3）为合山煤矿江浆截流工程设计提供有关资料。

2.投放点与观测点的布置 据试验目的和试验现场的水文地质特征，试剂投放点和观测点布置如图1-16所示。

投放点选择在溯河地下河上游的老合山堂村溶洞，是一个理想的天然溶洞投放点，深达50余米，直接与地下河相通，流量5—6m^3/s。

井下观测点如下：

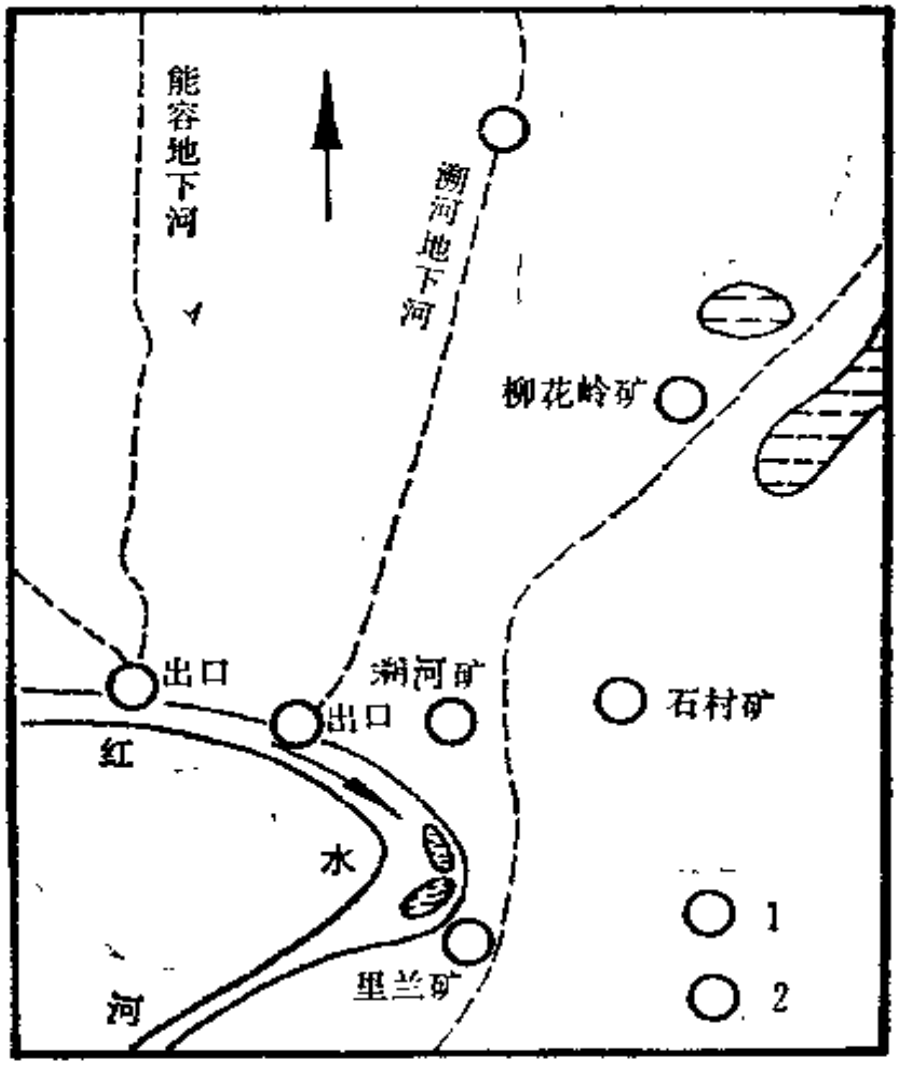
柳矿：柳花岭矿403西供水点；

溯河：溯河矿+30北大巷出水点；

石村：石村矿104南上山底板涌水片；

里甲：里兰矿-80北大巷-78m出水点；

里乙：里兰矿-80北大巷8211北-94m出水点。



1.试剂投放点 2.观测点(据梁仲华等)

图1-16 广西合山乙醇示踪布置图

地面观测点如下：

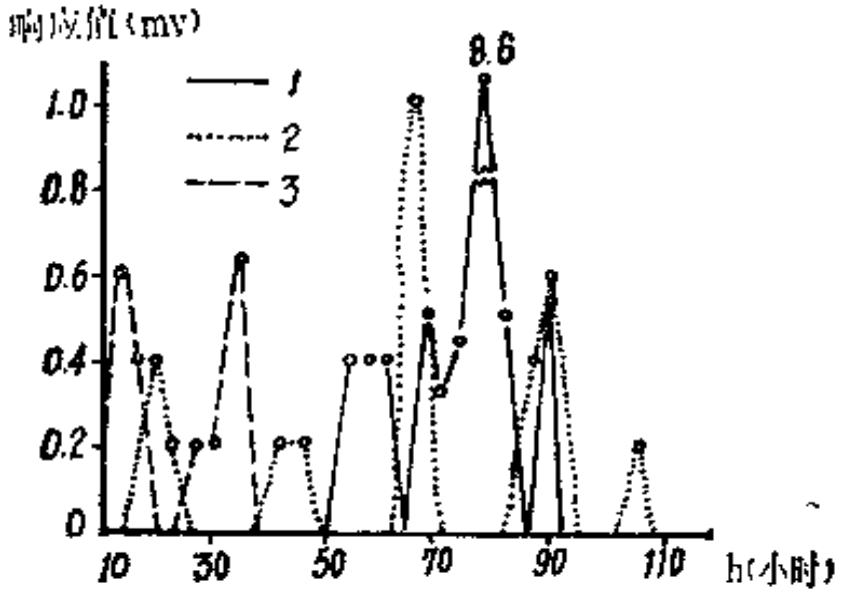
供水：溯河暗河出水口（水厂）；

地下河：能容地下河出水口。

投放点到最远的里兰矿观测点的水平距离长达10000m。

3.结果 试验中，里兰矿北大巷-78水平出水点，溯河

地下河出口及能容地下河出口处均捕集到乙醇，其乙醇示踪响应曲线见图1-17。这说明溯河地下河与能容地下河之间，以及溯河地下河与里兰矿之间有明显的水力联系。



1.里兰矿北大巷-78水平出水点　2.溯河地下河出口　3.能容地下河出口

（据梁仲华等）

图1-17　广西合山煤矿乙醇示踪响应曲线

在柳花岭矿、石村矿、溯河矿均未捕集到乙醇，说明它们与溯河地下河无水力联系。

三、乙醇和碘离子(I^-)双示踪试验

该试验曾在河北峰峰四矿进行，乙醇和碘化钾用量各20 kg，采集水样72个。

1.试验目的

（1）查清四矿井田NE向一组控制性断层导水性，并

确定奥陶系灰岩含水层与大青灰岩含水层之间的水力联系，为井下采取防水措施提供有关资料；

（2）判断在大量碘离子存在下乙醇的示踪效果，为多示踪试验创造条件。

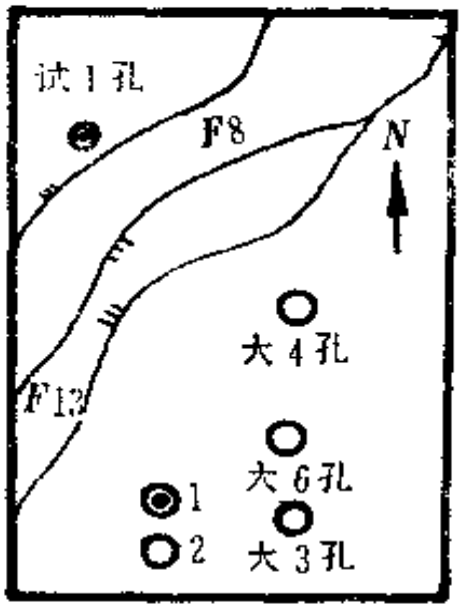
2.投放点与观测点的布置 试验区地处地下水强径流带，试验布置如图1-18所示。

投放点试1孔：孔深365.6m，进入奥陶系灰岩含水层78m，处于-73.6m水平。

观测点均布置在井下-24水平，情况如下：

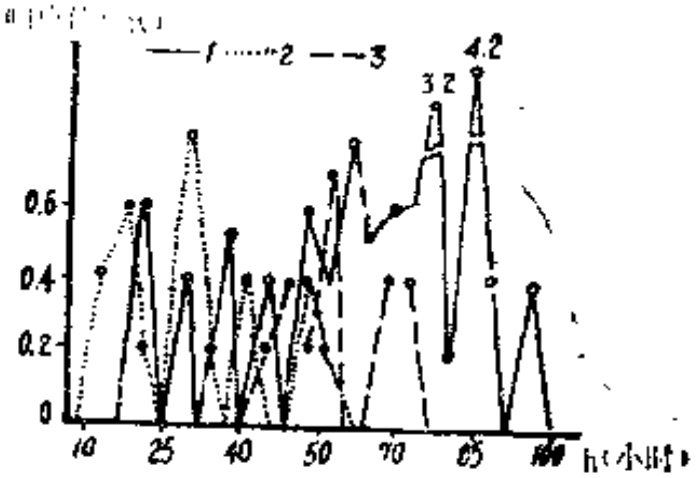
大$_5$孔：孔深64.5m，穿透大青灰岩，大青灰岩厚4.7m

大$_4$孔：深38.8m，进入大青灰岩。



1.试剂投放点 2.观测孔
（据梁仲华等）

图1-18峰峰四矿乙醇示踪布置图



1.大$_4$孔 2.大$_5$孔 3.大$_6$孔
（据梁仲华等）

图1-19峰峰四矿乙醇示踪响应曲线

大$_6$孔：深42.5m，进入大青灰岩1.3m。

投放点至观测点大$_1$孔、大$_4$孔、大$_6$孔的水平距离分别为1120m、710m、1000m。

3.结果 示踪结果见图1-19，图中示出试验所经历的时间中各观测点均捕集到乙醇，说明北东向的F_8和F_{13}断层为导水断层，试验还表明水样有大量的碘离子存在时，并不影响和干扰对乙醇的分离检测。

四、乙醇和铵离子（NH_4^+）双示踪试验

该试验是在邯郸矿务局王凤矿进行的，投放点与观测点的距离分别为376m、420m、390m，试验持续了138个小时，采集水样171个，乙醇用量17kg，碳酸铵用量150kg。

试验目的是查明矿区断层的导水性和主要导水部位，以及了解有大量铵离子存在的情况下，乙醇示踪的效果。

通过试验，观测点捕集到大量的乙醇和铵离子，说明矿区断层是一导水断层，并计算出地下水的流速为5.95m/h，解决了长期争论不休的关于矿区断层是导水还是隔水的问题。试验还证明了大量的铵离子存在对乙醇的分离检测没有产生明显的影响。（乙醇示踪布置图及响应曲线图从略）

参 考 文 献

[1] 梁仲华，王振泰，“乙醇示踪剂在岩溶水研究中的应用”，《中国岩溶》，1983年第二卷第二期。

第二章　染料示踪法

染料示踪是我国普遍采用的一种地下水示踪方法。它具染色力强、浓度持续时间长、直观、检测精度高、示踪浓度用目测或仪器检测均可等优点。常采用的示踪剂有食用合成染料和荧光素（常用荧光黄和荧光红）。

第一节　食用合成染料示踪

最近几年，我们首先在贵州省选择了食用合成染料作示踪剂。它易溶、染色性强、不污染环境、效果好，是一种有前途、可大量推广的示踪剂。

食用合成染料亦称食用色素，大致可分为两类：一类为天然色素（果红、叶绿素、胭脂红、番红等）；另一类为合成色素。合成色素是将合成染料经过精制而成。这种染料主要用于糕点、饮料、糖果、化妆品以及有关药品的人工着色，用于地下水连通试验可说是一种新的应用途径。

一、食用合成染料的性质

食用合成染料对生物必须是无毒或毒性极微的；不但如此，染料伴随食品进入生物体内，在生理化学过程中，也必须绝对不能生成任何毒性产物，否则对人体健康将产生不良

影响。因此，合成染料为数虽多，但能符合这一特殊条件者极为有限。目前，我国规定可供食用的合成染料有苋菜红、胭脂红、柠檬黄、靛蓝等几种。

对食用合成染料的另一要求是，它必须易溶解（水溶、醇溶、油溶），其澄清溶液应经久置而不会退色或转为浑浊。故食用合成染料比任何荧光染料的溶解性能都好，不需要任何溶解剂，就能迅速溶于水中。我们的标准色阶，已配制数年之久，均未变色或浑浊。

食用合成染料无营养价值，有的还含极微量的毒性，对砷、铅等含量有严格控制。每批产品必须具有卫生防疫站的合格鉴定书。产品的主要质量标准见表2-1。

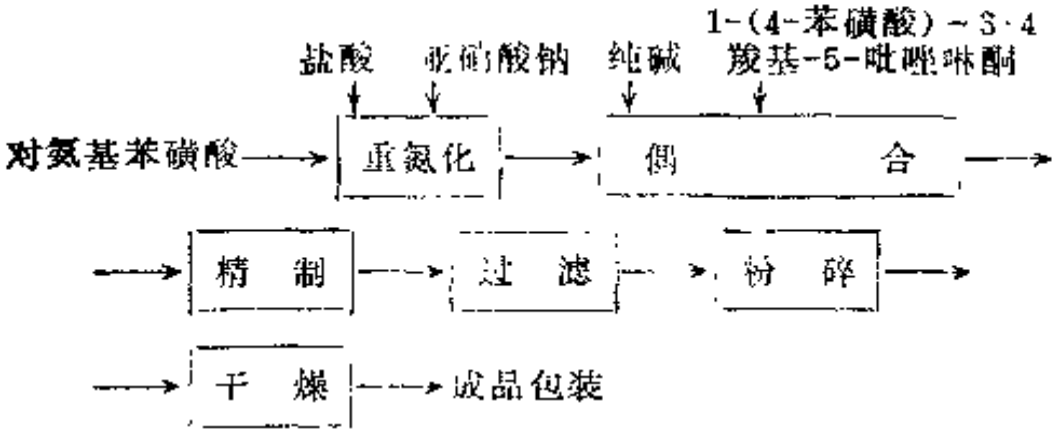
二、食用合成染料的主要种类

1.食用色素柠檬黄　别名：食用柠檬黄（$C_{16}H_9N_4O_9S_2Na_3$）

（1）性状：黄色粉末，溶于水呈黄色，微溶于酒精，不溶于其他有机溶剂中。柠檬黄遇浓硫酸呈黄色；遇浓硝酸也呈黄色；它的水溶液盐酸色泽不变；加浓烧碱色泽呈红光黄。化学结构属偶氮型酸性染料。

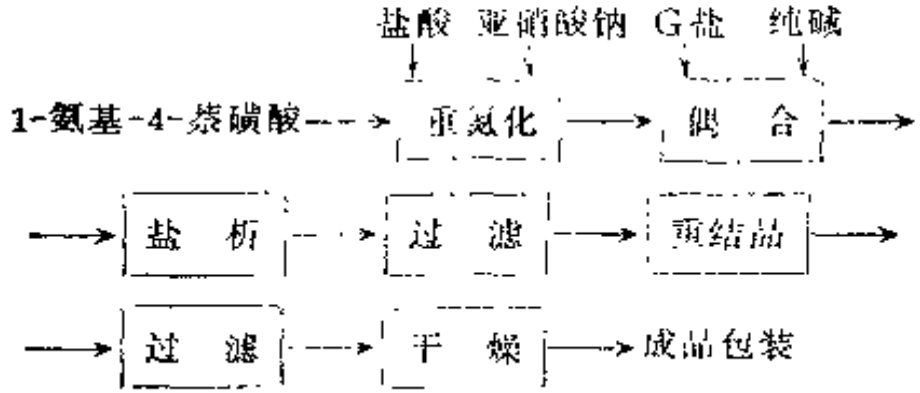
（2）来源：1分子对氨基苯磺酸重氮化合物与1分子1-（4-苯磺酸）-3-羧基-5-吡唑啉酮偶合，经精制而得（流程示意图见下页）。

2.食用色素胭脂红　别名：食用胭脂红（$C_{20}H_{11}N_2O_{10}S_3Na_3$）



（1）性状：大红粉末，溶于水中呈红色，微溶于酒精，不溶于其他有机溶剂。胭脂红遇浓硫酸呈紫色，稀释后呈红光橘黄色；遇浓硝酸呈黄色溶液；它的水溶液遇浓盐酸呈红色，加浓烧碱溶液色泽较棕。化学结构属偶氮型酸性染料。

（2）来源：1分子1-氨基-4-萘磺酸重氮化合物与1分子G盐（乙萘酚-6，8-二磺酸钠）在碱性介质中偶合，经精制而得。



3.食用色素苋菜红　别名：食用苋菜红（$C_{20}H_{11}N_2O_{10}S_3Na_3$）

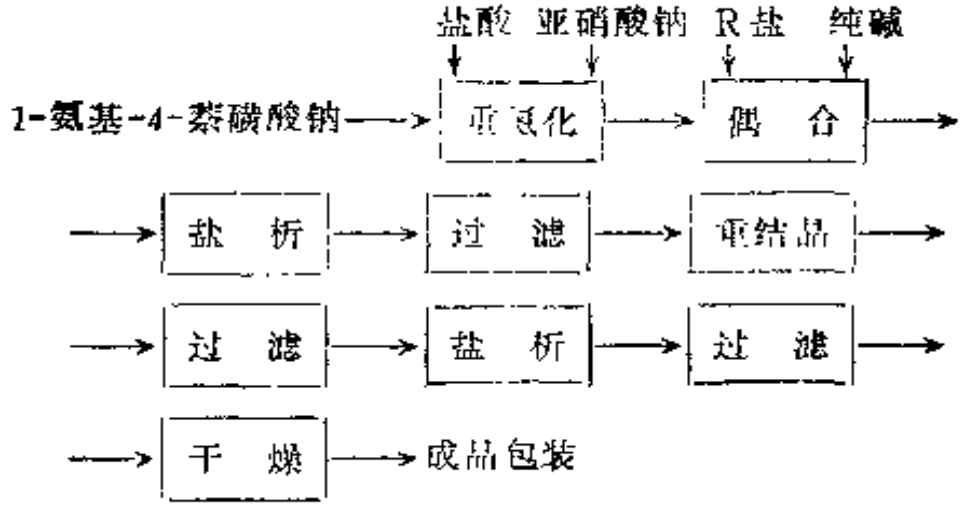
（1）性状：紫红色粉末，能溶于水呈品红色，也可溶于30%酒精、甘油、稀糖浆中；微溶于纯酒精，不溶于其他

表2-1　　食用合成染料的主要质量指标

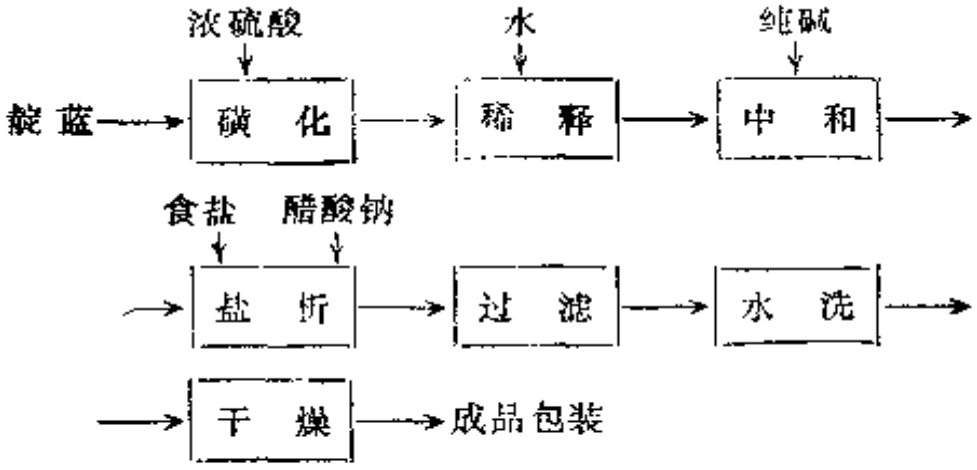
项　　目	柠檬黄 $C_{16}H_9N_4O_9S_2Na_3$		胭脂红 $C_{20}H_{11}N_2O_{10}S_3Na_3$		苋菜红 $C_{20}H_{11}N_2O_{10}S_3Na_3$		靛蓝 $C_{16}H_8N_2O_8S_2Na_2$	
	药　用	食　用	药　用	食　用	药　用	食　用	药　用	食　用
含　量　%	60	16 ± 1	50	29 ± 2	40	35 ± 2	50	30 ± 1
水分含量%≤	5	5	5	5	5	5	5	5
水中不溶物%≤	0.3	0.5	0.3	0.5	0.3	0.5	0.3	0.5
乙醚萃取物%≤	0.3	0.5	0.3	0.5	0.3	0.5	0.3	0.5
砷盐(AS_2O_3)%≤	0.00014	0.00014	0.00014	0.00014	0.00014	0.00014	0.00014	0.00014
铅　盐(Pb)%≤	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
铜(Cu)%≤	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
色光、强度	与标准近似	同　左	同　左	同　左	同　左	同　左	同　左	同　左
动物试验(小白鼠)	无中毒现象	同　左	同　左	同　左	同　左	同　左	同　左	同　左

有机溶剂。遇浓硫酸呈青莲色，稀释后呈粉红色；遇浓硝酸呈亮红色，遇盐酸呈棕色溶液，有黑色沉淀。水溶液遇浓盐酸呈品红色，遇浓烧碱液呈红棕色。化学结构式属偶氮型酸性染料。

（2）来源：1分子氨基-4-萘磺酸钠重氮化合物与R盐（乙萘酚-3，6-二磺酸钠）在碱性介质中偶合，再经精制而得。



4.食用色素靛蓝　别名：食用靛蓝（$C_{16}H_8N_2O_8S_2Na_2$）。



（1）性状：蓝色粉末，水溶后呈深蓝色溶液，也溶于30%酒精、甘油、稀糖浆液中，不溶于纯酒精。遇浓硫酸呈

探蓝紫色，稀释后呈蓝色。它的水溶液加烧碱呈绿至黄绿色，系靛酸性染料。

（2）来源：靛蓝经磺化，再精制而得（流程示意图见前页）。

三、食用合成染料的使用方法

原来食用合成染料是用于一些液态食品的搅拌作色和固态食品的涂刷作色。

用于地下水连通试验的使用方法是：试验前先配制标准色阶，采用目测比色分析法。我们配制的胭脂红最低目测浓度为五百万分之一，色阶可由五百万分之一至万分之一，具体级别浓度可酌情考虑。投放时应先将食用合成染料置于容器中，最好用温水加速溶解，搅拌均匀。投放后，在接收点取样，进行比色分析并作时间与浓度变化过程线，分析其连通情况。

四、几个试验实例

1.在水文地质区域测量中，贵州省江口县洪平乡白水洞地下河，长12km，投放点距接收点 5 km，流量400L/s，投食用合成染料95kg,60个小时后发现连通。地下河的平均流速为82.7m/h。

2.贵州省德江县潮水河地下河，长 8 km，投食用合成染料40kg，投放点流量为12L/s，接收点流量300L/s，经12天试验成功。地下河的平均流速为28m/h。据分析，其间有

许多迂回的岔道和水潭，才使地下河的流速这样缓慢。

3.在进行贵州省德江县红坳向斜桶井段的岩溶水开发治理的研究时，在老虎溪垭口至何坝的岩溶管道水中，投放食用胭脂红30kg，投放点流量10L/s，接收点流量13L/s，间距4 km，经48小时后，接收点水样浓度为五百万分之一，以后的浓度值没有升高。试验仍可认为成功。地下水的流速为83m/h。

4.在追踪贵州省仁怀县东门河岩溶病害水库的渗漏通道时，在长为2.7km，水力坡度为36.3‰，枯季流量为70L/s的河底地下河中，投放食用苋菜红20kg，经21个小时，收到峰值浓度为三十二万分之一。地下河的流速为129m/s。

参 考 文 献

[1]商业部五金交电化工局，《化工商品知识手册》。

[2]梅正星、李省芬、陈林桂，“贵州仁怀县东门河水库地下水连通试验”，《贵州工学院学报》，1983年第二期。

第二节 荧光染料示踪

荧光素*是一种常用的荧光染料示踪剂，属能产生明显荧光的有机合成染料。在紫外光或蓝紫光的照射下，吸收激发光的光量子而被激活。同时，被激活的荧光素分子又能即刻

*我国目前称的荧光素多指荧光黄和荧光红；国外多指荧光染料整体。

放出较激发光波长长的可见光，这就是荧光。

荧光染料溶水稀释后能发出一种耀眼的荧光物质。在自然界中，发出荧光的动物和物质还很多，夜间飞行的萤火虫和一些矿石都能发出荧光。例如，荧光红的荧光光谱发射波长为450—603nm，单峰540nm；激发光谱激发波长为330—592nm，单峰510nm**。

荧光染料是最重要的示踪剂之一。它具注入量小，检测灵敏度高，可用荧光光谱仪快速测定，不会明显地改变地下水的比重，广泛地用于水文学中。例如，岩溶地下水水文地质单元的圈定，水工建筑物的渗漏评价，钻孔或井孔间的水力联系。也通常用作稀释量测定，特别是在水流测量困难的地方，如冰盖下或陡峭的基岩河道中，以及海湾环境中的漂散试验，甚至土壤水的示踪，植物和动物体内水的运动示踪。在工程方面应用也很重要，如对氯接触室内的循环研究和污水沟内渗漏量的测定。

一、国外常用的荧光示踪剂

早在十九世纪末，国外就开始使用荧光染料。由于这种染料在日光下稳定性极差，因此在本世纪六十年代初期，美国和日本的科技人员在地表水示踪工作中，对荧光染料进行了评定，他们采用了同类荧光染料罗丹明B(rhodamine B)，而罗丹明B很容易被泥沙吸附。其后引进磺基罗丹明B(Sulpho rhodamine B)，虽然这种染料有抗吸附作用，但它比较贵，

**由中科院生物物理所测定。

表2-2　　国外常用的荧光示踪剂及性能

示踪剂名称	可溶性	在地下水中的滞留损失	检测灵敏度 (mg/m^3)	对测定的影响		干扰测定的其他荧光剂
				温度	pH	
钠荧光素 Uranine	很好	很少	0.01—0.002	小	大	四溴荧光素：大
四溴荧光素 Eosine	很好	很少	0.2 —0.05	小	中等	钠荧光素：大 ARG：很大
胺基罗丹明G Amidorhodamine G (ARG)	差	中等	0.02—0.005	极小	小	四溴荧光素：很大 ARB、RFB、RWT：大
胺基罗丹明B AmidorhodamineB (ARB)	差	中等	0.2 —0.05	极小	小	互相排斥 四溴荧光素：中等 ARG：大
罗丹明FB Rhodamine FB (RFB)	好	大	0.05—0.001	大	小	
罗丹明WT Rhodamine WT (RWT)	好	中等	0.05—0.001	大	小	
发光剂CBS—X Tinopal CBS—X	差	中等到大	0.1 —0.01	/	/	没有

因此后来被较廉价的罗丹明WT(rhodamine WT)所代替。这对示踪工作起了很大的促进作用。

目前国外常用的荧光示踪剂及性能见表2-2。

大多数试验结果表明，在这些荧光染料中，钠荧光素是一种最灵敏和最通用的示踪剂。但在使用荧光素时，应注意它在光化学作用（紫外线及日光的短波部分）以及氧化物（臭氧、氯）的作用下会变质，在污浊的样品中可能因生物作用而损失。

二、国外荧光示踪剂的检测方法

溶液中荧光染料浓度的测定是使用荧光分光光度计。由于这种仪器价格昂贵、结构复杂、易损，而大多数水示踪工作采用滤色荧光计。常采用的有Turner Ⅲ filter fluorometer或Aminco Bowman荧光比色计来进行。转动式的Turner Ⅲ型荧光计，可自动连续检测记录荧光素的浓度。这类仪器价格中等，使用简便，而且在野外用一个轻便电动机就足以带动，其灵敏度可与荧光分光光度计相比。

滤色荧光计中，激发能是一个可换光源，一般由涂有一些荧光物质的低压汞灯供给。光进入样品舱之前，先通过第一滤色片，在样品舱里它被染料样品吸收而发射出较长波长的荧光。这种发射光经过第二滤色片时，对经过第一滤色片的光不传导。它一般与第一光路成90°。经过第二滤色片的光量可在光电倍增管上测量出来，并与参考光程比较而产生读数。灵敏度可由改变激发能量或用中等密度滤光镜改变滤

光镜的透射率来确定。关于荧光计操作和构造的进一步细节，在威尔逊(Wilson,1968)、尤登富礼德(Udenfriend,1962)及荧光计制造者的文献中都已作了介绍。

近期，检测方法有了新的进展。可用荧光光谱仪直接对水样进行荧光光谱的测定，来检测水样中的荧光素含量。常使用的荧光光谱仪有Porkin-Elmer 204型（英国制造）。

H. Behrens提出了一种新的荧光分析方法，将激发光波长与发射光波长之差保持为25nm的固定值进行同步扫描。激发光波长的扫描范围为455—605nm，发射光波长的扫描范围为480—630nm。用这样的方法，可得到最好的光谱分辨率，同时能减少瑞雷散射和勒曼散射的干扰。可达到的测量精度见表2-2。

用H·Behrens的方法测定不同的两种染料混合溶液的光谱曲线（图2-1)。从曲线得知，两种染料在同一样品中出现时，将引起不同程度的干扰。如钠荧光素A和罗丹明FB的相互干扰较小，在光谱曲线上可清楚地分开；而钠荧光素与四溴荧光素的相互干扰则较大，在光谱曲线上不易分开。只有发光剂（Tinopal CBS-X）不会与任何其他染料相干扰，因它的荧光最大值在紫外波段。

另外的方法是用活性炭泡到水中吸附萃取的办法来代替取水样，因活性炭对荧光染料有富集作用。活性炭萃取物与同一水样的钠荧光素浓度测定结果的对比可见图2-2。目前采取该法只能得出定性的结果，至多能提供半定量的数据。在连续取样有困难的地方，可用该法来代替取水样，对在水

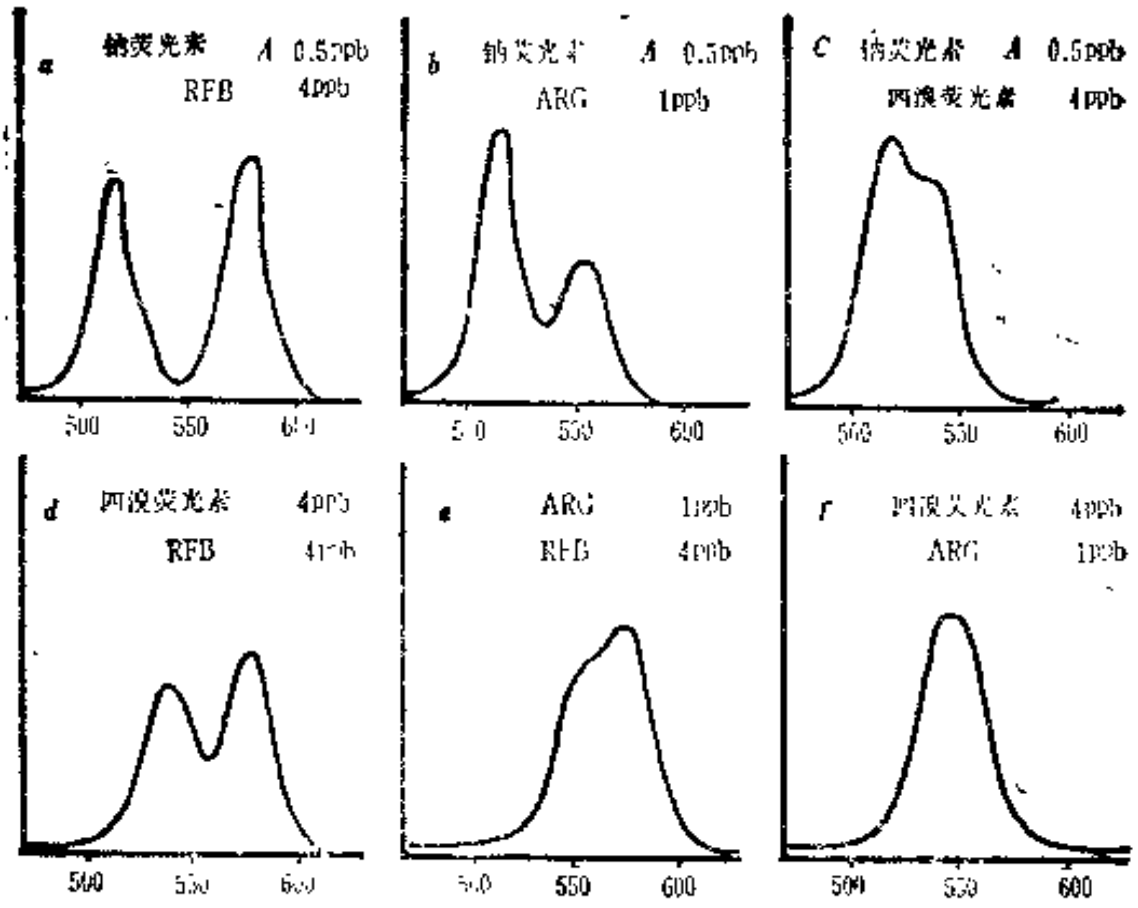


图2-1 不同荧光染料的混合水溶液荧光光谱使激发光与发射光的波长保持衡差25nm的情况下扫描测定

（ppb:毫克每立方米，nm:毫微米）。

中浸泡了几个小时甚至几天的活性炭萃取物的分析，则可判明水中是否曾经有带染料的水流通过。

有一种英国生产的牌号为Photine的发光剂，又名荧光增白剂，是一种能吸收紫外光谱而发出荧光的蓝色荧光染料。在溶液中无色，与纤维有很强的亲合力，在作地下水示踪时，可用棉花或布片从水中吸附它，然后用滤色荧光计

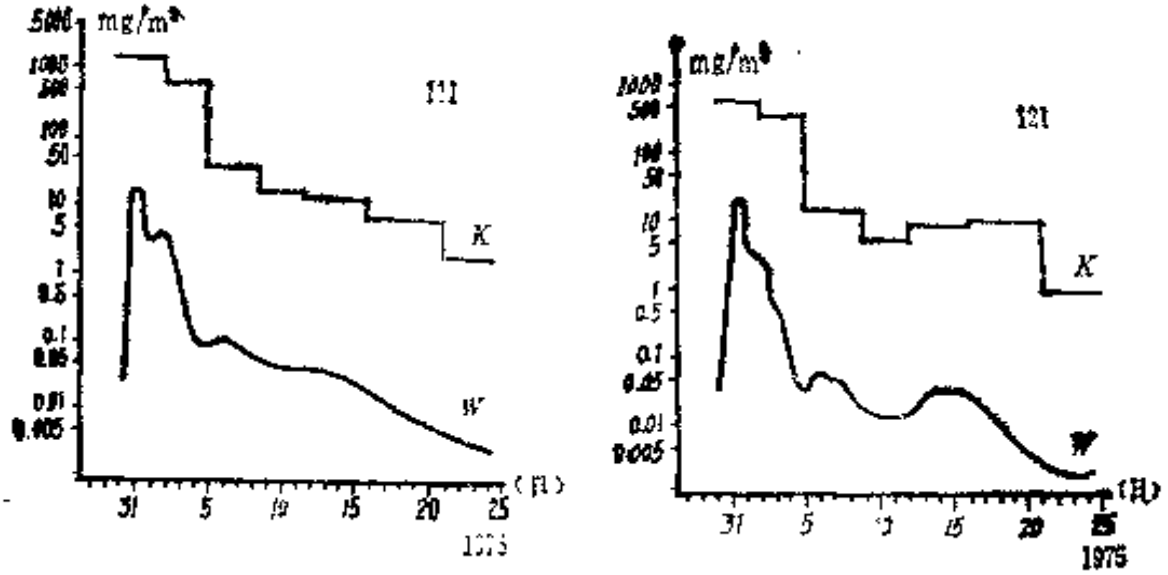


图2-2　111和121泉水的活性炭提取物中K和水样中W的钠荧光浓度测定结果

（水平横线段的长度表示活性炭在泉水中的浸泡时间）

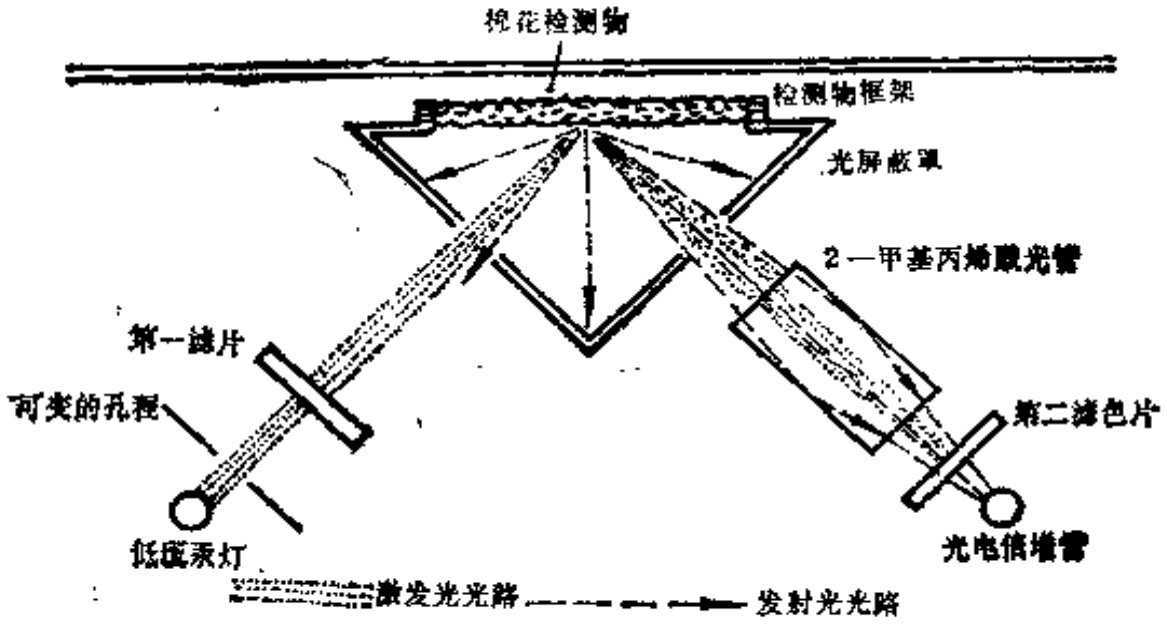
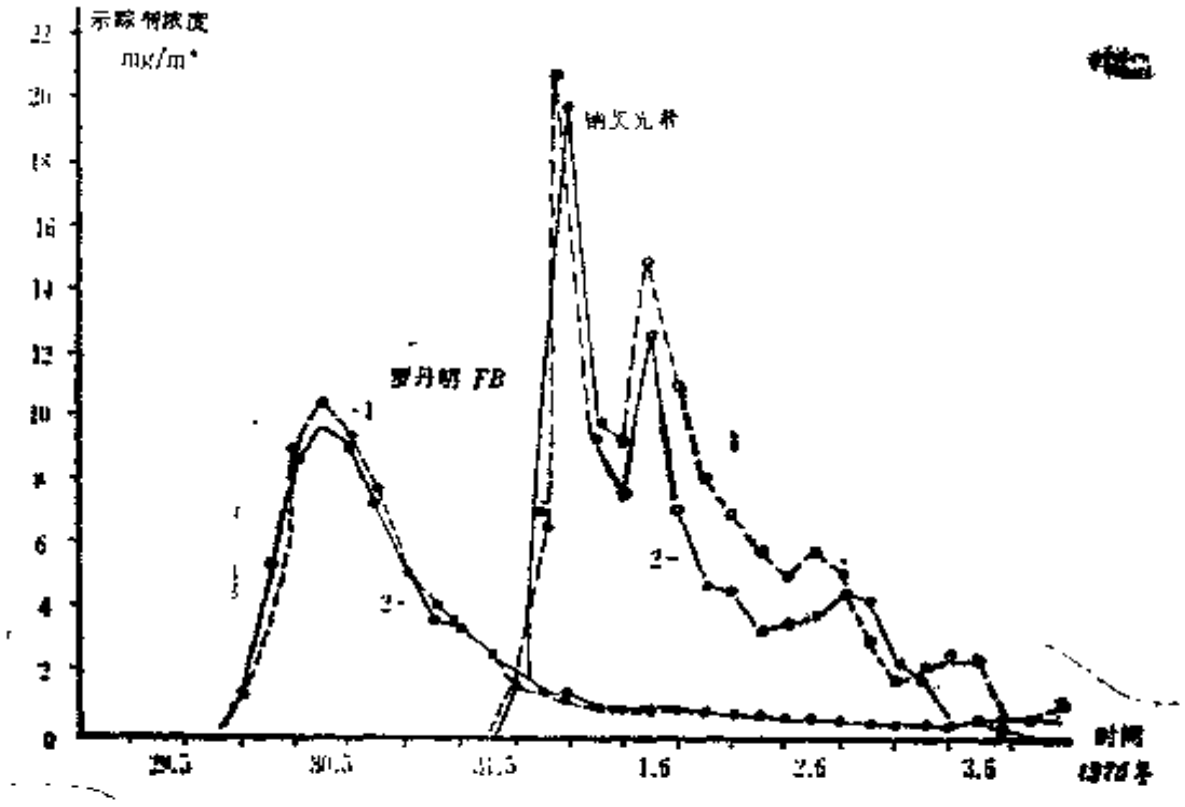


图2-3　测定荧光素检测物的荧光计结构示意图

(Turner Ⅱ filter fluorometer) 来进行测定。经过试验，认为3×3cm²的漂白布片的效果较好。如图2-3所示，吸收了发光剂的棉花球或布片，在紫外线照射下，就发出荧光。在荧光计中用光电倍增管接收，其荧光强度与溶液中发光剂的浓度成线性关系。

为了避免分析中的偶然误差，取来的水样都同时送到两个实验室进行分析。图2-4表示在两个实验室中分析所得的示踪剂浓度曲线的对比。

地下水示踪的荧光染料用量一般为几千克到几十千克，最大用量曾达100—160kg。例如在南斯拉夫东黑塞哥维纳所



1.佛尔赫尼克测定结果　　2.塞尼黑的测定结果

图2-4　112泉的钠荧光素和罗丹明FB的示踪曲线

作的105次染色试验中，共用钠荧光素5500kg，每次平均用量约50kg。

三、国外的几个实例

1.南斯拉夫特雷比什尼察河水系 该水系在修建水电站时，进行了非常详细的调查。为了确定地下水的流向，采用钠荧光素（$C_{20}H_{10}O_5Na_2$）作为示踪剂，在以下的落水洞中作过多次试验。试验在旱季进行。将水管的一头深深插到落水洞中，另一头放出最高水位之上，将溶解的钠荧光素通过水管全部进入落水洞中，然后在可能连通的主要泉点及勘探孔中收集样品检测，并测得天然背景值为0。

（1）帕斯米卡落水洞进行了3次试验（流量20m³/s）：

①1955年在洪水位为200cm时进行试验，用钠荧光素56kg。

②1958年在洪水位为922cm时进行试验，用钠荧光素150kg。

③1959年在洪水位为956cm时进行试验，用钠荧光素117kg。

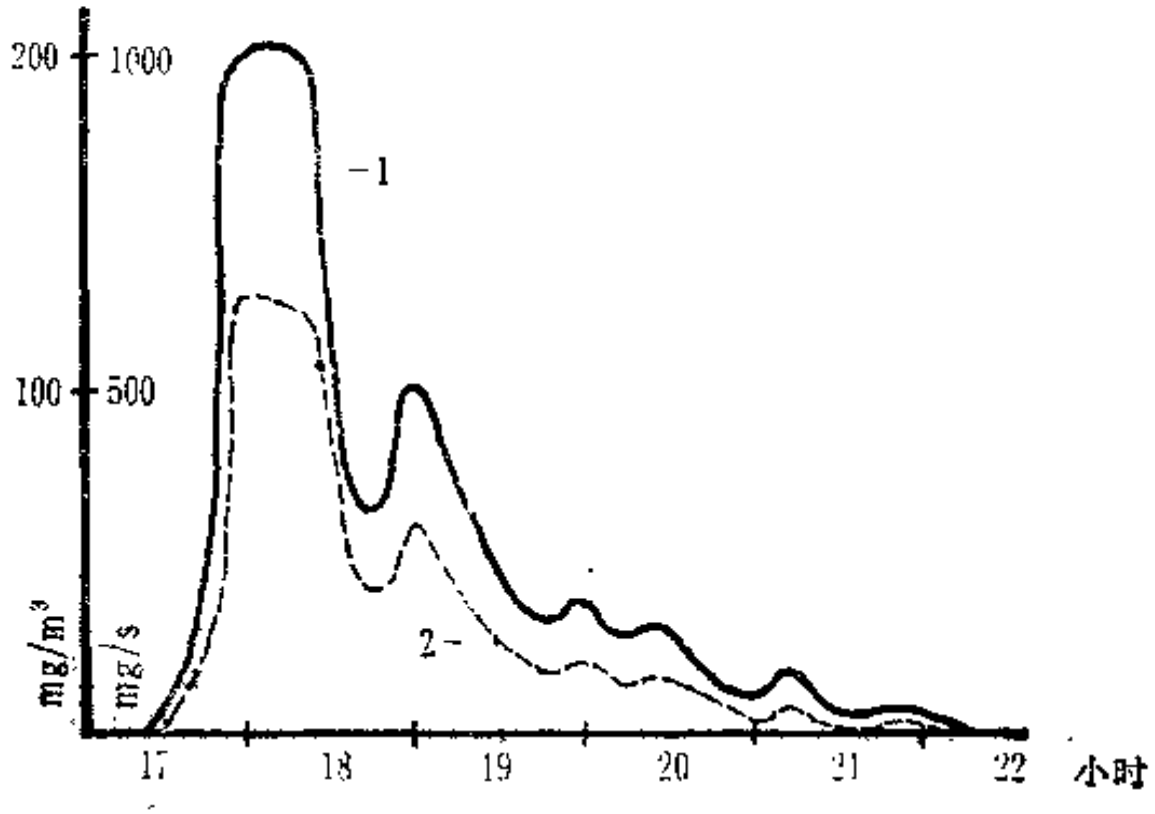
第一次试验失败，原因是那时气候干燥无雨，投放染料的第二天就没有水流入落水洞，第四天下了场大雨，主要监测点的流量从29m³/s猛增到196m³/s，地下河水非常混浊，又兼之染料投放量较少，未见成功。

第二次试验观测点最多，为25个，并证明帕斯米卡落水

洞与特雷比尼察泉和凯皮里卡泉之间的地下水是连通的，求得地下水的平均流速为14.1cm/s(504m/h)。

第三次试验也得到同样的证实，同时也证明帕斯米卡落水洞并没有补给布雷加瓦泉，而全部水流排入特雷比什尼察，其间距离为17.2km，求得地下水平均流速为10.9cm/s(396m/h)。

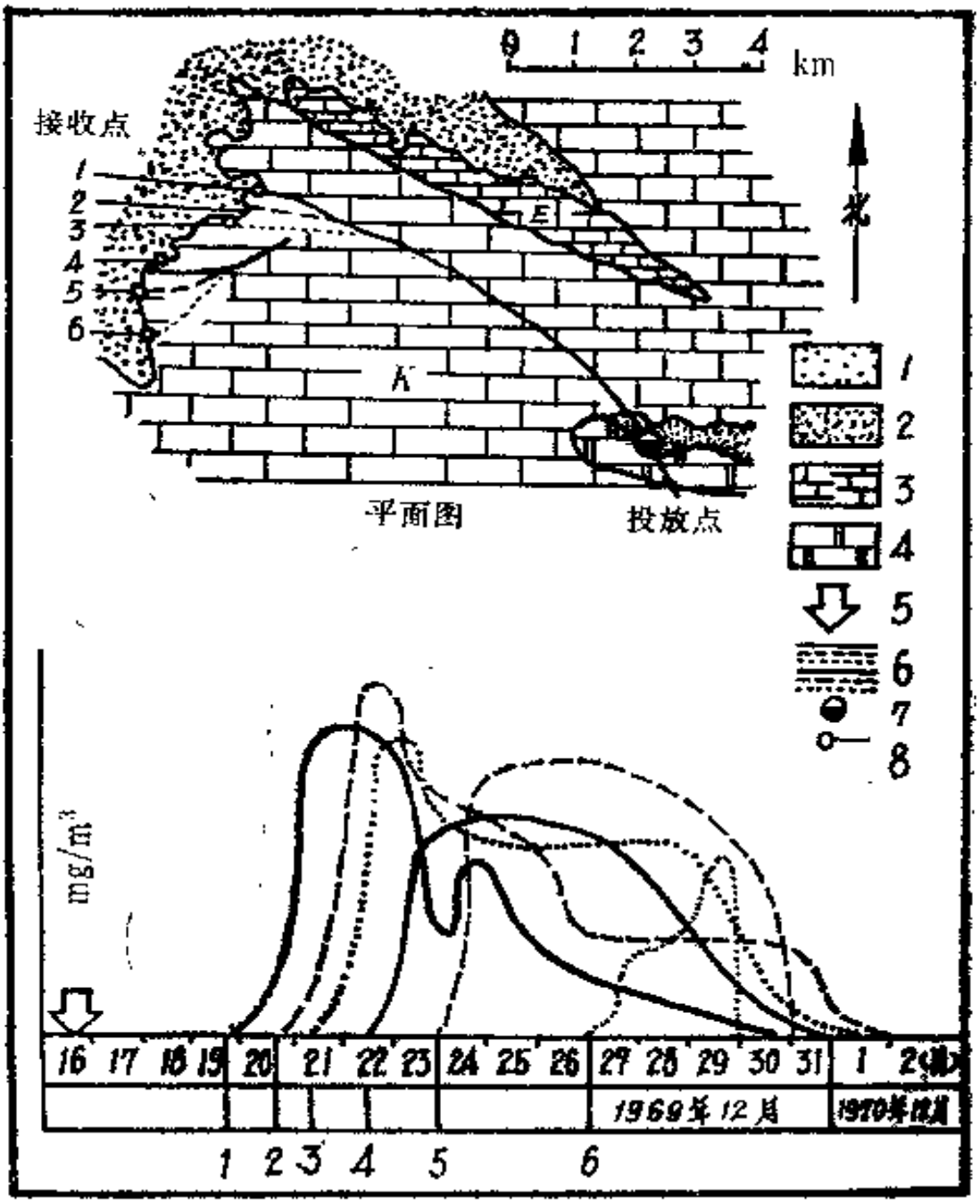
第二次和第三次试验的流速差异是因地下水不同的饱和度的结果。



1.用mg/m³来表示染色浓度　2.用cm/s来表示染色流速

图2-5　帕斯米卡落水洞染色试验的结果

（2）波尼克瓦落水洞进行了两次试验：



1.砂和粉沙沉积物；2.波波夫坡立谷；3.石灰岩；

4.白云岩；5.染色试验开始；6.已确定的地下通道；

7.落水洞；8.一个或几个泉

图2-6　波尼克瓦落水洞染色试验的结果

①1962年在洪水位约为1400cm时进行试验，用钠荧光素105kg。

②1969年在洪水位约为400cm时进行试验，用钠荧光素160kg。

第一次试验32个观测点，第二次试验34个观测点。这两次试验均已确定水从奈勒特瓦河谷的同一泉群中流出，如图2-6所示。

示踪剂浓度波总是先在1号泉中出现，然后依次在其他泉中出现。从波尼克瓦落水洞到1号泉之间的距离是16.5km，示踪剂波平均运移速度是720m/h。

2.英国使用概况 英国在约克夏的西北部，孟迭波和牙买加等地，进行了若干次荧光素试验，测得管道水的速度为每天6km，渗流水的速度为每天10—20m，说明渗流水的速度是极为缓慢的。英国的岩溶面积很小，但荧光染料示踪应用得很普遍。

3.新西兰甫口泉 新西兰甫口泉使用荧光染料示踪剂，检测精度可达百亿分之一，这和他们使用的高精度荧光计有关。

从国外的资料和访问出国调查专家的情况来看，得出一个总的印象是：国外多采用大剂量的荧光染料作连通试验，常用数十千克或百千克以上，因大剂量的示踪，结果比较可靠。有时因用量不足，示踪剂不能到达终点，看起来好象并不连通的地下水采用大剂量时就连通了。这样的例子，在实际工作中是常见的。关于这一点，应该特别注意研究。

四、我国常用的荧光示踪剂

早在五十年代，我国就比较普遍地使用荧光示踪剂了。但在检测手段上较差，通与不通多系肉眼直接观察，效果欠佳。

近来，逐渐采用配制标准色阶，用手携式荧光灯或荧光比色计进行检测。例如荧光红在水中最小可检测浓度可达亿分之一。我国自制的，高精度自记百亿分之一的荧光计，正由中科院地理所研制完善。

目前还采用活性炭放置地下水中，吸附荧光素，然后用碱性甲醇把活性炭吸附的荧光素冲洗出来，加以检测。

1.我国常用的荧光染料示踪剂主要有

（1）荧光黄（$C_{20}H_{12}O_5$）。

（2）荧光红。又称弱酸红A(100%）或曙红，即四溴荧光红钠（$C_{20}H_6O_5Br_4NaO$）。

（3）碱性玫瑰精。原名盐基玫瑰精B。亮绿色闪光小结晶状粉末，溶于水及酒精中，呈带强荧光的蓝光红溶液。属碱性染料，由间羟基二乙基苯胺与苯酐缩合而成，冲淡后的商品称碱性桃红。

（4）罗丹明B（橙色）。

（5）龙胆紫。

（6）高锰酸钾。

2.这些示踪剂具以下特点

（1）易溶于水，可在水中均匀扩散，随水流动，显色

能力强，灵敏度高，不易被吸附。

（2）可利用不同波长，不同颜色的荧光染料分别注入几个投放点，可以同时在几个水点进行示踪试验，目前可以同时做三个点。

（3）检测快，可获得较多的定值。

（4）投放量与试验段的距离和流量大小成正比。

（5）对比试验证明，荧光红具有荧光强，检测度高，效果比荧光黄好，是一种较好的示踪剂。

五、我国检测荧光示踪剂的方法

我国常采用比色法检测荧光示踪剂。所需主要物品有：荧光计或荧光灯2—3台（4W交直流两用），作检测矿物荧光用的荧光灯也可代用、20ml试管约400个（按3个固定接收点计）、试管架、烧杯、量筒、刻度吸管等。若考虑使用活性炭吸附，尚需适量的氢氧化钾、甲醇和粒状活性炭。

1.投放 荧光染料是一种结晶粉粒，要预先放入容器里，加少许水湿润搅匀，或加适量的50%氢氧化钠协助溶解，加水稀释，边搅拌，边投入水中，使其迅速溶解在水流中。

2.接收 昼夜派人值班取样。用试管定时在主水流线上连续取样，试管要编号，要登记取样时间，或用活性炭接收器固定在水流线上接收。前者可取得定量资料，后者可省人力。取样间隔一般控制在15分钟或半小时左右，也可根据流量大小、取样的难易程度而定。

3.检测　将作示踪剂的荧光染料用蒸馏水配制成1000—0.01ppm浓度的标准色阶。测定试验前投放点及各接收点水中是否有荧光，以便确定背景值。用荧光灯照射检测各接收点的水样，如发现荧光，立即与标准色阶对比，确定其浓度。当用活性炭接收器时，可用碱性甲醇冲洗活性炭，再把冲洗液放在荧光灯下检测。

4.资料整理与分析　根据取样时间和水样浓度，作浓度随时间变化的过程曲线。一般来说收到的浓度大，时间短，则说明地下通道连通性好，而且比较简单、反之则较复杂。如果收到的浓度是单峰值的，则说明地下管道单一，无岔道；如果浓度峰值是多峰的，则说明地下管道复杂、迂回、多岔道。可利用投放和接收的时间间隔求出地下水的平均流速；可利用接收点的浓度值和延续时间，计算出接收到的示踪剂数量和其间的省耗量，从而可衡量地下通道的复杂程度和吸附能力的大小。

以上是按比色法作了简述，如用荧光计或荧光分光计来进行检测，其精度远远超过目前使用的荧光灯。

六、河北王窑铁矿荧光黄示踪试验

该矿在群孔抽水试验中，为了查明地下水的实际流速、流向、水量和地下水的运动规律，选择了荧光黄作示踪剂，采用目测比色法。

1.原理　用荧光黄示踪是一种直接染色的方法。借助于荧光黄在氢氧化钠溶液中（荧光黄之钠盐）所形成的绿黄色

荧光对地下水进行染色。所采取的染色水样无需再加别的试剂，可直接与不同浓度的已知标准色阶进行目测鉴定。

荧光黄是芳香酸的衍生物，是苯二甲酸酐和间苯二酚与脱水剂共热的缩合产物，橙色粉末，微溶于水，易溶于碱及醇中。在碱性溶液里有绿黄色荧光，其反应式如图2-7。

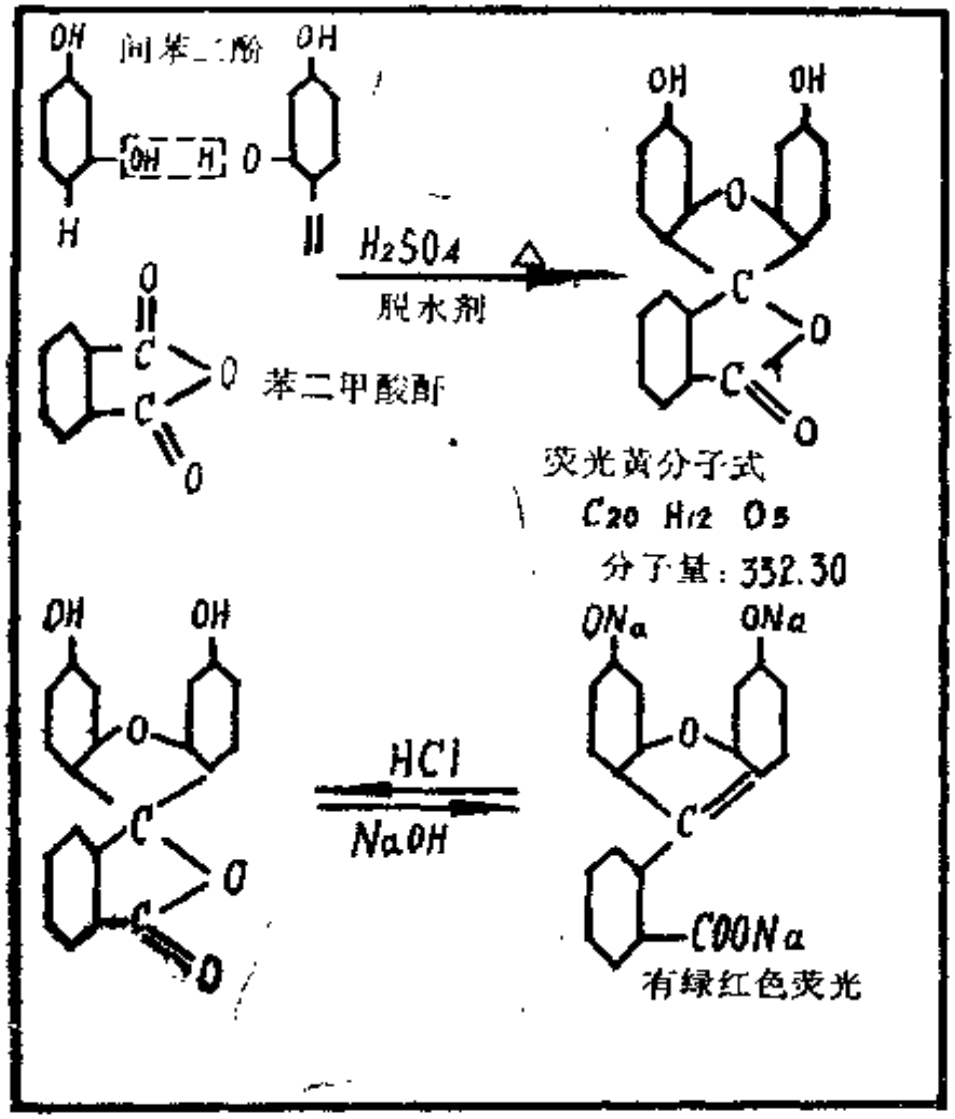


图2-7　荧光黄的合成及溶于碱中的反应

上述反应是可逆的，在酸性溶液中不显色。因此，为使反应向右进行，获得较理想之目测效果，需加过量之NaOH。

根据反应式可看出：1个分子荧光黄需要有两个分子的NaOH作用，故作用比为：

$$C_{20}H_{12}O_5 : 2NaOH = 332.30 : 2\times 40 \approx 1 : 0.24$$

荧光黄与氢氧化钠之作用比为1：0.24，即1 g荧光黄需0.24 g NaOH与之作用。

2.具体作法

（1）示踪剂的制备：将荧光黄倒入3000—5000ml容器（搪瓷或玻璃的为宜）中，加少许水润湿拌匀，徐徐加入50%NaOH溶液（根据荧光黄的多少确定NaOH用量），不断搅拌，并过量5—10%，直至荧光黄完全溶解，再加适量的水稀释。

（2）将制备好的示踪剂慢慢注入选定的投剂孔中，记下投剂时间。为使示踪剂更好地尽快地进入含水层，投剂后再向投剂孔中注入适量的清水。

（3）水样的采取：在投剂孔投放示踪剂后，开始每隔一小时在所有抽水孔取样一次；浓度变化较大时加密为半小时一次；浓度变化缓慢并控制峰值后，采样时间延至2小时一次，直至实验结束为止。

（4）标准色阶的配制：①称0.1g荧光黄于50ml容量瓶中，加2.4%NaOH 1 ml，并过量1—2滴。待试剂溶解完全后，稀释至刻度，摇匀，此母液1ml≈200r（称a液）。②吸取a液5ml于1000ml容量瓶中稀释至刻度、摇匀，此液1 ml≈1 r（称b液）。③分别吸取b液0、1、2、3、4、5、10、15、20ml于50ml比色管中稀释至刻度，摇匀，标准色

阶即告成。

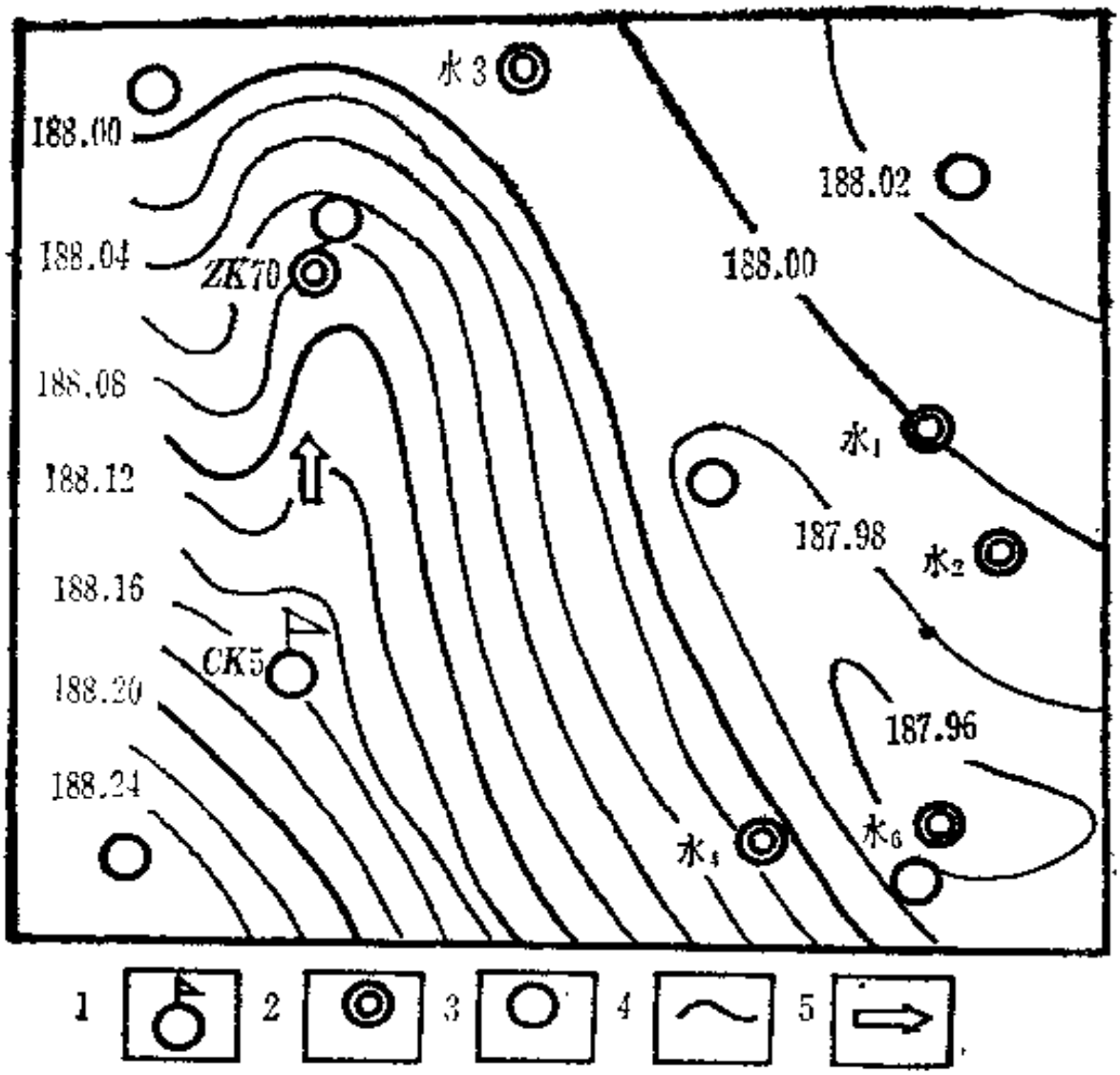
（5）比色鉴定：根据不同时间取的水样与标准色阶进行目测比色鉴定即可（记下浓度）。本次示踪试验是在群孔抽水开始后10天，降落漏斗范围内地下水位近乎“同步、等幅”缓慢下降时进行的。1974年5月27日10时，将配制好的5kg荧光黄投入CK5水位观测孔中（见图2-8），于六眼抽水大口径钻孔中同时取样观测。54小时后，在投剂孔之北215m的ZK70抽水孔收到荧光黄，5月30日6时达到最大值。直到试验结束，ZK70孔是唯一显色孔。

（6）曲线的绘制：随着时间的延续和示踪剂浓度的变化，绘制出时间与浓度关系曲线。试验期间共取228个水样。若以每个样为一坐标点，则绘制曲线极为麻烦，为了既有代表性又能如实反应浓度的变化，采用了平均值坐标点。即以每天1—12，13—24时的平均值为两坐标点，并以6、18时表示之。这样共选择26个点。在实际中，若出现峰值浓度时，要适当多选择几个点，以便控制，见图2-9。

3.体会

（1）荧光黄是一种易褪色的有机染料，为保证比色质量，标准系列最好每天配制一次。

（2）母液及色阶的pH值最好与试验含水层的地下水相同。故配制示踪剂时，NaOH的用量应有所控制。过量的NaOH虽对地下水的pH值不会有多大改变，但对于色阶则有明显的影响。pH值＞8时，即有沉淀物出现，使色阶混浊，影响比色；NaOH过少，一则母液中荧光黄不能完全溶解，



1.投剂孔；2.抽水孔；3.观测孔；4.地下水等水位线；5.实测地下水流向。

图2-8　河北王窑铁矿连通试验布置图

（据河北第十二地质大队）

二则在地下水中很可能不显色。总之，在确定NaOH的用量时，既要考虑到沉淀物的生成，又要注意反应的可逆性。

（3）确定荧光黄用量时，要充分估计到含水层的吸附作用。在这次试验中，至抽水试验结束，荧光黄的回收量仅

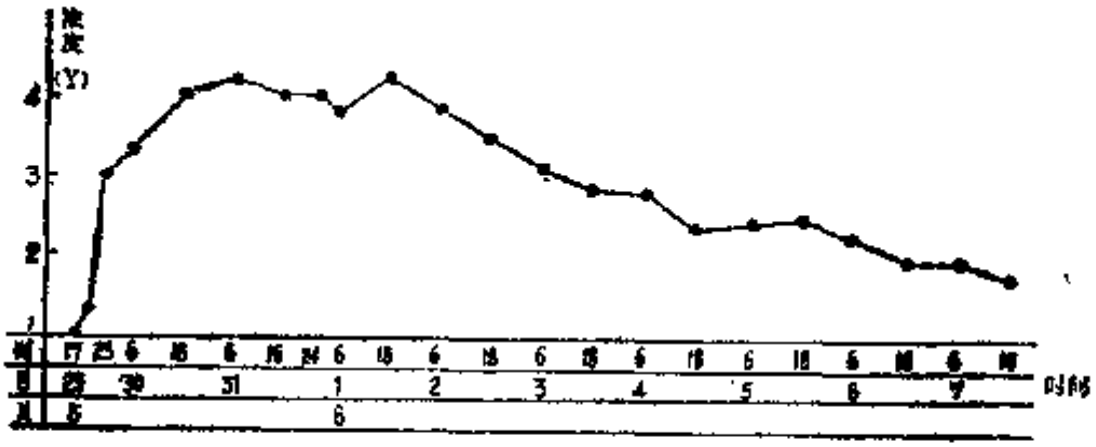


图2-9　ZK70孔的浓度—时间过程曲线图

（据河北第十二地质大队）

为投入量的40%左右。这说明岩层的吸附性是影响荧光黄未被排出的主要因素之一。

（4）投剂孔的选择很重要。如果选定稠泥浆钻进，又没有经过冲洗的钻孔作投剂孔，同样会影响示踪剂的回收率，甚至使试验归于失败。因此，要选择水文地质条件清楚，具有代表性的钻孔作投剂孔。另外，为了解整个矿区的地下水详情，应在不同时间，不同方向，不同距离选孔投放示踪剂。

七、贵州独山、广西亮山、广西都阳—七百弄地区的弱酸红A、荧光黄示踪试验

这3个地区的荧光染料示踪情况，可用表2-3说明。

1.贵州独山试验点　贵州省独山地区是全国著名的岩溶山区，碳酸盐岩的分布占75%，岩溶十分发育。这次试验是

在该区长达56公里的黄后地下河中游段进行。这里水位埋深大，一般在50—87 m，地下河均在地下深处流动，又是两条地下河接近的地方，出露的水点很分散，地质构造异常复杂，很难弄清出露水点的所属关系。为此，我们通过连通试验来证实它们之间的关系，以及流速和流向。

试验采用弱酸红A(100%)，投放10kg，在360蹬洞投放，菜花洞等接收，直线距离1800 m，用荧光灯检测。试验于1976年4月8日8点25分开始，至最后一瓶水样止，历时7昼夜5个小时；共取水样1455个，情况见表2-4。

其结果是，菜花洞接收到弱酸红A，前峰在9日1点30分，浓度为0.01—0.1ppm，随后继续出现的浓度为0.01—0.7ppm不等。10日23点至11日18点30分，历时19小时30分。连续出现浓度约0.01—0.3ppm的弱酸红A，其中高峰时间在11日1点—12点30分，菜花洞以下的水点有其他连通方法证实。

试验证明，360蹬洞的地下水是向东流经菜花洞一带，并到达母猪洞（有另外的连通试验证明）。它们都是黄后地下河中游段的主流河道。360蹬洞的地下水不流经更衣洞、多乐洞。后两洞属另一地下河。

2.广西亮山试验点 广西省亮山地区地处岩溶峰林谷地，地形低平，境内分布大片石炭——二叠系石灰岩，无隔水层，洼地底部有大量暗河“天窗”，枯水期地下水位较低，是大化电站水库的可能渗漏地段。

为研究该区溶洞、暗河连通情况，了解地下水运动方向，

表2-3　　三个地区的荧光染料示踪情况简表

试验地区	时间(月、日、时)	投放点	接收点	投～接点直线距离(m)	流量(m^3/s) 投放点	流量(m^3/s) 接收点	投放量(kg) 碱红A(100%)	投放量(kg) 荧光黄	检测效果，收到最高浓度(10^{-7})
贵州独山	8/4 8：25～12/4 12:00	360蓄水	菜花洞	1800	0.6	0.7	10		0.7
广西亮山	8/3 10:00	古茶洞8	古茶洞10西北段	130		其小不易测		3.2	3
	27/8 9:00～31/8 24:00	20*洞	15*洞	450		0.03	6		0.10
			10*洞	1280		0.27			0.05强
			11*洞	1500		0.24			0.05
	10/9 10:00～16/9 9:00	丹怀洞	岜黎洞	1625		0.02～0.03	4	2	0.05
			上岭洞	2250		0.03～0.07			0.05强
广西都阳～七百弄	23/12～10/2	7118*洞	邬板泉	7000			20		1
	8/6	弄恩	伏龙泉7	2200			20		0.1

表2-4　　各取样点情况简表

取样点	开始时间	终止时间	各水样间隔时间	水样个数
菜花洞	8日 10：00	13日 12：00	30分钟	243
半窝沱	8日 10：30	14日 14：00	30分钟	401
母猪洞	8日 12：30	14日 13：50	15分钟	702
多乐洞	8日 11：00	13日 12：00	1小时	106
更衣洞	10日 14：00			3
总　计				1455

论证水库渗漏问题，于1974年的洪水期，洪-枯过渡期及枯水期，采用了弱酸红A示踪剂，进行了5次连通试验。

第一次试验于8月27日至31日，历时5天，由20号洞投放弱酸红A 6kg，先后在15号、10号、11号洞收到浓度为0.05—0.1ppm的弱酸红A，情况见表2-3。

第二次试验于9月10日至16日，历时7天。于丹怀洞旁干沟底部的隙状消水洞中投入荧光黄2kg、弱酸红A 4kg，分别在上岭洞和岜黎洞收到荧光素。其浓度为0.01—0.05ppm，情况见表2-3。

通过试验，证实在亮山地区存在两条暗河，一条从20号洞经15号洞，而至10号、11号洞。另一条是由丹怀洞经岜黎洞及上岭洞。洪水期各点连通性好，流向一致，枯水期水体分异，各点局部连通。洪-枯过渡期上层岩溶水各自沿最短途径，向深部进行调整。短期内出现某些水点流向多变的现象。

3.广西都阳—七百弄试验点 广西省都阳—七百弄地区，位于岩滩水电站河弯岩溶地段的左岸，这里地势低矮，出露一些岩溶泉，是研究库区渗漏的主要地段。

于1976年12月23日在左岸河弯地下水分水岭一带的白云山7118号洞投放弱酸红A 20kg。同时，分别在16个泉点用人工取样和安置活性炭接收。用荧光灯检测，试验于1977年2月10日结束，历时49天。接收点荧光浓度为0.001—1ppm，以脉冲波形式出现。试验连通直线距离为7公里。通过试验证明分水岭一带的地下水是补给河流的，否定了河弯地段的

裁弯取直渗漏的可能性，为论证岩滩水库的渗漏提供了宝贵的资料。

八、云南阿岗水库荧光素、高锰酸钾示踪试验

阿岗水库位于滇东篆长河中游，为了研究当地地下水的补排关系、渗流途径和相对阻水构造和阻水岩层的隔水可靠性，进行了以投放荧光素为主的12次大型连通试验。按试验的性质和目的可分成四类，见表2-5。

表2-5　　阿岗水库连通试验分类表

试验类别	查明岩溶地下水补排关系	查明岩溶地下水流向、流速	查明地下水出露范围	查明隔水构造、隔水层的可靠性
位置	左岸4次、右岸1次	左岸	坝址	坝址
次数	5	3	3	1

现列举后两种加以说明：

1.查明地下水出露范围

（1）坝址3号钻孔中，孔深103.79—115.14m为一溶洞。经物探查明此洞是地下温水的通道，水温33—36℃，流速最大为70.6m/h，而在溶洞上、下温度降低，流速变小。为证实该溶洞和温泉61的连通情况，在孔3用1.5kg/cm²的压力，压入3公斤高锰酸钾溶化的溶液。经40—50分钟后，高锰酸钾溶液从泉61及河床中分散溢出。开始，可见许多红水点，其后才逐渐染红河水，并证实温水从泉61上游70m处还

有冷泉出露，也有气体逸出。据现象分析，说明3号钻孔地下水是分散的岩溶裂隙水流的形式补给温泉61附近，使高锰酸钾溶液在温泉61附近分散溢出。

（2）在坝址河中22号钻孔内，玄武岩与灰岩接触面以下孔深156.45—200.22m，压入3kg荧光素溶液，压力为0.6—0.9kg/cm^2，经15分钟将溶液压完。为了使试剂尽快地溢出地表，继续压入清水，流量为每分钟300升。在相距200—250m的温泉61及其附近河中发现荧光素溶液溢出，与在3号钻孔中高锰酸钾溶液的出露范围基本一致。这说明投放点的位置虽不一样，但都通向同一地下水出露点。说明接触带岩溶通道很发育，地下水连通性好，也证实坝址隔水层是隔水的。

（3）坝址左岸孔28中，孔深118.47—129.53m段，用1kg/cm^{2}左右的压力压入4kg荧光素配制的溶液。经28小时10分，仍从右岸温泉61溢出，间距370m。证明左岸相对隔水层下的岩溶地下水仍然是在河中排出。

2.查明隔水构造和隔水层的可靠性 在坝址左岸河边钻孔31中，孔深为43.43—64.00m，其中包括F_{17}断层破碎带和单位吸水量为0.0733kg/min·m的孔段，用3kg/cm^{2}的压力压入3kg荧光素配制的溶液。然后用同样压力压入清水，压水持续167小时，总共压入孔内清水12,423L。这期间，地面泉水，河床以及周围钻孔均无显色反映，仅相距20m的孔19中水位也未升高。历时9天后将压水设备取出时，荧光素溶液从孔中溢出，使河水染成绿红色。试验段距其下强透

水层仅20m，在强压力之下，未能从玄武岩的节理裂隙向下渗入灰岩中；也没有向上渗到地面。证明玄武岩的节理裂隙渗透性是弱的，玄武岩中裂隙水与灰岩中的岩溶地下水无水力联系。同时，也证明F_{17}断层破碎带的透水性是极微弱的。

3.几点结论 通过多次的荧光染料为主的地下水连通试验，有以下综合性的看法：

（1）阿岗水库两岸的岩溶水和非岩溶水均排向篆长河。篆长河可视为两岸地下水的排泄基准面。这说明地下水的运动是在不断地适应其排泄基准面的。同时，也证明篆长河和邻谷之间存在着地下分水岭，不会向邻谷渗漏，建库条件良好，与预先设计的结论一致。说明设计中的认识是符合客观实际的。

（2）岩溶地下水运动速度和坡降很不均一。这和其下通道的宽窄相间，迂回曲折，个别地段出现深潭、裂点的复杂程度有关。总的来看，岩溶地下水的流速比较缓慢，一般每小时100余米左右，而渗流水的流速就更为缓慢。

（3）在岩溶发育的盆地中，相对隔水层受到破坏，往往不起隔水作用。左岸连通证明，示踪剂穿过相对隔水层——厚30—60m的万寿山组砂页岩，在泉7出现。说明相对隔水层在长期地下水冲蚀和塌陷作用之下，打开了缺口，破坏了完整性，地下水直趋排泄基准面。右岸洞788的连通试验，证实鱼膜龙小河在洞788潜入地下后，很快穿过相对隔水层——厚7—40m的铜矿溪组砂页岩，而汇入石炭系的石灰岩中的地下河。

（4）坝址玄武岩是可靠的隔水层。在20m厚的玄武岩中，用3—6kg/cm²的压力输入连通液，未见与上下的强透水层连通，不存在水力联系。可见坝址70m厚的玄武岩组隔水层是完全可靠的。库水不会穿过隔水层向下游渗漏，大坝是可以修建的。

（5）连通试验投放点、接收点的确定，应在大面积地质测绘、水文地质调查以及地下水动态观测等工作的基础上，初步掌握了地下水的补排关系和运动规律之后，结合岩溶地貌、地下水的出露等情况，综合分析确定为宜。同时还应根据不同的工程部位，不同的目的要求，进行试验安排。投放点应选在地表水潜入地下的入口处或暗河天窗。因这里水流较快，示踪剂投入后能很快随水流走。水流缓慢的洞穴一般不宜做投放点，因易引起示踪剂下沉、阻塞滞留和影响浓度稀释。接收点应选在认为有直接水力联系的水点或可能出现示踪剂的水点。

（6）地下水连通试验一般选在枯水期进行为宜。这时水流方向清楚、流量较小、水清、无色、透明度高、示踪剂易于鉴别，用量也可以相应较少。同时，根据很多情况看，枯水期的地下水流速一般较大，试验成功的把握性较大。

示踪剂种类的选择和用量，要视地下水的运动状况和环境等因素而定。在宽窄相间，曲折起伏，甚至存在虹吸现象的地下水，以采用荧光素为好。其用量要根据所得的感性认识，以及取样点和投放点的流量来决定，一般1m³/s流量应不小于3kg荧光素为宜。若流量不确切，也可根据距离来

考虑，约1km1kg左右。

在配制荧光素溶液时，可用氨水帮助溶解。一般是1kg荧光素加1kg氨水，并搅拌之。可以采用加热的方法帮助溶解，也可以先加水在容器中溶解荧光素。投放时，最好另外注入一些水，使其更好更快地汇入地下水的主通道中去，以防沉淀或过多的吸附。

在荧光素浓度甚微的情况下，观测深水处要比浅水处明显。在只有浅水的地方，可用击起水波的方法使荧光反射出来，易于辨别。夜间用电筒照射，荧光反射亦较易晰。

荧光素的扩散能力很强。例如一些含荧光素的泉水流入篆长河以后，荧光素可扩散至上游200—300m远，持续十余天，使河水呈微绿红色。

（7）高锰酸钾染色性强，价格便宜，易溶解。因色易氧化退色，故长距离不宜采用，当基流量大时，数量也需要增加。

参 考 文 献

[1]V·西赫拉等著，吕尚景、蒋敬侃译，《原子荧光光谱学》，冶金工业出版社，1979年。

[2]国家地质总局岩溶地质考察组，《赴南斯拉夫岩溶地质考察技术报告》，1978年9月。

[3]中国科学院地理研究所地貌室，《地貌译丛》，第三号，1978年3月。

[4]河北省第十二地质大队，«荧光黄示踪剂在地下水连通实验中的应用»，河北地质科技，1976年1期。

[5]中国科学院地理研究所岩溶组、贵州地质局111队农灌组、贵州工学院麻尾实习组，«黄后地下河连通试验报告»，1976年4月25日。

[6]云南水电勘测设计院，«阿岗水库岩溶地下水连通试验技术总结»，1974年4月。

[7]中国地质科学院情报所，«国外岩溶研究»，1978年4月。

[8]广西水利电力局设计院，«岩溶地区暗河连通试验两种方法简介»，1977年8月。

第三章　一般物理方法示踪

一般物理方法示踪是将地下水视为传播声波、震动波和导电的介质，在地下水的上游投放声源材料、震动材料和电解质，在下游安装一种物理检测仪器，如仪器收到上述材料的信息，说明投放点和检测点的地下水是连通的，同属一个地下水系。常用的方法有：水声法示踪、水文地质炸弹示踪、电导率法示踪、电阻率法示踪。

第一节　水声法示踪

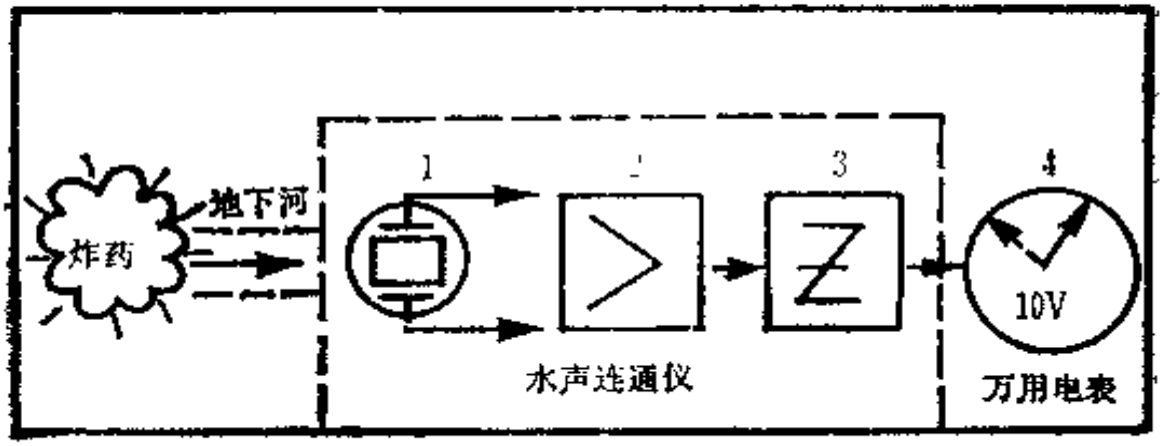
水声法示踪是近几年才发展起来的，曾在贵州、四川的一些地下河和水库作过试验，取得较好的效果。它的最大优点是操作方便，检测速度快，耗资少，是一种很有希望的新方法。

一、原理及检测仪器

该法是使用雷管和普通硝铵炸药作声源材料。爆炸时产生的强大压力，压缩周围的水体并引起水分子的质点振动，产生弹性波，即称水声波。水声波由于水的形变的不可恢复性，只能成为纵波，不能成为横波。水声波在水中以稠密（或压缩）区与稀疏（或膨胀）区相间向外迅速传播。如在离

爆炸点一定距离内的某一点水体内能接收到这种爆炸的水声波，则可认为爆炸点和接收点的水体是连通的。

使用的仪器是SS-77型水声连通仪。如图 3-1 所示，仪器主要由 4 个部分组成，其中最主要的是压电陶瓷换能器。它能把水声波能变成电能，而在测量仪器上显示出来。一般采用万用电表指示，电表拨至10V挡，若表头指针摆动，则说明地下水连通(图3-1)。



1.压电陶瓷换能器；2.低噪声宽频带高频率放大器；
3.互补单稳整形器；4.万用电表

图3-1　SS-77型水声连通仪工作图解

(据宋林华)

该仪器曾在贵州作过系统的野外效果测试试验。参加的单位有：省岩溶办，中科院地理所，贵州第一、二水文地质大队，省水利设计院，贵州工学院，成都科技大学。通过试验，大家一致认为效果良好，可定型生产，可大力推广使用。适用情况为：

1.一般在1km左右比较平直的地下河段上，效果较好。多用于集中水流。

2.用一个雷管和2kg炸药，在水深2m处爆炸，效果较好。

3.在弯曲的地下河段上，水声波能的损失量大，接收效果差。

二、尝试性试验

第一次试验在水库中进行，一般700m左右的距离内可接收到一个雷管的爆炸声波。但在水库弯道处则接收不到，需增加到两个雷管才能接收到爆炸声波。

第二次试验是在砌石渠道弯曲处进行的（图3-2），图中0点为爆炸点，1、2点为接收点，0—1之间的距离为150m。第一次用1个雷管在0点爆炸，1点接收到了爆炸水声波。后在0点用1个雷管爆炸，2点没有反应，后加大到2个雷管，2点收到了爆炸水声波。

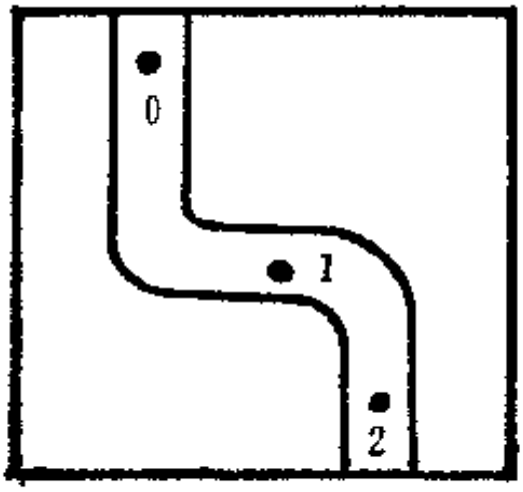


图3-2 弯曲渠道试验点
（据宋林华）

三、水声法在地下河连通试验中的应用

在贵州然戎地下河段的试验情况可用表3-1概括。该河段由两个天窗、一个深潭和一个出水溶洞组成。全长 400 米，见图3-3。

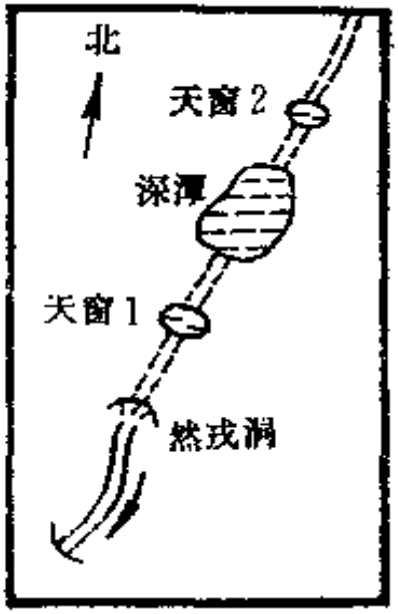


图3-3　贵州然戎地下河段试验点示意图

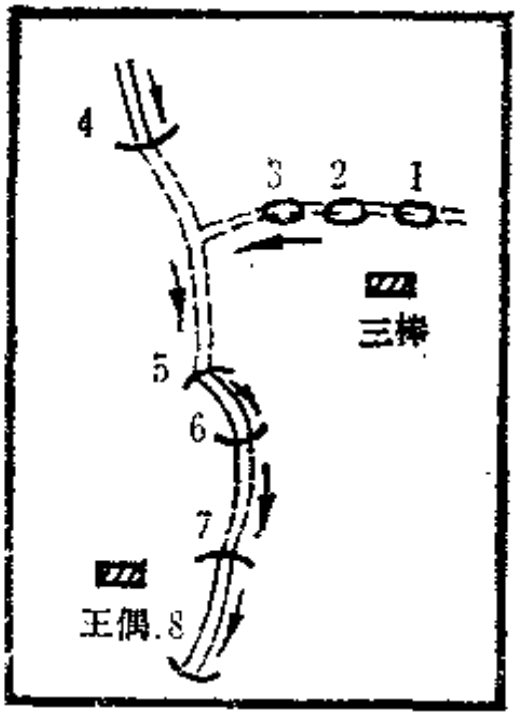


图3-4　贵州三棒——王偶地下河段试验点示意图

从地下河段的试验情况来看，1 个雷管的爆炸声波，接收距离不能超过200 m。300 m的接收距离，声源材料需 1 个雷管加 2 kg炸药。

为了证实接收信号是否来自空气或地层，在第一次试验成功后，又分别在 0.3 m 深的土层中爆炸两次，在距地表 1 m的空气中爆炸 1 次，均未收到爆炸信息，说明接收信号仅来自于水体。

表3-1　　贵州然戎地下河段试验情况

次数	声源材料	试　验　点	距离(m)	电表摆幅	炸　点　情　况
1	雷管1个	天窗2—深　潭	60	6 V	炸点水深2 m
2	〃	〃	60	3 V	炸点水深小于1 m
3	〃	〃	60	5—6 V	离洞口近，水深2 m
4	〃	〃	60	5 V	炸点水深2 m
5	〃	天窗1—然戎洞	80	4.4 V	〃
6	〃	深　潭—然戎洞	200	4 V	〃
7	〃	〃	200	4 V	〃
8	〃	天窗2—然戎洞	300	未收到	〃
9	〃	〃	300	未收到	〃
10	雷管1个 炸药2kg	〃	300	8 V	〃
11	〃	〃	300	8 V	〃

为了验证弯道地下河对水声法的影响，曾选贵州三棒——王偶地下河段做试验（图3-4）。该河段长约1.5km，先将天窗2、3为爆炸点，在天窗1收到爆炸信息。再以转弯处的4、5、6号点为爆炸点，分别在天窗1、2、3均未收到爆炸信息。说明弯道处对声波能的损失大，接收效果甚差。

四、水声法示踪讨论

通过上述试验，认为试验距离在700 m左右，如河段平直，连通效果较好。如河段弯曲，水声波能损失大，效果差，甚至不能接收。

因为爆炸水声波是一种以球面波的形式传播的机械波，其波能的损失量与距离的平方成正比，与管道的糙度成正比，跟介质的密度和管道的半径成反比。爆炸能越大，水声波能也就越大，例如然戎洞收不到天窗2一个雷管的爆炸声波，后来把剂量加大到一个雷管和2 kg炸药，爆炸时就收到信息了。

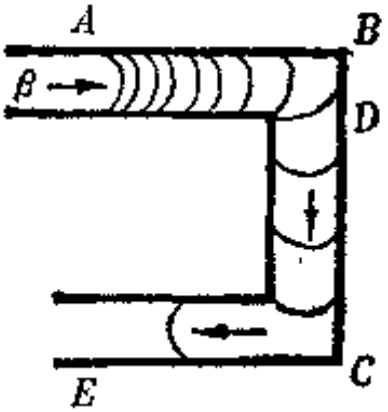


图3-5 水声波在弯曲管道中传播方式示意图
（据宋林华）

水声波能的大量损失是河道弯曲所致。如图3-5所示，水声波β沿管道AB传导，当到转弯BD处时，水声波碰壁发生反射和散射，只有小部分水声波沿BC传播。因水声波沿AB段传播时，除管壁本身造成波能的损耗外，还有水声波在水中传播时，水的吸收作用也会造成水声波能的损耗，实际到达B点的波能已较小。这部分波除反射和散射外，另一部分经BD壁进入洞壁岩石又被消耗掉，真正传到DC和CE段的水声波则已相当微弱，也就无法检测了。

由于试验中接收的是宽频带信号，其干扰信号太多，影响接收效果。可望今后能选用接收爆炸水声波中某一受干扰最小的波段进行更广泛的应用试验，以便提高检测精度。

参 考 文 献

[1] 宋林华，“水声法在地下河连通试验中的应用”，

《水文地质工程地质》，地质出版社，1979年1期。

[2] 成都科技大学水声电子仪器科研组，《SS-7/型水声连通仪说明书》，1977年9月。

第二节 水文地质炸弹示踪

迄今为止，任何地下水连通试验方法，均只能说明投放点和接收点之间是否连通，对其间的地下水流动轨迹，则丝毫无法。然而，采用水文地质炸弹（以下简称炸弹）示踪即可解决这一难题。它是目前国际地下水连通试验研究组织，在南斯拉夫试验成功的一种新方法。经我国引进和改进后，在广西、贵州曾做过试验，收到较好的效果。下面介绍该法的原理、方法、制作、测试、计算、实例、改进等方面的问题。

一、原理及方法

利用一枚精确的定时炸弹投放到有水流入的落水洞中，并由水流带进地下河道中去，直至在规定的时间爆炸为止。由爆炸产生的地震波传到地面，用高灵敏度的多道地震仪接收，由地震仪记录。利用图解法或解析法以及所记录的地震波，确定爆炸震中和震源的坐标，从而找出地下河道中爆炸点的空间位置。若投放不同定时起爆的炸弹，则可确定出若干个爆炸点的空间位置，即可绘出地下河道的空间轨迹。

其中，影响试验成功与否的关键因素如下：

1.炸弹的结构及性能要安全可靠，爆炸时间要准确可调，以便爆炸发生在地震仪排列的范围之内，从而更准确地计算出炸弹爆炸的空间位置。

2.炸弹的比重应与水的比重相当，以便在水中处于悬浮状态，顺利通过全充水管道。

3.有些地下河深埋地下一二百米，要求炸弹外壳能承受2026500Pa(20atm)的压力，密封防水性能好。

4.充分了解地下水的流速、流向、管道形状及大小，以及检测地带的地球物理性质。

二、炸弹的制作

目前炸弹的制作有两种方法，我国的制作方法是在南斯拉夫制作方法的基础上改进提高的，承受压力更大，更加安全可靠。

1.南斯拉夫的炸弹制作方法 炸弹外壳是由固体塑料制成的。它在通过地下河道时，能经受所有的撞击和压力，并具防水能力。外形呈球状，外径148mm，一半是空的，另一半装有约930g塑性炸药。分隔嵌板上是一个7小时内的炸弹激发计时机械装置以及激发雷管的电池组。嵌板上还有一个开口，作为将雷管插入炸药之用。激发时间的误差在两个小时内为±5—15s。炸弹的比重大致与水相同，这样最易悬浮经过通道，而不会被阻塞在虹吸管道之中。炸弹内还装有化学引爆物，如遇踏炮可以自动摧毁炸弹，以保证安全。由于近年来湿性炸药的出现，使地下河的炸弹探测技术更有发展

和广泛采用的可能。

2.我国的炸弹制作方法 我国的炸弹是由重庆地质仪器厂和桂林岩溶地质研究所共同设计试制的（图3-6），是在南斯拉夫炸弹的基础上进行了改进，增加了水触点保险设备，使之更为安全可靠，抗压强度也大有增加。

炸弹具铝合金球形外壳，外径140mm，可分开为两个半球状，中间用螺纹连接，加橡胶垫圈密封。经出厂试验，在2026500Pa(20atm)压力下不漏水。外壳的总排水量为1415g，外壳自重510g，定时器重量为200g，为保持炸弹的比重为1，可装炸药705g。

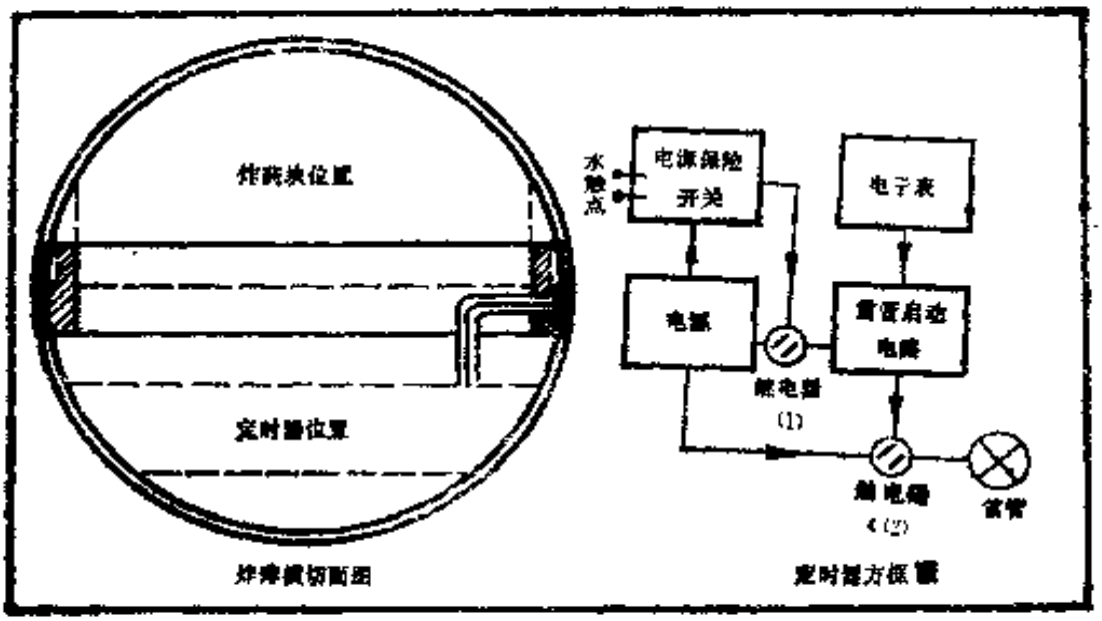


图3-6 炸弹结构装置图

（据陈滋康等）

炸弹的关键部分是定时器。它由电源保险开关、电源、电子表、雷管启动电路、两个干簧继电器和8号电雷管组成(图3-6)。电源为6节5号电池，供定时器各部件及雷管点火用电。为保证在装药时，不致因定时器被误动而引爆雷管，还设置了电源保险开关。该开关在炸弹下水前处于开路状态，使继电器(1)不闭合，雷管启动电路没有接上电源，就不可能误动而引起雷管爆炸。在装药完毕，外壳投入水中以后，露在外壳上的水触点处电阻减小，使电源保险开关电路导通，继电器(1)闭合。此时，雷管启动电路处于接通电源状态。当电子表按预定时间闹响，输出一个信号给雷管启动电路后，继电器(2)闭合，雷管即被引爆。定时器的误差在24小时内不会超过1秒钟。为提高炸弹的爆炸力，最好采用高能炸药。

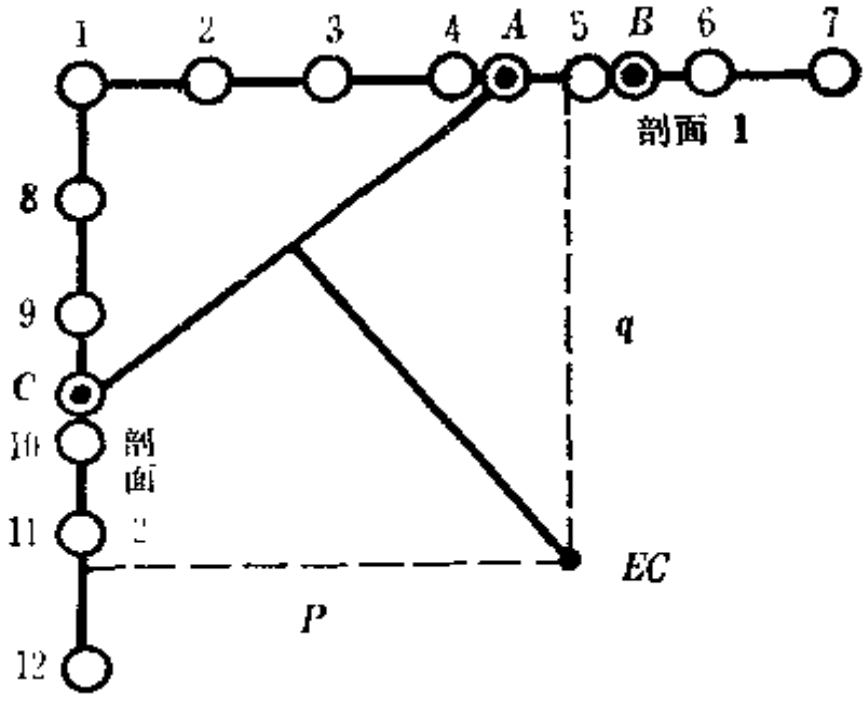
三、爆炸点空间坐标位置的计算

计算方法有如下两种，前者有一定的局限性，后者具广泛性。

1.南斯拉夫的计算方法 该法是用图解法来求取爆炸点的平面坐标p、q值；用解析法求取爆炸点的深度值h。这种方法适用于观测点布置在同一平面的情况下，而这种情况在自然界中是较少的，故有一定的局限性。

(1)用图解法求取p、q值

原理是等时三点共圆，其圆心即为震中(p、q值)。如图3-7中，将剖面1等时的两点(A和B)连接起来，作AB线

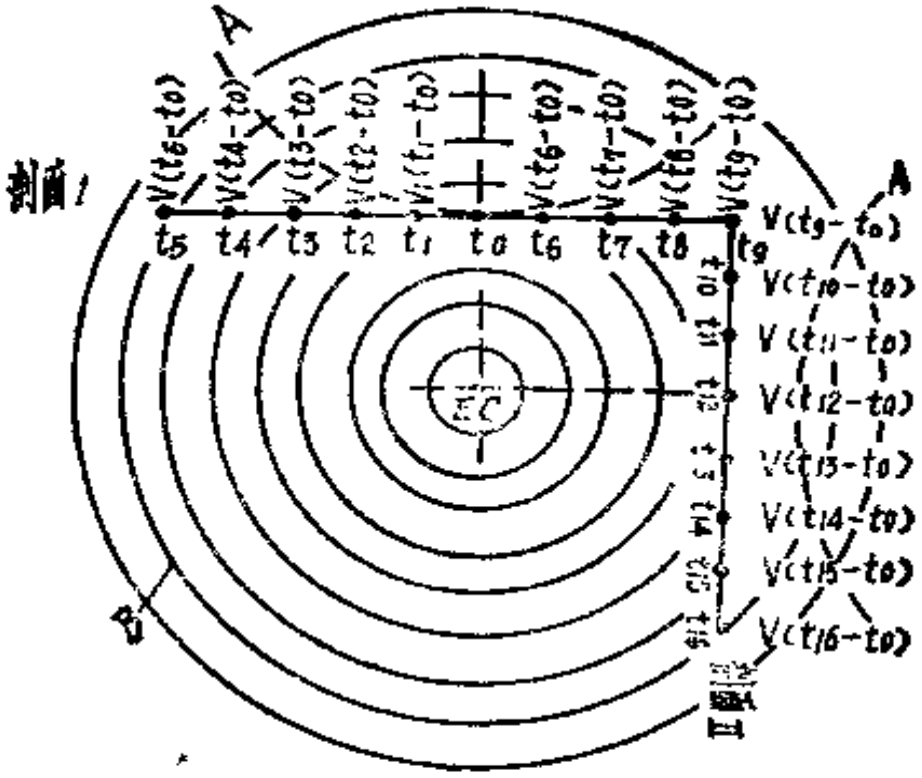


1,2……12—— 地震检波器；A,B,C——为弹性波传播时间相等的点；
EC ——坐标为p、q的震中。

图3-7　用图解法确定爆炸点的p、q值

的中垂线。然后在剖面 2 上找出传播时间与 A、B 两点相等的 C 点，将 C 点与剖面 1 的 A 点或 B 点连接，并作该线的中垂线，与 AB 线的中垂线相交于 EC 点，EC 点即为爆炸震中。其值 p 和 q 就是以检波 1 为坐标系原点的震中坐标。

这种方法要求极小时间值必须记录在一条剖面上。若在任何一条剖面上都不能得到这个值，则不能计算。根据各个检波器的已知时间，用标准方法作一条剖面上的双曲线。如果双曲线的极小点位置可以在两个剖面上都看到，则通过双曲线极小点并与剖面成直角的直线交点显然就绘出爆炸震中（p、q）。这种完全在两条剖面之内的爆炸震中的理想情形见图3-8。



A——双曲线；B——弹性波传播时间相等的等时线

图3-8　图解法确定爆炸震中（p、q）的理想情形

（2）用解析法求取爆炸点深度值 h

设观测点沿两条直线布置，坐标 p、q 值已用其他方法求得。如图 3-9 所示。设从爆炸点到 X 轴上时距曲线极小点（$X=p$）的传播时间为 t_p，则：

$$t_p=\frac{1}{V}\sqrt{q^2+h^2}=\frac{d}{V}$$

设从爆炸点 S 到达距极小点为 l_i 的观测点的传播时间为 t_i，则：

$$t_i=\frac{1}{V}\sqrt{l_i^2+d^2}$$

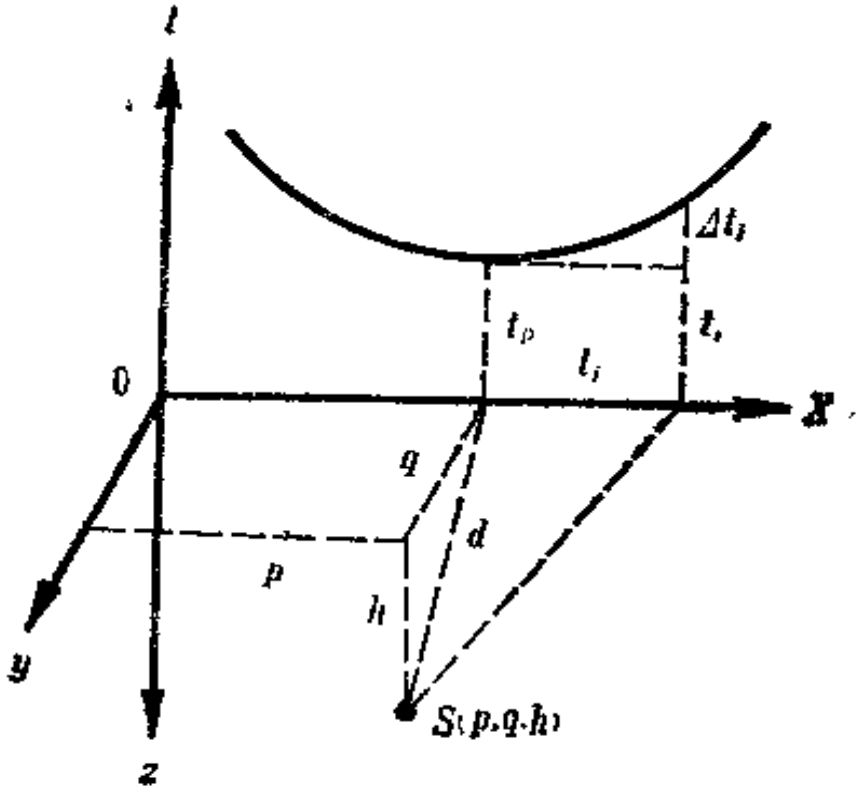


图3-9　解析法求深度值h

（据桂林岩溶地质研究所）

$$\Delta t_i = t_i - t_p = \frac{1}{V}[\sqrt{l_i^2 + d^2} - d]$$

整理后得：

$$V^2\Delta t_i^2 + 2Vd\Delta t_i = l_i^2 \qquad (1)$$

解（1）式可求得d及h值为：

$$d = \frac{1}{2V\Delta t_i}(l_i^2 - V^2\Delta t_i^2) \qquad (2)$$

$$h = \sqrt{d^2 - q^2} \qquad (3)$$

若速度V为已知，则根据式（2）、（3）即可求出深度值h。

在V为未知时，可将（1）式两端同除以Δt_i，得：

$$\frac{l_i^2}{\Delta t_i} = V^2 \Delta t_i + 2Vd \qquad (4)$$

式（4）可看作一直线方程$y = mx + b$，其中V^2和$2Vd$相当于直线方程的斜率m和截距b，对不同的观测点，可得到不同的l_i和Δt_i值。若以$\frac{l_i^2}{\Delta t_i}$为y轴，以Δt为x轴，将所有的$(l_i, \Delta t_i)$都点在如图3-10的坐标系中，这些点将基本上沿一直线分布。直线的斜率$m = V^2$，直线的截距$b = 2Vd$，因此V及d值就可以求得，进而按式（3）可求出h值。在用本方法求解V及h值时，Δt值小于5—10ms的点最好舍去不用。因为Δt值本身有几毫秒的误差，当Δt值本身较小时，计算的

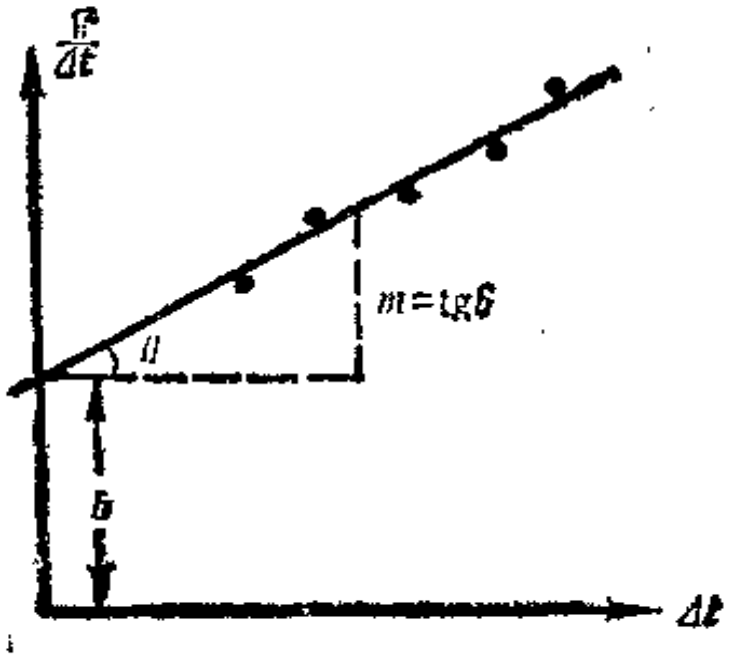


图3-10　求拟合直线的斜率及截距

（据桂林岩溶地质研究所）

相对误差就大，使点子的分布偏离直线较大。而Δt值较大的点与直线的相关性较好。

2.桂林岩溶地质研究所的计算方法 该法与地震学中确定天然地震震源位置的问题很相似，适用于：观测点可随地形的变化，任意布置在不同的高程和位置上。

设在试验区取定坐标系$OXYZ$（图3-11）。在坐标原点O布置一观测点。其余观测点可随地形任意布置在不同高程和不同位置上。设炸弹爆炸点的坐标为$S(p, q, h)$。地震波从震源S到达原点O的传播时间为t_0，到达第i观测点$P_i(x_i, y_i, z_i)$的传播时间为$t_i(i=1,2,3\cdots\cdots n)$，$n$为总的观测点数。假设介质是均匀的和各向同性的，纵波速度为V，则：

$$V^2t_0^2 = p^2 + q^2 + h^2 \qquad (1)$$

$$V^2t_i^2 = (x_i - p)^2 + (y_i - q)^2 + (z_i - h)^2 \qquad (2)$$

因为炸弹爆炸的起始时间是无法确定的，所以在地震记录上只能测定各道之间初至波的时差。设第i观测点与原点O之间的时差为Δt_i，则：

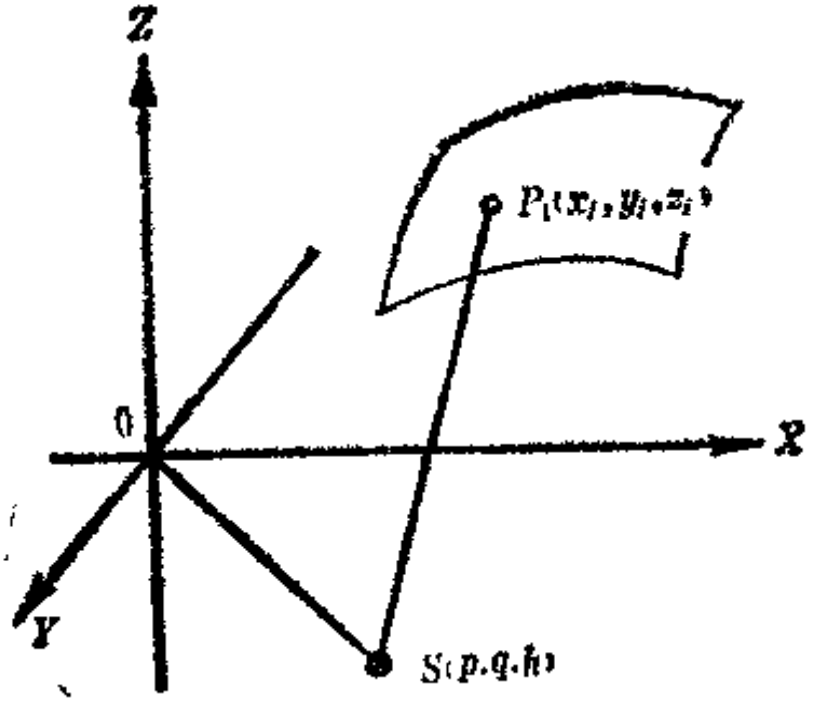
$$\Delta t_i = t_i - t_0$$

由式(2)减式(1)，并经整理简化得：

$$V^2t_0\Delta t_i + V^2\frac{\Delta t_i^2}{2} + px_i + qy_i + hz_i = \frac{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2}{2} \qquad (3)$$

$$(i = 1, 2, 3, \cdots\cdots n)$$

此处，观测点的坐标x_i，y_i，z_i可以实测，Δt_i可以从地震记录上读取。而V，t_0，p，q，h是5个未知数。但因存在关系式(1)，所以实际上只有4个独立的未知数。



$p_i(x_i,y_i,z_i)$—第i检波点坐标；$S(p,q,h)$—爆炸点坐标

（据桂林岩溶地质研究所）

图3-11　检波器及爆炸点在坐标系中的相对位置示意图

式（3）可看作由 n 个方程联立的矛盾方程组。设式（3）中的系数：

$$\Delta t_i = C_{i1}$$

$$\frac{\Delta t_i^2}{2} = C_{i2}$$

$$x_i = C_{i3}$$

$$y_i = C_{i4}$$

$$z_i = C_{i5}$$

$$\frac{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2}{2} = di$$

设式(3)中的未知数

$$V^2 t_o = w_1$$

$$V^2 = w_2$$

$$P = w_3$$

$$q = w_4$$

$$h = w_5$$

若采用距阵形式表示，则式(3)可改写成：

$$\boldsymbol{CW} - \boldsymbol{d} = 0 \qquad (4)$$

其中结构矩阵$\boldsymbol{C}$为$n \times 5$长方阵，$\boldsymbol{d} = (d_1, d_2, d_3 \cdots\cdots, d_n)^T$为$n$维向量，$\boldsymbol{W} = (w_1, w_2, w_3, w_4, w_5)^T$。

由于方程组中包含着矛盾，因而任何方程均不能成为真正的等式，引入剩余量f，方程组可写为：

$$\boldsymbol{CW} - \boldsymbol{d} = \boldsymbol{f}$$

$$\boldsymbol{f} = (f_1, f_2, f_3, \cdots\cdots, f_n)^T$$

从$\boldsymbol{f}^T \cdot \boldsymbol{f} = \min$的条件出发，可以导出最小二乘解$\boldsymbol{W}$所满足的法方程组，

$$\boldsymbol{C}^T\boldsymbol{CW} - \boldsymbol{C}^T\boldsymbol{d} = 0$$

法方程组的系数矩阵$\boldsymbol{A} = \boldsymbol{C}^T\boldsymbol{C}$的条件数（作为衡量方程组病态程度的指标）为原方程组条件数的平方，使病态程度大大增加。目前存在多种方法，能提高解线性矛盾方程组的精度和稳定性。在计算工作中，暂时采用了正变化法求解矛盾方程组，用电子计算机可同时求出V，t_o，p，q，h 5个未知数的值。

当所有观测点都布置在同一平面上时，可取$z_i = 0$，式

(3)就变为

$$V^2 t_0 \Delta t_i + V^2 \frac{\Delta t_i^2}{2} + px_i + qy_i = \frac{x_i^2 + y_i^2}{2} \qquad (3')$$

$$(i = 1, 2, 3, \cdots\cdots n)$$

同样可用解矛盾方程组的方法求出V，t_0，p，q值。虽然h值在解方程组时不能直接求得，但它可根据式（1）计算：

$$h = \sqrt{V^2 t_0^2 - p^2 - q^2} \qquad (5)$$

为了检验这一计算方法的所得结果是否正确，我们假设了三组正演数字模拟数据，然后由电子计算机求解矛盾方程组。解得的p，q，h，V，t_0值和原先给定的正值确值都列于表3-3中。第一二组模拟数据，假设观测点沿x和y轴布置在同一平面内，爆炸点S_1的投影位置在观测平面的第一象限内，$P_1 = 500\text{m}$，$q_1 = 800\text{m}$，$h_1 = -331.7\text{m}$。爆炸点S_2的投影位置在观测平面的第三象限，$p_2 = -500\text{m}$，$q_2 = -800\text{m}$，$h_2 = -331.7\text{m}$。在第三组数据中，假设有一半观测点沿x轴布置在不同高程上，而另一半观测点沿y轴在同一高程上，并设爆炸点S_3的坐标为$p_3 = 500\text{m}$，$q_3 = 800\text{m}$，$h_3 = -331.7\text{m}$。设地震波的传播速度$V = 5000\text{m/s}$。计算出的各道与原点之间的时差Δt_i列于表3-2中。在表3-3中列出了计算机的求解结果。从表3-3可以看出，第一、三组数据的p、q值求解精度很高，最大误差不超过1 m。这是因为爆炸点S_1、S_3在第一象限内，时距曲线有极小点。而第二组数据的p、q值误差较大，达20—30m。这是因为S_2在第三象限内，时距曲线没

表3-2A　　第一二组模拟数据

序号i	X_i m	y_i m	Δt_i (1) ms	Δt_i (2) ms
0	0	0	0	0
1	100	0	−9	11
2	200	0	−17	23
3	300	0	−22	36
4	400	0	−26	50
5	500	0	−27	65
6	600	0	−26	80
7	700	0	−22	96
8	800	0	−17	112
9	900	0	−9	129
10	1000	0	0	146
11	1100	0	11	164
12	1200	0	23	182
13	0	100	−16	16
14	0	200	−30	33
15	0	300	−44	51
16	0	400	−56	68
17	0	500	−66	86
18	0	600	−74	105
19	0	700	−78	123
20	0	800	−80	142
21	0	900	−78	161
22	0	1000	−74	179
23	0	1100	−66	198

（据桂林岩溶地质研究所）

表3-2B

序号i	X_i m	Y_i m	Z_i m	Δt_i (3) ms
0	0	0	0	0
1	100	0	600	59
2	200	0	550	46
3	300	0	500	34
4	400	0	450	25
5	500	0	400	17
6	600	0	350	11
7	700	0	300	8
8	800	0	250	7
9	900	0	200	8
10	1000	0	150	12
11	1100	0	100	18
12	1200	0	50	28
13	0	100	0	−16
14	0	200	0	−30
15	0	300	0	−44
16	0	400	0	−56
17	0	500	0	−66
18	0	600	0	−74
19	0	700	0	−78
20	0	800	0	−80
21	0	900	0	−78
22	0	1000	0	−74
23	0	1100	0	−66

（据桂林岩溶地质研究所）

表3-3　　计算误差统计

参数	给定值	爆炸点S_1		爆炸点S_2		爆炸点S_3	
		计算结果	误差	计算结果	误　差	计算结果	误　差
$\|p\|$	500m	499.56m	0.44m	478.71m	21.29m	499.98m	0.02m
$\|q\|$	800m	800.15m	0.15m	772.97m	27.03m	800.88m	0.88m
$\|h\|$	331.7m	370.7m	39.0m	298.8m	32.9m	331.5m	0.2m
V	5000 m/s	4892.8 m/s	107.2 m/s	5039.7 m/s	39.7m/s	4894.4 m/s	105.6 m/s
t_0	200ms	207.1ms	7.1ms	189.9ms	10.1ms	207.4ms	7.4ms

（据桂林岩溶地质研究所）

有极小点。此外，第一、二组数据的h值计算误差较大。这是因为第一、二组数据假设观测点是在同一平面内，h值是用式(5)计算的，而V及t_0的计算误差必然要影响h值的计算精度。在第三组数据中，由于观测点不在同一平面内，h值可通过解矛盾方程直接求得，因而精度较高。可见，为了精确测定爆炸点的深度值，观测点最好布置在不同高程上，而且有较大的相对高差。岩溶山区起伏不平的地形，虽然给野外工作带来困难，但却给深度值的测定带来了好处。也就是说，不利的因素在一定条件下可以转化为有利的条件。为了增加观测点之间的高差，在有钻孔的地区，可考虑将部分检波器置于钻孔中。

四、南斯拉夫野外落水洞中的试验实例

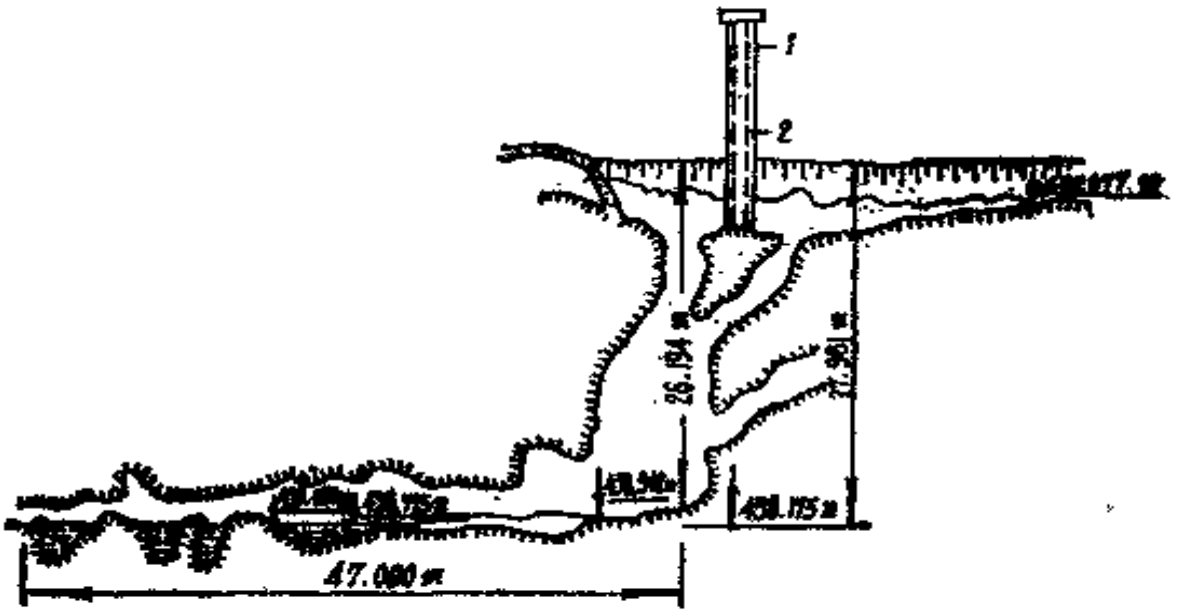
在南斯拉夫试验时，选择了法特尼柯坡立谷的巴什米卡

地下河落水洞为投放点。事先对落水洞进行了测绘，在洞口树立了用脚手架管子做成的塔。塔的横断面为2 m 宽的正方形，高16 m。从塔顶到主要落水洞的进口处安装有直径为20cm的薄金属管以便将炸弹发射到落水洞中，进入地下河道。

炸弹装填1000 g 左右的可塑速爆炸药。这种装填量的炸弹具有很低的浮力，比重略小于水。因此，它不会沉没和停留在河道的底部。另外，如碰上地下河道的顶板，也能在悬浮状态下借用地下水力坡度产生的推力，顺利地通过地下河的咽喉部分。

为了能够将炸弹顺利通过充满了水的发射管而进入地下河道中去，采用了一个直径略大于炸弹的水泥球，将炸弹推下去。

投放情况如图3-12所示。



1.发射架；2.发射管

图3-12　巴什米卡落水洞投放点纵剖面图

上面是因洞口小，人不能进入，必须在落水洞口投放时，采用的措施。我国大多数的地下河道，人均能进入，就不必采用这种方法了。

试验时间选定在1974年1月，正是法特尼柯坡立谷的洪水期，落水洞中的水柱高13m。平原上的水位每24小时降低0.5m，落水洞周围的一部分平原上都积满了水，发射塔顶露在水面。在确定地震检波器的位置前，必须熟悉影响试验的诸因素，如地形、地质构造、洞穴情况、地下河的流向以及流速等。在此基础上，在石灰岩上选择两条相互垂直的直线。共有24个检波点，沿北东—南西有15个地震检波点(1—15)，布置在95m一段距离内，而沿北西—南东线10个地震检波点在150m段距离内。因此，第一条线的总长度为1330m，第二条线的总长度为1350m。根据测量结果定出单个检波器设置点的位置和高度。每个检波点都有两台平行设置的地震检波器（6.5T/s·Hz，灵敏度为0.7V/cm·s)。为了提高检测弹性波的能力，利用石膏将检波器固定在灰岩上。

地震波用美制HTL7000B型24个波道的地震仪记录。该仪器的效能高，最大增益为120dB。这台仪器的最大记录长度为45m软片。在这种情况下，记录速度可调整到0.33m/s，从而连续记录的有效时间可达150s。记录速度尽量选择高些，可精确地读出从各个地震检波器来的第一次到达的弹性波。

用3枚炸弹做试验，时间的操纵和电起爆引信的连接是在发射塔上完成的，发射、定时和爆炸的情况如表3-4。

表3-4

炸弹名称	发射时间(h)	定爆间隔(h)	爆炸时间(h)
A	11：00	1	12：00
B	11：30	2	13：30
C	12：00	3	15：00

在每次预定爆炸前30 s，将地震仪打开进行操作，以保证炸弹提前爆炸时，也能记录到弹性波。事实上，这种顾虑是不必的，所有炸弹爆时误差均小于± 5 s。

通过对所记录的初至波相对时间的读数，并将它应用到各个检波点，可得出各个炸弹爆炸的传播时间曲线，并呈双曲线状，清楚地显示出传播时间的极小值。证明爆炸是在检波线周围的地区内发生的。这可使用简单的图解法来确定各个炸弹的爆炸震中，所得数据如表3-5。

表3-5

炸弹名称	定时间隔	爆炸点距发射塔距离 m/θ
A	1 小时	40/132°
B	2 小时	72/132°
C	3 小时	135/112°

由于爆炸点和大部分检波器之间的距离较大，大大超过可能的爆炸点深度，从而不可能根据这些数据确定爆炸的震

源。为了能计算爆炸点的深度，检波器的布置必须尽可能集中在预计爆炸点附近。

五、桂林岩溶地质研究所的野外试验实例

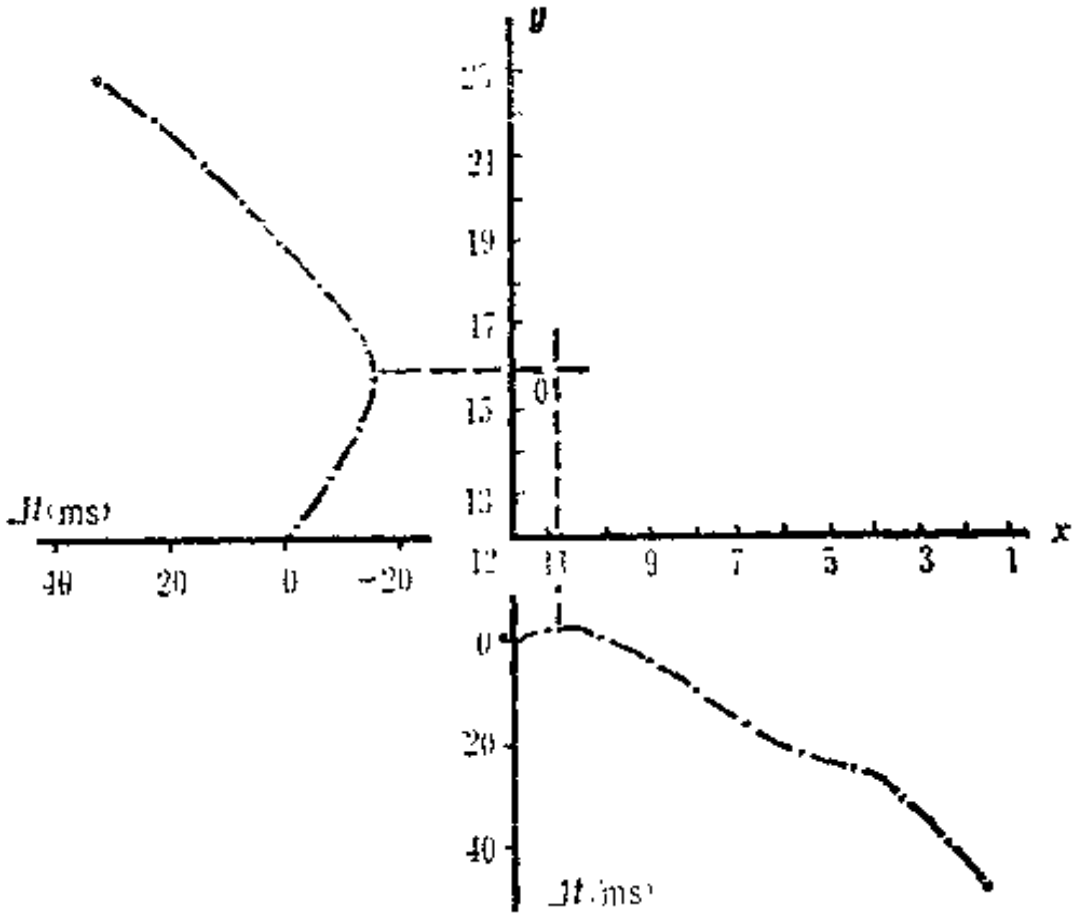
检测仪器：DZ71型24道模拟磁带地震仪。该仪器的磁鼓每转一圈为6秒钟。扣除磁带接头部分，有效记录长度约为5.5秒。电子表定时器的定时精度达1秒钟，因此在5.5秒的记录长度内肯定能将初至信号记录下来的。模拟磁带地震仪用作炸弹试验的主要缺点是记录初至起跳不灵敏，记录到的初至波形不尖锐，降低了Δt值的读数精度。而且仪器比较笨重，给野外工作带来困难。

野外试验的内容主要有：

（1）在爆炸点坐标为已知的条件下，用仪器记录地震波，并根据时差反算爆炸点坐标，检验能否达到预期效果。

（2）试验炸弹在地下河中的漂流及定时器的可靠性。用地震仪记录爆炸产生的地震波并计算爆炸点位置。

第一项试验是在桂林附近进行的。将药包放在钻孔内爆炸，因此爆炸点的空间坐标是已知的。在钻孔附近选定一参考坐标系，沿x、y坐标轴每隔40m布置检波器(3-13图)。由于地形平坦，所有检波器基本上都在同一高程上。在孔内30m及50m深度各放一炮，在同一图上还绘出了50m深度处爆炸所记录的时距曲线。爆炸点平面坐标的计算结果列于表3-6。与经纬仪实测结果比较，最大误差为13.5m。从图3-13的时距曲线可以看出，在第11及第16道检波点，时距曲线有极



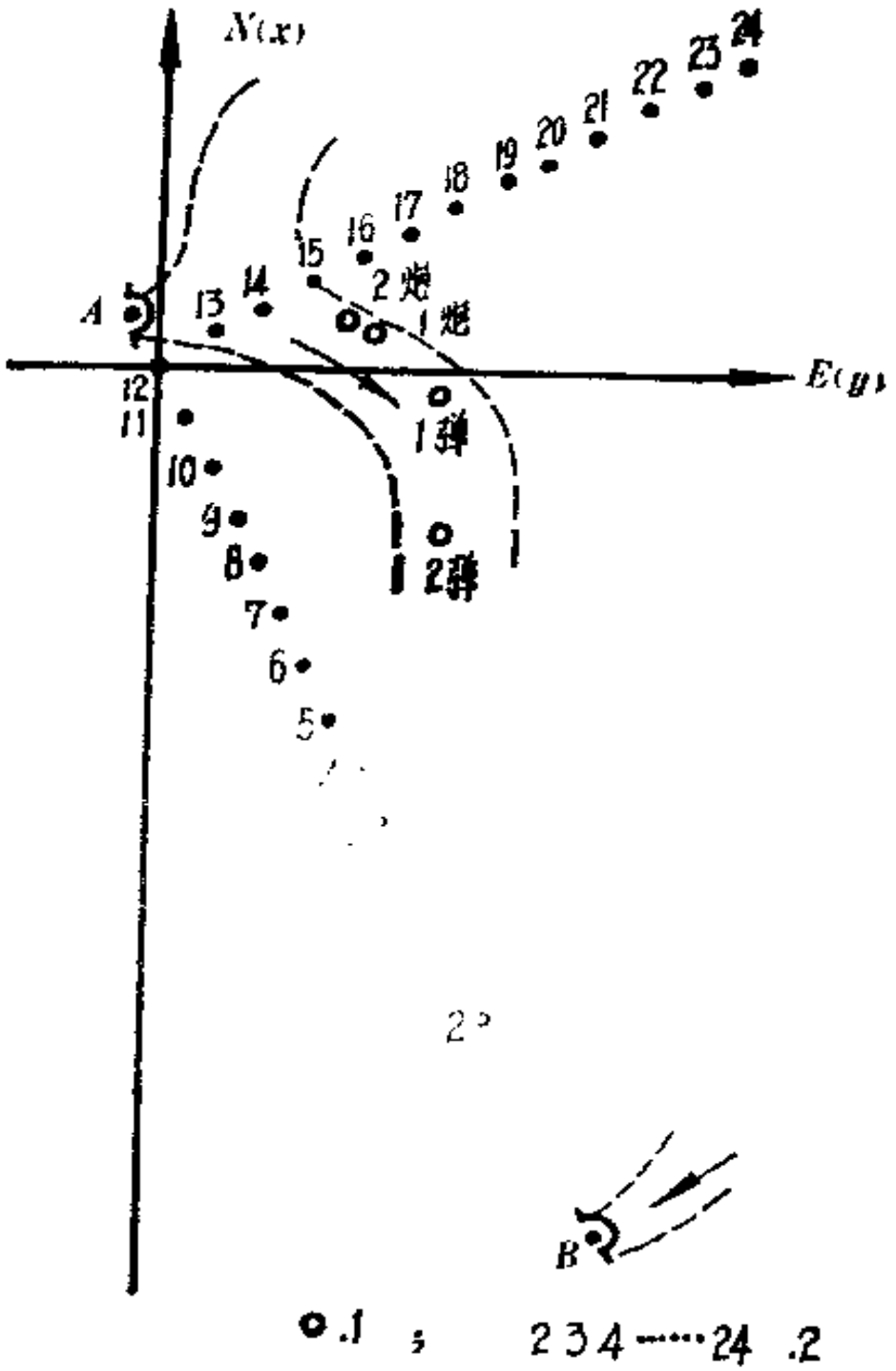
1.钻孔实际位置；2.时距曲线；3.检波器编号

（据桂林岩溶地质研究所）

图3-13　检波器排列及相应的时距曲线图

表3-6

坐标	实测值	第1炮(h = 30m)		第2炮(h = 50m)		图解法结果	
		计算结果	误差	计算结果	误　差	交会结果	误　差
p	29.7m	37.4m	7.7m	23.3m	6.4m	40m	10.3m
q	148.5m	140.7m	7.8m	135.0m	13.5m	160m	11.5m



1.炮点位置，2.检波器编号

图3-14　检波器排列及炮点位置示意图

（塔林岩溶地震研究所）

小点。因此若用图解法求解，爆炸点位置可定在通过这两个极小点的垂线交点上。深度值h可用前面介绍的解析法求解。当取速度值$V=6000$m/s时（此值是根据解矛盾方程的结果确定的），求得的深度值分别为31.7m和48.9m（正确值为30m和50m）。当速度值作为未知值来计算时，深度计算结果分别为40m和60m。

第二项试验：即炸弹的漂流及定时起爆试验是在桂林附近的南圩地下河进行的。这段地下河入口与出口之间的直线距离约180m。地下河仅在河床底部有水流，上部为空洞，洞顶高约10m左右。检波器排列如图3-14所示。第1到12道检波器基本上沿等高线布置，第12到24道检波器顺倾角约14°的山坡布置，即检波器基本布置在一个倾斜平面上。由于地下河长度不大和地形条件的限制，多数检波器间距为10m。在正式投放炸弹前，为测定地下河流，进行了投放乒乓球试验。从A点投放的乒乓球，多数经12—20分钟从出口B点漂出。根据这一数据，确定了两枚炸弹的延时分别为11分30秒和16分55秒。但不巧在投放炸弹时，正值上游水坝关闭，地下河的流量、流速都明显减小，使两枚炸弹未能漂流很远就爆炸了。在入口A附近还放置了两个固定药包，也由定时器引爆。根据这4个爆炸记录计算出来的爆炸点位置也示于图3-14中。

总的说来，影响爆炸点空间坐标的计算精度的主要原因是Δt值的测定误差。当Δt值的测定误差较大，整个时距曲线偏离双曲线形状很大时，矛盾方程组的解就变得不稳定。特

别是V及t_0值主要是由双曲线的曲率确定的。当观测点在同一平面的情况下，深度值h又与V及t_0有直接关系，因而Δt的误差较大时，h值往往难以算准。而相比之下，检波点坐标的测量精度是很高的，它们的误差对计算结果的影响，较之Δt的误差影响要小得多，完全可以忽略不计。

影响Δt值测量精度的主要原因有以下四个方面：

（1）地震仪本身的时间测定误差。目前所用地震仪的时间读数精度一般为 1 — 2 μs。

（2）在计算公式中，假设介质的波速是均匀的，但实际上介质的波速不可能是完全均匀和各向同性的，从而使时距曲线偏离双曲线。

（3）低速带厚度变化给Δt值带来影响。

（4）当炸弹的能量不够大时，远道的初至起跳不尖锐，有时甚至可能造成相位对比的错误而产生较大误差。

在这几项原因中，仪器本身的误差与其他几项相比是较小的。为进一步提高时间读数精度需提高仪器的记录带走带速度。介质波速的不均匀性很难精确测度，因此暂时无法作校正。目前有可能校正的是低速带的厚度变化。如果在每个检波点附近都进行低速带厚度测定，低速带校正是不难做到的。至于能量问题，只有通过采用高威力炸药和多检波器组合的方法来解决。

六、试验体会

1.经试验，认为该法基本具备了实际应用条件。为提高

试验效果，必须采用高威力炸药及优质雷管。在接收仪器方面，最好能采用光点记录地震仪或数字磁带地震仪。

2.在观测条件较好的情况下，爆炸点的平面坐标测定误差一般不会超过半个检波点距。但当观测点在同一平面内时，深度的测定误差较大。

3.通过解矛盾方程组求爆炸点空间坐标的方法，特别适用于地形起伏的山区，检波器不在同一平面的情况，而且能较精确地测定爆炸点深度。因此这一计算方法具有一定的灵活性和优越性。

4.示踪时，必须具备良好的炸弹投放条件，并要求地下河有一定的流速，河道比较畅通，才能取得较好的效果，在应用上有一定局限性。

七、对该法改进的设想

该法是一个点接着一个点地确定地下河道的位置，尽管采用多个炸弹，得到多个点，也只能是地下河运动轨迹线上的极少数点，还不能充分反映地下河的运动轨迹。这也是今后评价问题中的不利因素。

要克服上述的不足，可对该法进行改进，即在塑料或金属壳内，安装一台微型发报机，投放后随着在地下河道不停地流动，它不断地发射电磁波，在预计地下河可能流经的地面上，安装一台收报机，不断地接收地下发射的电磁波。这就有可能得到地下河运动的完整轨迹线，并可避免由于炸弹的危险而带来的麻烦。这种改进的设想已与有关研究部门协

商，认为是可行的。

参 考 文 献

[1] D.Arandjelovic, P.Milanovie, A Filip, P. Ramljak.,Determination of Space Position of Underground karst channel «Karst Hydrology and Water Resources» Proceeding of the U -Yugoslavian Symposium, Dubrovnik, June 2—7, 1975.

[2] 陈滋康、陈定容、覃政教、卢呈杰:“地质炸弹测定地下河位置的研究”，《中国岩溶》，《中国岩溶》编辑部，1983年第1期。

第三节 电导率法示踪

电导率法是一种简便的物理方法。用电导仪测定水中电导率的变化，以确定地下水的连通情况。这种方法可直接读数，检测速度快，精度高，易普及和推广。

一、基本原理

地下水在温度不变的情况下，其电导率基本保持定值。当在地下水中投入食盐等电解质示踪剂时，水的导电能力增强，电导率增大。根据这一特点，可在地下水的上游处投放电解质示踪剂，在下游取水样用电导仪测定电导率的变化情

况。如果水样的电导率增高，超过天然背景值，出现高电导率带，那就是收到了示踪剂，说明投放点和接收点之间的地下水是连通的。如果电导率始终保持天然背景值，不出现高电导率，说明投放点和接收点的地下水互不连通，不属同一地下水系。

二、操作方法

常用的电导仪是DDS-11A型电导仪。检测时，把水样和一瓶已知电导率的标准浓度氯化钾溶液放入电热恒温水温箱中，并将温度保持在25 C，首先把电导仪的测量电极放入氯化钾溶液中，从指示器读取该溶液的电导率大小，以便对电导仪的性能和精度进行评价，然后用25℃蒸馏水冲洗测量电极，再测水样的电导率，并登记上表，绘制示踪的时间过程曲线。每测完一个水样后，均需用25℃蒸馏水冲洗，目的是避免离子污染，影响测量精度。这种方法操作非常简单、方便、迅速。

电导率与电阻率互为倒数关系，常用单位是：S/m或毫姆欧/厘米、微姆欧/厘米。

在一般情况下，溶液电导率的大小与温度成正比，当温度升高1 ℃时，溶液电导率的增值接近一个常数。例如，KCl溶液的浓度为0.01*N*时，浓度每增加1℃，电导率则增加26.3微姆欧/厘米（图3-15）。因此，在检测水样电导率时，为了避免温度变化的影响，必须配备电热恒温水温箱，也就是这个道理。

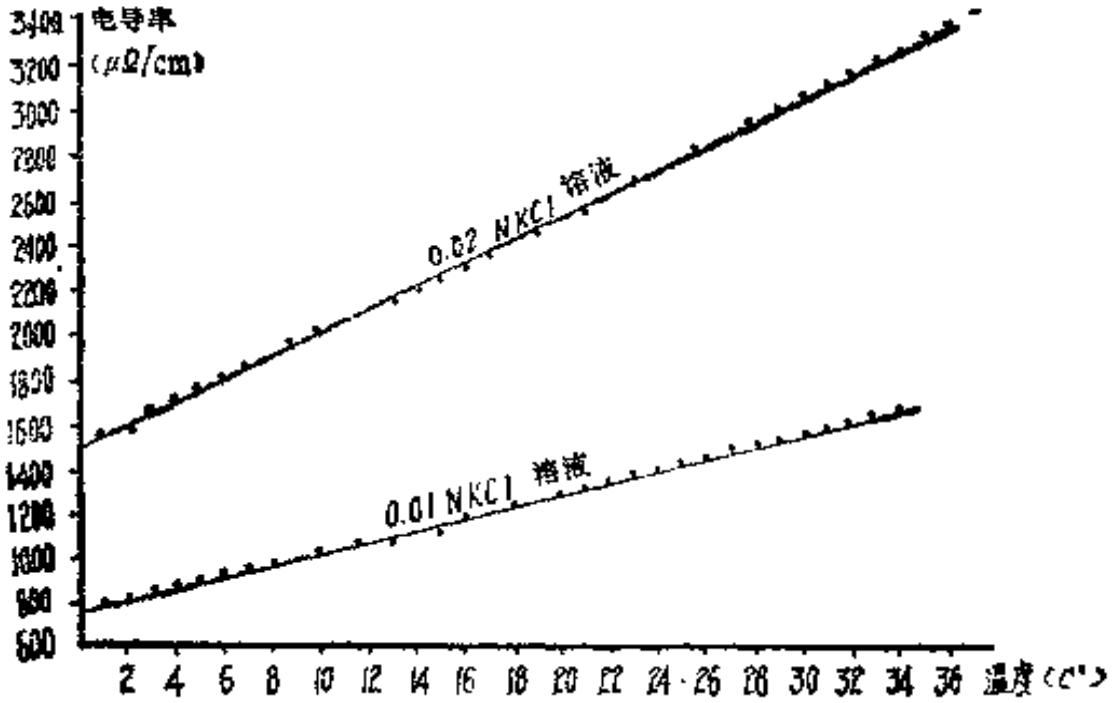


图3-15　不同浓度的氯化钾溶液的电导率与温度关系图

当温度一定时，溶液的电导率与浓度成正比，其比值接近某一个常数。

参　考　文　献

[1]　宋林华，《电导率在岩溶研究中的应用——以贵州省德江县城关地区为例》，1978年9月。

[2]上海地质仪器厂、河北省水文地质大队，“DWS电导仪的试制”，《水文地质技术方法》，1974年第3期。

第四节　电阻率法示踪

电阻率法与电导率法一样，也是一种简便物理方法，只

是在仪器设备、检测方式上有所差异。该法曾在广西红水河凤凰电站、左江那么电站、四川南桐煤田的地下河中做过试验，取得较好的效果。

一、基本原理

原理与电导率法基本相同，多采用食盐电解质为示踪剂。地下水在一定条件下，电阻率的变化极小，当含有食盐时，电阻率则降低，若食盐浓度越大，电阻率降低越明显。例如，红水河凤凰电站下丹地下河作连通试验时，地下水在投放食盐前测得的电阻率最高为15.4Ω·m，最低为15.0Ω·m、当含有食盐的地下水通过时，电阻降至9.4Ω·m左右，形成低电阻异常带。根据这一特征，利用地下水电阻率的变化，即可确定地下河的连通情况。

二、井液电阻器示踪

这种方法是近年来由广西电力勘测设计院设计的，在广西的一些电站试验，效果良好。

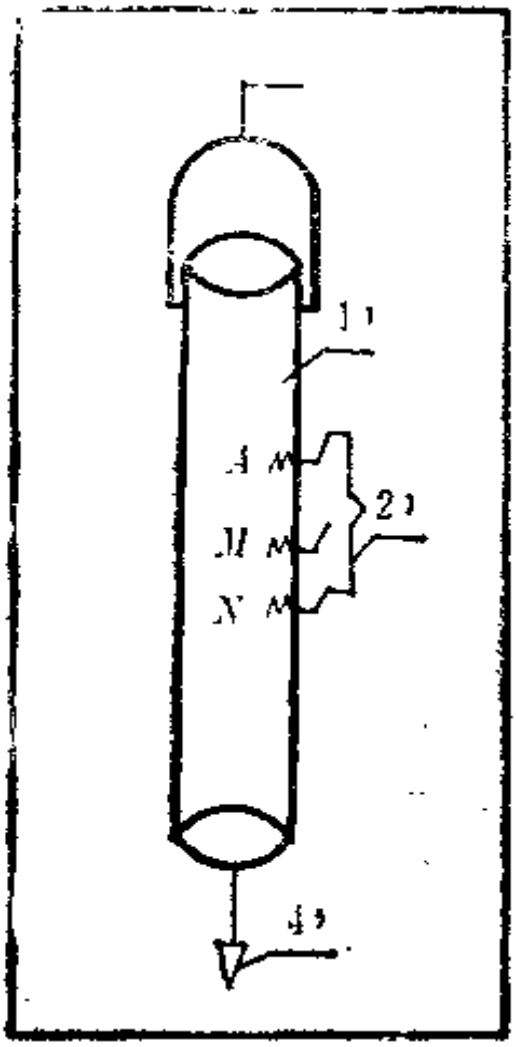
1.连通试验的试剂和设备 （1）食盐电解质示踪剂若干（其它电解质亦可）。数量根据地下河流量与流速的大小而定。

（2）电位计一台。

（3）45VB电池一块。

（4）井液电阻器1个。其结构如图3-16。

2.试验程序



1.橡皮胶管长度和直径根据地下河流量大小而定；2.A，M，N为电极系，A为供电电极，M，N为测量电极，$A_0 \leqslant H$（H为橡皮管直径）3.挂（吊）环；4.锤球（铜或铁）。

图3-16　井液电阻器

（据梁新）

（1）将井液电阻器固定在地下河下游出口处或下游天窗溶洞水中。

（2）在水文地质调查的基础上，于地下河上游溶洞水中投放食盐，数量根据流量和流速大小而定。例如，下丹地下河的流量和流速都较大，一次试验投放食盐150kg多；而那么地下河的流量与流速都较小，只投放食盐25kg，即能满足测试要求。

（3）一般在投放食盐前10—30分钟就得进行观测记录，每5—10分钟观测一次。当发现水的电阻率开始降低时，要适当增加测次，直到电阻率恢复正常时，才逐渐减少测次或停止观测。每观测一次，要记录时间、电流、电位差。

（4）根据电位计测出的电位差ΔV与电流I，代入公式

$\rho_s = K \frac{\Delta V}{I}$，求得水的电阻率$\rho_s$

K为电极的装置系数。

$$K_{AMN^{\infty}} = 2\pi \frac{\overline{AM} \cdot \overline{AN}}{\overline{MN}}$$

“无穷远”供电电极B，一般打在溶洞口地面即可。

3.试验资料的整理和解释

（1）将各测次的电阻率ρ_s与时间t，绘制成ρ_s—t示踪曲线图，如图3-17。

（2）根据ρ_s—t曲线图的形状，可分为3段。第1段电阻率在15.0—15.4Ω·m，变化不大。可解释为还未发现食盐通过。第2段电阻率由15.0Ω·m降低至9.40Ω·m，为低阻异常带，是因含有食盐的水通过的结果。可解释为投放点与检测点之间的地下水是相互连通的。第3段电阻率在15.0—15.6Ω·m之间，变化较小，地下水电阻率恢复正常。可解释为上游投放的食盐已被水带走完毕。

（3）如果ρ_s—t关系曲线起伏不大，电阻率变化较小，始终保持天然背景值状态，没有出现低阻异常带。这就说明所测试的两处地下水互不连通。

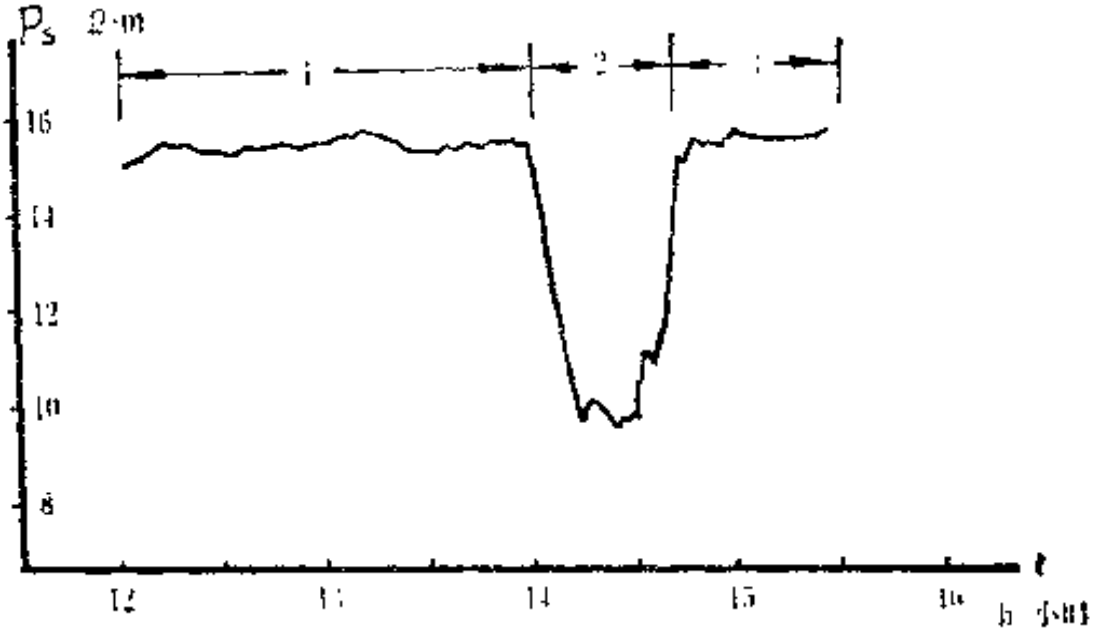


图3-17　红水河下丹村地下河ρ_s—t示踪曲线

（据梁新）

（4）可利用连通的ρ_s—t示踪曲线，以及两处地下水的高程和距离，计算出地下河的流速、流量和水力坡度等值。

4.其它

（1）该法也适用于钻孔间地下水的连通试验。在观测时，井液电阻器最好放在钻孔地下水通道的位置；如果对钻孔地下水通道位置弄不清时，要不断上下移动电阻器，以便提高检测效果。

（2）如果电极装置过小，测得的电流读数较小；同时因地下水流动的影响，在观测电位差时，电位计指针有点摆动，所以井液电阻器直径与极距要适当加大。同时，每次观测时要迅速、准确，要增加测次。

三、高灵敏度电阻仪示踪

这种方法最初由四川省地质局涪南地质队设计的，曾在四川南桐煤田的地下河中作过试验。由于电阻仪具有很高的灵敏度，先后在数条形状复杂、流量达2m³/s，长达7—8km的地下河中，投放少量食盐电解质后，仍获得较好的连通效果。

1.连通试验的试剂和设备

（1）食盐电解质示踪剂若干（其它电解质亦可，如氯化氨等）。

（2）ЭЛ-1型电位计一台。

（3）毫安表一台。

（4）B电池一只。

（5）手摇电动换向器。

（6）液体电阻计。

以上设备即可组成一台高灵敏度电阻仪(图3-18)。

2.试验步骤

（1）将适量食盐于确定的投放点投入地下水中，其用量可参照表3-7。表中食盐数量适宜流量为2m³/s、中等矿化度地下水(0.5—1g/L)，地下水矿化度极高地区不宜使用此法。

（2）在检测点（地下河天窗、出口处和钻孔等）布置电极，并把井内液体电阻计竖立于水面以下，将各仪器按图3-18的线路接好。

（3）在投食盐前10—30分钟，就得进行观测记录。一般

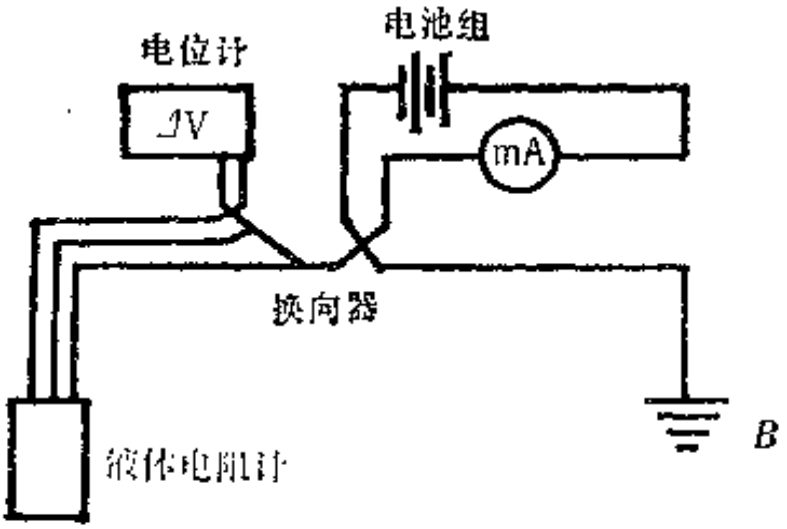


图3-18　高灵敏度电阻仪

表3-7

距　　离(km)	2	4	6	8
食盐数量(kg)	10—30	40—60	60—80	80—100

每5—10分钟用电位计观测一次，当发现水的电阻率开始下降时，要适当增加测次（可每2—5分钟观测一次）。电阻率恢复正常后，应再进行几小时的观测，以了解是否还有异常变化，如无异常变化，观测方可结束。

（4）根据毫安表测出的电流 I 和电位计测出的电压 V，用下列公式求算电阻率：

$$\rho_t = K\frac{V}{I}$$

式中，K—仪器本身常数

V —电压(mV)

I —电流(mA)

(5)根据各测次的电阻率ρ_s和时间t，绘制ρ_s—t示踪曲线图。图中出现的低阻异常带，是含有食盐的水通过的结果。出现这种异常带即说明投放点与检测点之间的地下水是连通的。

参 考 文 献

[1] 梁新，“电阻率法在暗河连通试验中的应用”，《第三届岩溶地质学术会议文件》，1983年10月。

[2] 四川省地质局涪南地质队，“介绍一种长距离暗河联通试验的新方法”，《水文地质工程地质》，1960年第4期。

第四章　颗粒示踪法

充当颗粒的常有聚苯乙烯小球（直径0.2—3mm）、塑料粉、乒乓球、石松孢子等。将它们于投放点投放后，在接收点用生物捕捞网或其它方法拦截这些颗粒。如有捕获，说明投放点与接收点的地下水是连通的。为了能满足在几个水点同时进行连通试验的需要，还可将颗粒染成红、黄、蓝、绿、紫等各种颜色。分别同时投放后，再于接收点收集和鉴定分析。由于这几种示踪剂的使用方法大同小异，这里仅将较为复杂的石松孢子示踪介绍如下。

第一节　石松孢子的基本特征

石松孢子（以下简称孢子）示踪剂适用于各种裂隙地下水、管道水流和地下河的连通试验。它具有广泛的实用性。

这种方法先由奥地利人马伊尔（A.Mayr）提出来。不久，岩溶学家马尤因(V.Maurin)和佐特尔（J.Zotl）在澳大利亚大量采用染色孢子示踪，获得成功后，这种方法就广为欧洲、牙买加和美国的岩溶学家和洞穴科学家所采用。采用

后普遍认为，孢子是目前所知的地下水示踪剂中较好的一种，在国外的岩溶和洞穴学文献中已有许多论述。

这种方法1974年开始引进我国，先后在广西、贵州等地的岩溶地区进行试验，经多年的实践后证明效果良好，值得推广。

一、孢子的结构和形态

孢子俗称石松粉，即多年生蕨类植物的花粉。属蕨类植物门石松纲中石松目之石松科、属的一种，学名石松。是我国南方土产部门收购的一种土特产品，原系航空工业精密零件的翻砂材料，用于地下水连通试验是一种新尝试。

孢子为黄色粉末，在15—20倍的放大镜下能辨清颗粒，含49%的脂肪，易燃；比重为1.05—1.09，与水的比重相近，能在水中悬浮流动，接近于实际流速；能穿过涤确凉之类的布料，可在大量的流动水中长时间留存，规格有120目和200目两种。在放大200倍的显微镜下观察，孢子表面被一层细网膜所覆盖，其密度取决于年龄、干燥程度、风化程度等一系列因素。直径一般约30μm侧面近圆锥形、极面近钝三角形，透明、有蜂窝眼及伞形构造，可以着色，有通过砂卵石层的能力。我们常使用的是四川省泸州地区的孢子，直径30—40 μm之间，有时个体不完整，透明，折光率小于1.54，在单偏光岩石显微镜下为负低突起，也就是孢子的折光率（$N=1.48$—1.54以下）约低于树胶的折光率（$N=1.54$），呈淡绿色，具多色性，正交偏光镜下为淡黄色

(图4-1)。

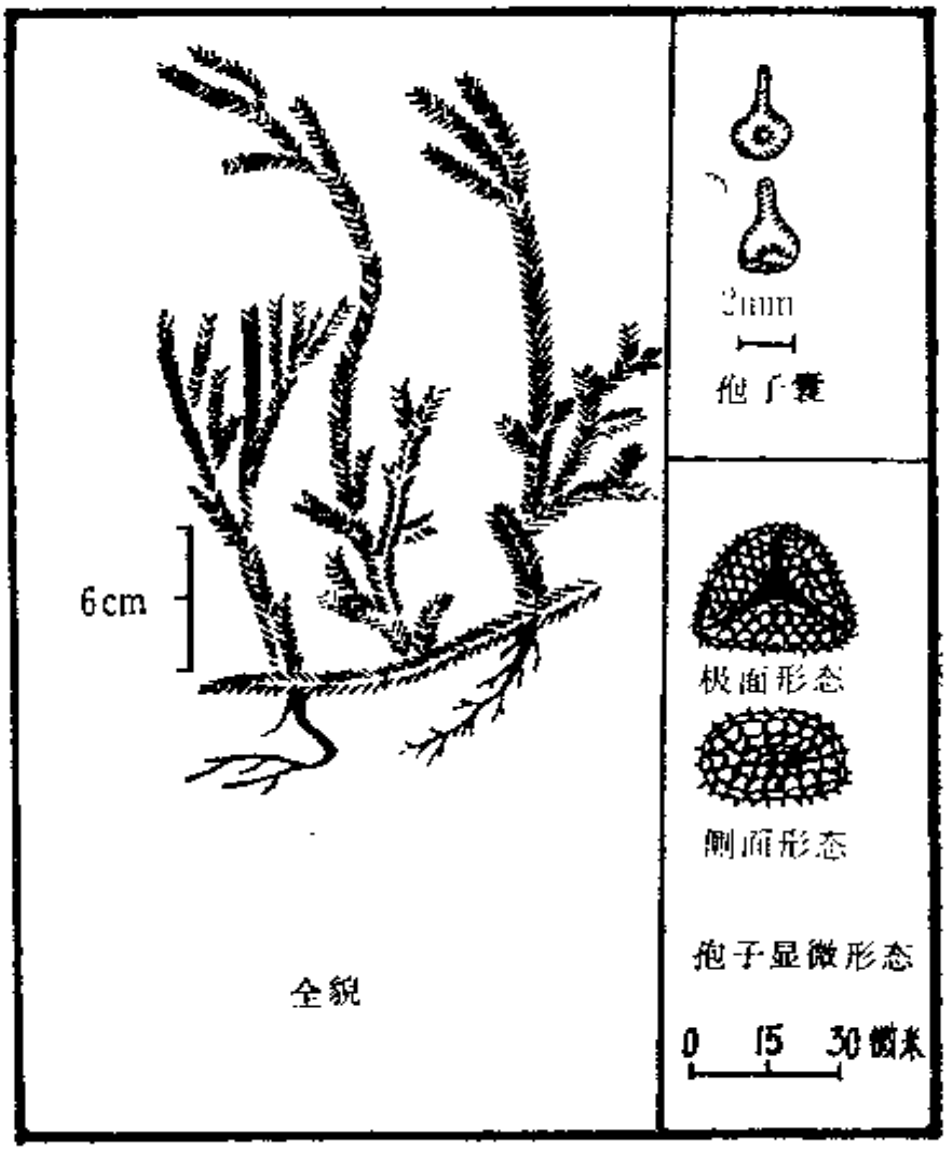


图4-1 石　　松

二、孢子的染色及贮存

孢子的染色意义在于：一是与地下水中可能携带的当地

无色孢子相区别；二是染色后，易检测；三是可采用多色孢子同时进行多点投放和接收。

孢子可用石绿、品红、结晶紫、沙黄、碱性棕、藏红等碱性染料将它染成红、蓝、绿、紫、棕五种颜色。染色程序是用碱性染料配成染色液，染料为孢子重量的 5 —15‰，水为孢子重量的 3 — 4 倍。把孢子徐徐倒入染色液中搅拌，用文火慢慢煮沸 1 小时后，（每5kg重的干孢子）加入 300g 尿素，800g甲醛液（10%的液体甲醛）和 485g 10% 的氢氧化钾。这样就会使色素持久地固定在孢子内。有条件的地方还可用树脂涂层进行防护；但这种化学剂会放出极为有害的气体，因此要在化学罩下，在通风间或室外进行。涂有化学涂层的孢子，适用于含有酸性或大量杂质的地下水流的连通试验。

孢子最好调成糊状，才方便使用。若留作备用，或染色不便，可将孢子用电烘箱或大铁锅烘干。烘干前，先用水漂洗数次，这样有助于解除多余的化学剂。

孢子烘干后，可用双层塑料袋或塑料桶密封贮存，也可用大口的一加仑装爱尔金(Nalgene)瓶。瓶上的螺纹盖必须严密。爱尔金瓶适用于野外运送和贮存。

贮存的孢子要放在阴凉处，以避免变质。用树脂涂层的孢子，以泥浆状贮放在室温下是不会发生问题的。

孢子烘干、包装的目的是为了改善室外投放条件（特别是深洞投放），方便远程运送，避免“污染”，能长期保存，以免霉烂。

第二节　孢子示踪步骤

一、孢子的投放

把已烘干成粉状或未烘干的糊状染色孢子加水稀释，直接缓慢投入有一定流速的地下水投放点中，并记录投放时间、数量、地下水流量和水位标高。投放量的确定，要根据当地地下水流量，过水通道的大小与发育的完善程度。国外的一些资料认为，当流量为0.3m³/s时，孢子的用量是600g/km。我国情况见表4-1。

二、孢子的取样

在固定接收点，指定人员值班，定时（约半小时一次）用500或1000ml塑料水样瓶，在水流的主流线上取水样。也可根据地下水的连通情况，加密或放宽取样时距。另外，还可采用捕捞网捕捉孢子，可减轻工作量，增大孢子的捕捉机会。

孢子捕捞网：圆锥形，一端大张口，直径可为35—55cm，小口端套有收集样品瓶。捕捞网可用尼龙网，也可用较致密的电力纺绸（纺绸，是生丝、绢丝织成的薄质平纹绸。其中电力织机生产的叫电力纺）或高级丝绸缝制。网眼尺寸一般不得大于30—40μm，张口端的最大有效直径不小于水流横断面的10%。网前的框架要加盖一层铁丝网（30目每平方厘米），

表4-1　孢子投放量与流量、距离关系的对比

投放点	接收点	投、接点距离(m)	接收点流量(t/s)	投放量(kg)	收到的孢子数（个）
贵州油槽沟	标水岩	3910	0.600	20	210以上
贵州关坝塘	赖子洞	4000	0.025	20	4000以上
	坝　下	4200	0.020		3000以上
贵州360蹬	菜花洞	1800	0.600	25	1
	母猪洞	5200	0.800		3
广西丹怀洞	岜黎泉	1625	0.03～0.02	6.75	4
	上岭洞	2250	0.07～0.03		1
广西20号洞	10号洞	1280	0.270	13.25（湿重）	5
	11号洞	1500	0.240		4
广西14号洞	10号洞	500	0.270	10（湿重）	4
	11号洞	635	0.240		110

（据贵州工学院和中国科学院地理所资料）

以防杂物流入网中；支撑框架可用木材制作，竖立构件和底坐间用铰链连接；可使框架折叠，以便运输；底部要用较重而结实的金属网或木条框，增大框架的稳定，以确保在水中捕捉孢子。根据实际情况，木框架也可改制成铁架(图4-2)。

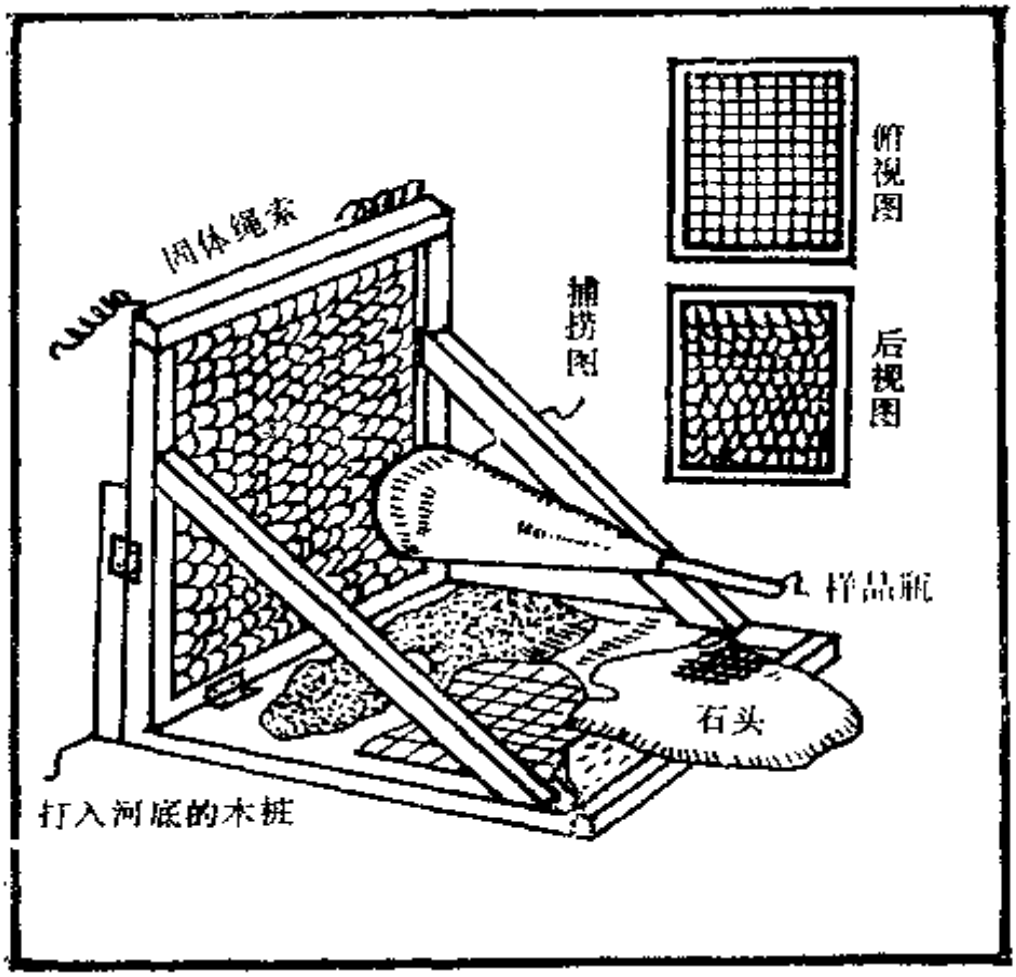


图4-2　袍子捕捞网安装示意图

捕捞网所放位置，要视当地的地质和水文地质情况，由熟悉水文地质的人员确定。一般放置在具有较大排水量的地下水管道或泉水部分，流速不宜过大。若水位较深，框架还需以短桩打入河床，用绳索拴固于岸边。要准备备用网，以便工作网损坏后能及时更换。取样时将框架的捕捞网取下，把沉积物冲入拴在网底的小瓶内，取下采样瓶（采样瓶也可用 25ml 的带塞比色管代替）盖好，装入木箱，运往实验

室检测。然后再换上清洁的取样瓶，把网重新安装在框架上。

三、孢子的检测

孢子的检测一般在实验室进行，可分制片和镜下鉴定两个阶段。

1.制片 可采用离心分离和真空分离两种方法：

（1）离心分离法。将水样放置静止处，让其沉淀5小时左右后，用小皮管虹吸水样瓶中的上、中层水，留下的水样约占原来水样体积的$\frac{1}{10}$。摇匀瓶中的余水，倒入离心管，编号、称重，使每个水样相等，然后放入3000r/min的电动离心机中离心沉淀10分钟。取出离心管，用洗耳球将上部水液吸掉，用玻璃棒搅匀余液，并蘸涂在滴有甘油的载玻片上，用盖玻片盖好，排除与载玻片间的空气，样品薄片即告制成。

若用捕捞网提供的样品，由于含泥土等杂质较多，应先静置沉淀，吸去上、中层清液，在带泥的余水中加比重为2.1的杜列重液或镉重液，充分搅拌后，分别倒入离心管，称重，离心约半小时，倒出上层重液留用，余土再加重液，如此反复三、四次。加重液的目的，是使比重小于重液的孢子上浮，比重大于重液的泥土下沉，达到分离目的。最后将这几次倒出的重液，加容量三倍于它的稀冰醋酸（10%）离心，使孢子下沉，倒出上部清液，集中回收处理，余者加净

水、离心、制片。

杜列重液的主要成分为碘化钾、碘化汞及蒸馏水。因为它易与水成任何比例相混合，所以可得到许多中间比重(1.5—3.17）的混合液，见表4-2。这些混合液适于分离比重不同的物质。

表4-2　各种比重不同的杜列重液的配制

杜列重液含量（按体积%）	比重　g/cm³
100	3.17
75	2.70
50	2.10
25	1.56

（2）真空分离法(图4-3)。将水样倒入垫有过滤纸的过

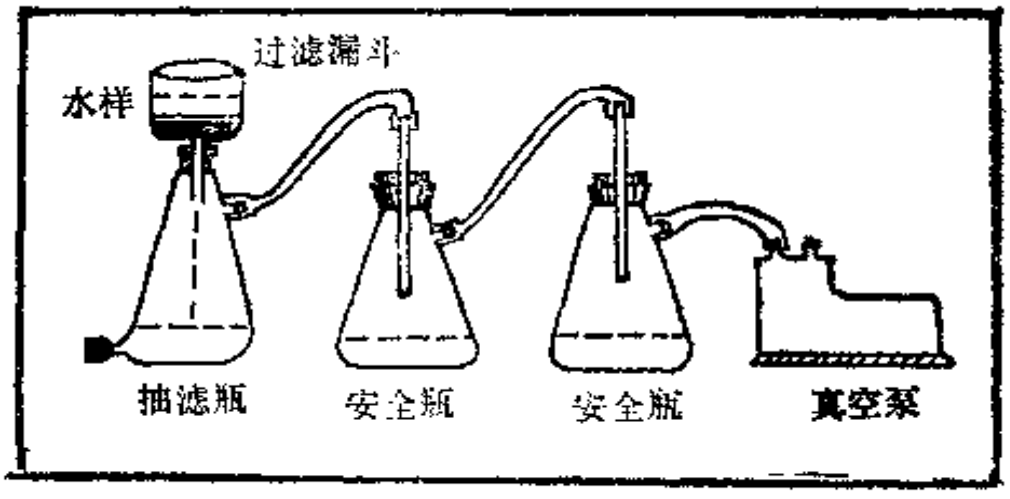


图4-3　孢子的真空分离法

滤漏斗中。漏斗放在抽滤瓶上，用真空泵抽滤。抽滤瓶中产生负压，使漏斗水样强迫过滤，从而缩短过滤时间，增大捕获孢子的机会。应注意：抽滤瓶中的真空度不能太大，以免出现瓶裂，发生危险。抽滤完毕后，取出过滤纸，用涂有甘油的薄片粘取纸上的孢子，再用盖玻片盖好，样品薄片即制成。这种方法使整个水样都经过过滤，捕获孢子的机率比离心分离法要高。

2.镜下鉴定 将薄片放置显微镜下，先用低倍观察（60—80倍），寻找到孢子后，再放大倍数（200—250倍）。观察其形态、结构和颜色，并与标准薄片的孢子相比较，确认其是否属于投放的孢子。若孢子色浅难辨，可将薄片移至岩石单偏光显微镜下观察，具多色性的即为投放的孢子，而不是当地的野生孢子。

第三节 连通试验设备及资料整理

一、连通试验设备

孢子连通试验的主要设备详见表4-3。

二、资料整理

将检测的薄片按表4-4的项目进行登记。

水样检测完毕后，便利用检测资料，作有色孢子个数-时间过程曲线。图4-4，图4-5分别表示贵州省德江县关坝塘

表4-3　　孢子连通试验所需设备一览表

序号	所需物品	规　格	数　量	用　途	备　注
1	石松孢子	120目或200目	0.6—1 kg/km	示踪剂	视距离、流量而定，参考值流量为0.3m³/s
2	孢子捕捞网	圆锥形，大张口	4个以上	捕捉孢子	用尼龙布，电力纺绸或高级丝绸布缝制
3	占孔取样器	视孔径而定	/	取占孔中的水样	用废套管改制
4	水样瓶	500或1000ml	500个以上	取水样	用塑料瓶为好
5	比色管	25ml	100个以上	作捕捞网的采样瓶	带塞、制木箱装
6	台式天平	感量0.1g	1台	称水样	用于离心分离
7	离心管	视离心机而定	200个	离心沉淀	易损离心时调速要均匀
8	离心机	电动2000 r/min以上	1台	离心分离	样品重量一定要相等
9	甘　油	ml	1000ml	薄片沾合剂	/
10	载玻片	块	300块	制　片	按3个接收点计
11	盖玻片	块	500块	制　片	按3个接收点计
12	生物显微镜	台	1台	检　测	由低倍到高倍逐级检测

续表4-3

序号	所需物品	规　格	数　量	用　途	备　注
13	岩石显微镜	台	1台	检　测	观测孢子的突起和多色性
14	酒　精	ml	500ml	擦洗薄片	用脱脂棉球擦洗
15	杜列液	比重2.1	数百ml	重液分离	液体伤害皮肤，配制要小心
16	稀冰醋酸	浓度10%	2000ml	重液分离	/
17	有色碱性染料	红、绿、蓝、紫、棕	若　干	孢子染色	为孢子重量的5—15%
18	尿　素	kg	1.5kg	固　色	起永久上色作用
19	苛性钾	浓度10%	数百ml	去有机质	/

表4-4　　水样检测登记表

取样时间	取样地点	水样号	薄片号	水样数量	检测内容和情况	检测人	备注

一赖子洞和坝下连通试验的过程曲线。其孢子投放点为关坝塘落水洞，流量25L/s，投20kg红色孢子；取样点为赖子洞和坝下，与投放点相距4km。流量分别为15L/s和10L/s。关于连通情况见图4-4和图4-5所示。



图4-4　赖子洞有色孢子个数-时间曲线

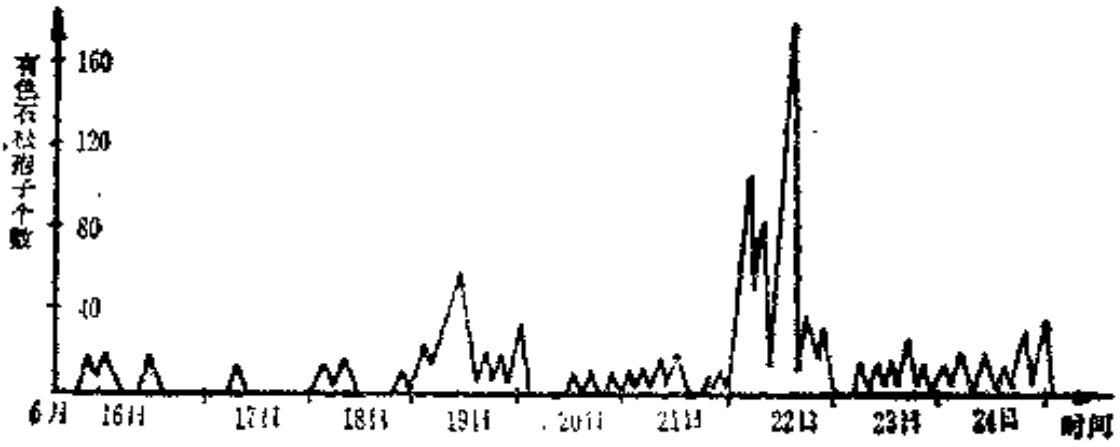


图4-5　坝下有色孢子个数-时间曲线

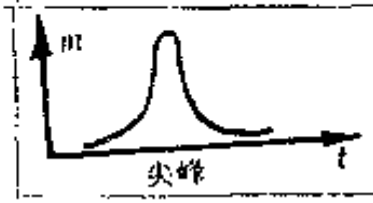
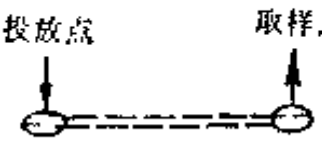
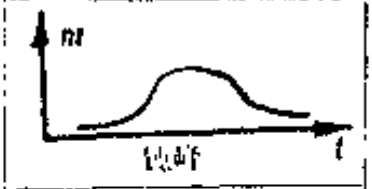
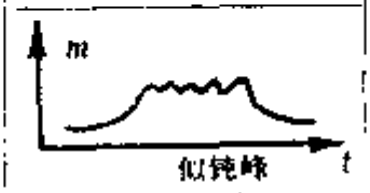
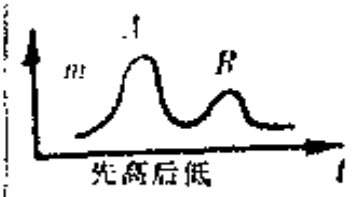
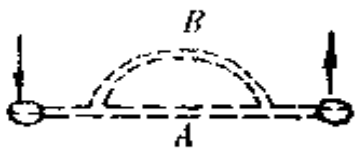
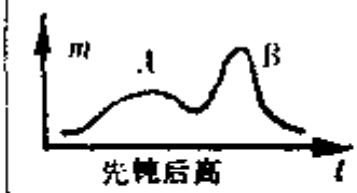
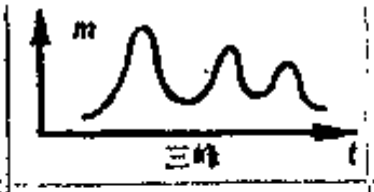
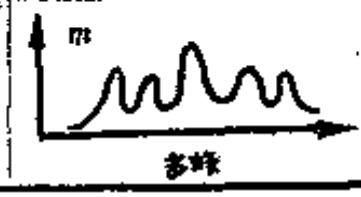
三、曲线解释

过程曲线一般分成单峰、双峰和多峰类型，可根据其峰位和形状对曲线进行解释，分析其地下水过水通道的发育规律，见表4-5。

参 考 文 献

[1] 中国科学院地理研究所岩溶组，"地下暗河的连通

表4-5　　过程曲线解释表

峰值类型	曲线示意图	曲线解释	简要说明
单峰			投放点和取样点之间，地下水通道比较单一，无岔道，只有一条通道，故出现一个尖峰。
			地下通道单一，其间有一个比较大的阴潭，使峰值浓度为一钝峰或似钝峰。
			
双峰			有两条通道，高峰为主流通道A的峰值，低峰为支流通道B的峰值。因支流浓度峰值产生滞后现象，而遭主流稀释，浓度减低。
			有两条通道，主流通道上有一大型地下水体，形成钝峰A，支流B水量小，浓度背景值高。主、支流汇合时浓度为两者的平均值，即为高峰。
多峰			其间分成三个岔道
			其间有多管道或分岔水流

试验——以广西一水库为例”，《水文地质技术法》(第一辑)，地质出版社，1977年6月。

[2] 梅正星，“石松孢子在我国地下水连通试验中的应用”，《水利水电技术》，1981年第3期，水利出版社，1981年3月。

[3] Bulletin of the Association of Engineering Geologists, Vol. XⅡ, No. 3, 1976, p.p.177—197.

第五章　微生物示踪法

微生物系指所有形体微小，单细胞或个体结构较为简单的多细胞，甚至没有细胞结构的低等生物。微生物分四大类：细菌，霉菌，海藻，酵母菌。

据目前的情况来看，可作地下水示踪剂的微生物中有酵母菌和噬菌体，其中尤以酵母菌示踪最为理想。经国内外的一些试验资料证明，酵母示菌示踪剂可广泛地适用于各种岩性不同的地层中，效果甚好。噬菌体虽在一些不同岩性的地层中不被吸附，但由于菌体太小，怕阳光直射，易被酶类分解破坏，在我国未见有人研究或使用，在国外仅为初步尝试，还未成为一种成熟的示踪剂。所以，我们对噬菌体不作专节介绍，仅对酵母菌示踪作简要描述。

第一节　酵母菌示踪剂的筛选和特征

在我国还未见有人采用酵母菌来追踪地下水。我们在作地下水连通试验方法专题研究的时候，得知在美国得克萨斯州斯坦顿附近的砂卵石层的供水井中使用酿酒酵母菌追踪地

下水获得成功，启发了我们首先在国内进行酵母菌地下水连通试验。

由于酵母菌具有价廉、易检测、不污染环境、在含水层中不能天然存在、能随地下水一起运动，并在砂层和其他各类岩石中有一定的渗透能力等优点，使它成为一种具有广泛前途的示踪剂。所以，试验一成功，就受到国内有关部门的重视。

一、酵母菌示踪剂的筛选经过

目前绝大多数地下水连通试验方法均对环境有一定的污染，今后可能会受到环保部门的限制。从使用前景出发，笔者企图筛选出一种不污染环境，价廉易行的方法。从浩瀚的科技资料中，得知酵母菌可作示踪剂，并在美国“地下水”和荷兰“水文学”杂志中，查阅到有参考价值的两篇文章：

1.使用酿酒酵母追踪地下水中的微生物移动 该文出自«Ground water»,1978, Vol.16, NO6, p.p. 398—403.具有参考价值的内容有：

（1）利用酿酒酵母悬液进行了野外和实验室试验，得知酵母菌在48小时内渗入砂和砾石含水层 7 m 以上，是一种较好的示踪剂。

（2）在得克萨斯州斯坦顿附近的供水井进行野外试验，地层是第四系砂卵石层，混杂大量性质不同的粘土。第一次试验于1975年 6 月进行，将16kg酿酒酵母菌由观察井注入44m深的含水层中，供水井以 75L/s的流量抽水，并取水样

分析，检测出大量的投放酵母菌。

（3）第二次野外试验于1976年8月进行，将16kg酿酒酵母菌投入供水井中，从3口观察井中取水样分析，酵母菌浓度呈一清晰的陡峰。

2.使用噬菌体作为地下水示踪剂一例 该文出自《J. Hydrology》,1974, Vol.23.p.p.73—78.试验所用噬的菌体是产气气杆菌，体积很小，直径为150Å，以寄生的细菌为食。用于追踪浅层地下水的流动超过680m，而未被吸附。

经过比较，我们认为酵母菌的个体大、易测、价廉、不污染环境，是一种很有前途的示踪剂。在微生物部门的指导下，选定酵母菌作为岩溶地下水示踪剂，不断加强野外和室内试验，增补一些情报中未能谈及，而又十分需要的测试研究工作。经过3年的时间，较为成功地形成了一套比较完整的染色酵母菌示踪。

二、酵母菌示踪剂的基本特征

酵母菌是一类结构简单，一般无鞭毛的不运动的真菌。常生长在有糖的环境，如水果、蔬菜、花蜜及植物的叶子上，特别是葡萄园的土壤中较多。已知的酵母菌约有372种，分属于39个属，而具有重要经济价值的酵母菌为啤酒酵母、产朊假丝酵母和解脂假丝酵母。

作为地下水示踪剂的是食用酵母菌，如面包酵母和酿酒酵母等。菌体一般大小宽约3.5—8μm，长约5—17.5μm。最初是从水果中分离出来的，经长期人工纯化培养，其个体比

天然酵母菌大得多。广泛用于发面做馒头、面包和酿酒。

酵母菌是多形的，以球形或卵圆形居多。细胞核与细胞质已明显分化，细胞结构类似高等生物（见图5-1）。最适生长温度为25—30℃，湿度为80%以上。多数酵母菌在50—65℃条件下10分钟内可致死，通常保存在4—7℃的冰箱中。

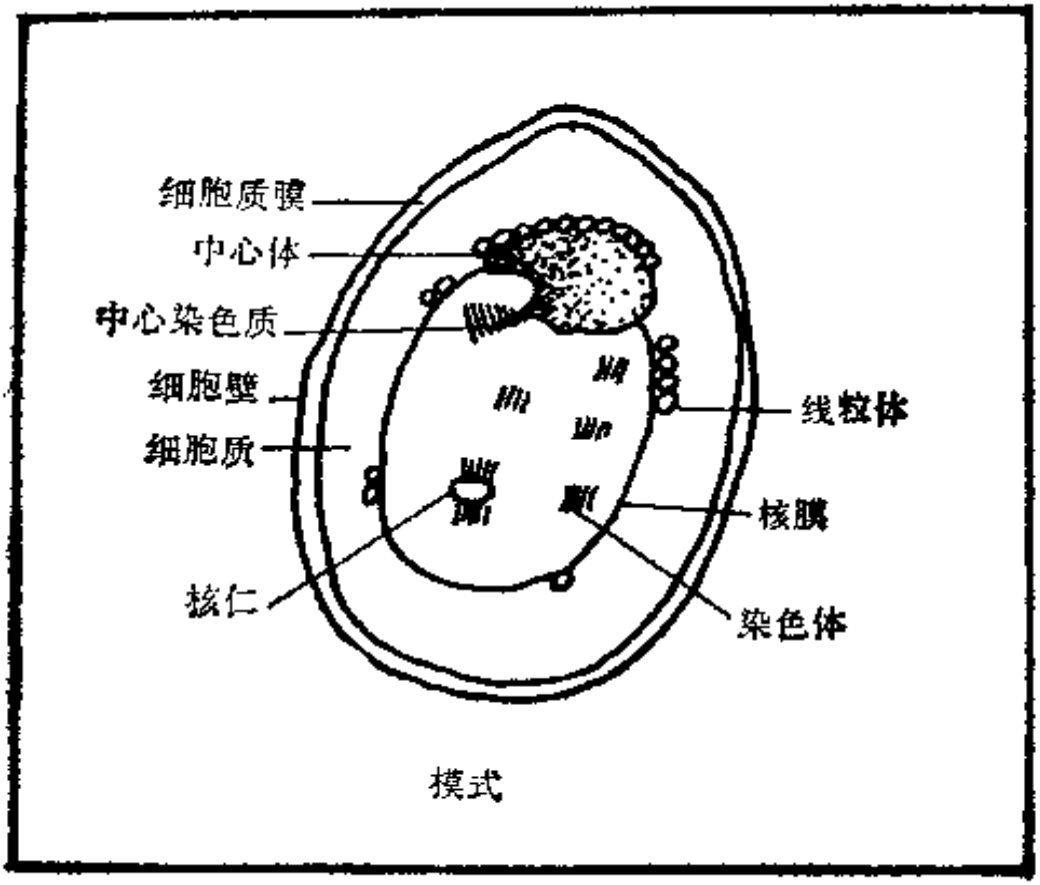


图5-1　酵母菌细胞结构模式

第二节　酵母菌的实验室研究

针对酵母菌的生化特征，我们作了如下的实验室研究。

一、酵母菌的计数全法

有直接计数和间接计数两种。前者利用血球计数板在显微镜下直接计数，无论死活细胞均在计数范围内；后者是利用培养基在平皿中接种培养后，再计数，只反映活细胞个数，培养费时较长。

1.用血球计数板测定酵母菌数 血球计数板是一种比普通载玻片厚的特制玻片。玻片中央有几条凹下的槽，在中间两端有两个突起部分，上面刻有9个计数池，供计数用（图5-2）。每个计数池的长和宽各为1 mm，深为0.1mm，体积为0.1mm^3。为测各种不同大小的细胞，每个计数池还可分成16个大方格，或25个中方格，或400个小方格。1个大方格的体积为$\frac{1}{160}mm^3$，酵母菌的计数用大方格。

计数步骤：

（1）将血球计数板用擦镜纸擦净，在中央的计数室上加盖专用的厚盖玻片。

（2）将酵母菌液用吸管吸取一滴置于盖玻片的片缘，菌液自行渗入，多余的菌液用吸水纸吸去。

（3）用400倍的显微镜对每个计数池中的酵母细胞计数，得出0.1mm^3体积的菌液中所含酵母菌个数。

2.平皿菌落计数法 在固体培养基上所形成的一个菌落（由一个单细胞繁殖而成，且肉眼可见的子细胞群体），代表一个单细胞。计数时，首先将待测样品制成均匀的、一系列

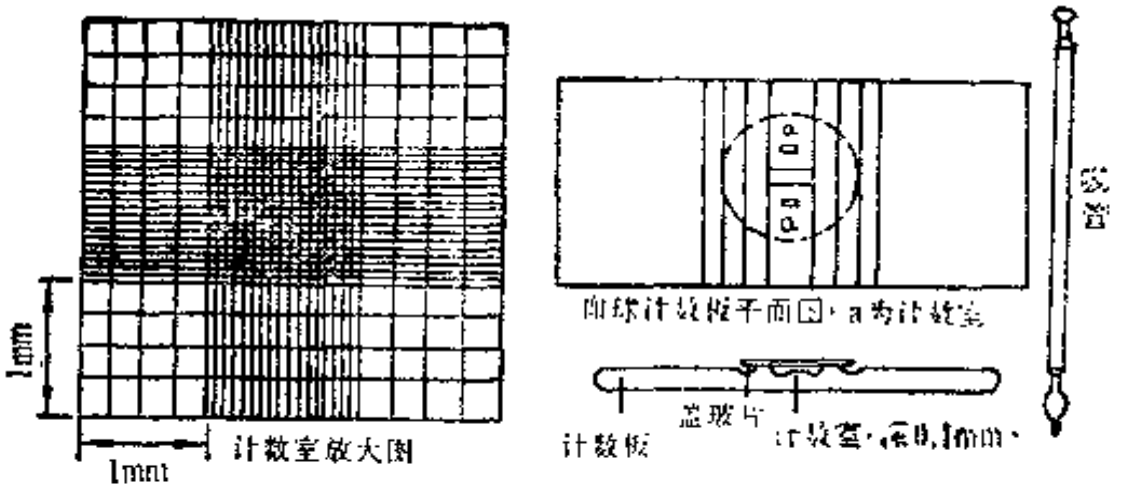


图5-2 血球计数板及配件

不同的稀释液，并尽量使样品中的微生物细胞分散出来，便成单细胞存在。再取一定稀释度，一定量的稀释液接种到培养皿中，使其均匀分布于培养皿中的培养基内。经培养后，由单个细胞生长繁殖形成菌落，统计菌落数目，即可计算出样品中的含菌数。

二、酵母死活细胞的鉴定

利用美蓝作染色实验，因为美蓝 $[(CH_3)_2N]_2C_{12}HNS(OH)$是一种弱氧化剂。活的酵母细胞，由于新陈代谢不断进行，能将美蓝还原，不上蓝色；死细胞无还原能力，则染成蓝色。

具体作法是：取0.1%的美蓝液一滴，置于载玻片中央，用吸管吸入酵母菌液少许，加进美蓝液中，搅拌均匀，染色3—5分钟，将盖玻片慢慢盖上，在400倍显微镜下即可检

出死活酵母菌。

三、酵母菌渗透性能研究

在模拟试验中我们将上海面包酵母作为示踪剂，在不同粒度介质管道中作渗透试验，并得出如表5-1的结果。

由试验可知，酵母菌在不同粒径的介质中均具有较强的渗透能力，甚至在砂质土类中也能渗透，随着介质粒径的增大，渗透速度加快，酵母菌的回收率也增大。

四、酵母菌在不同水质环境中的生存能力研究

我们用蒸馏水配制pH值为1—14的10ml水样14个，分别加入5 ml10^{-4}浓度的上海面包酵母菌液，样品存放55小时后，测得死亡率分别为32%、27%、20%、15%、5%、3%、

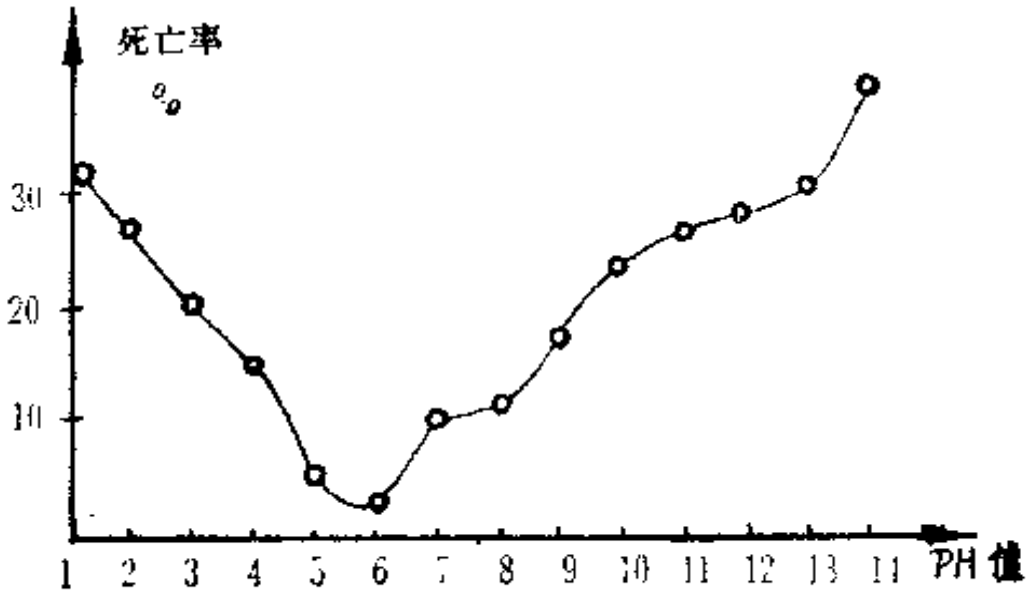


图5-3 酵母菌在不同pH值溶液中的死亡率曲线

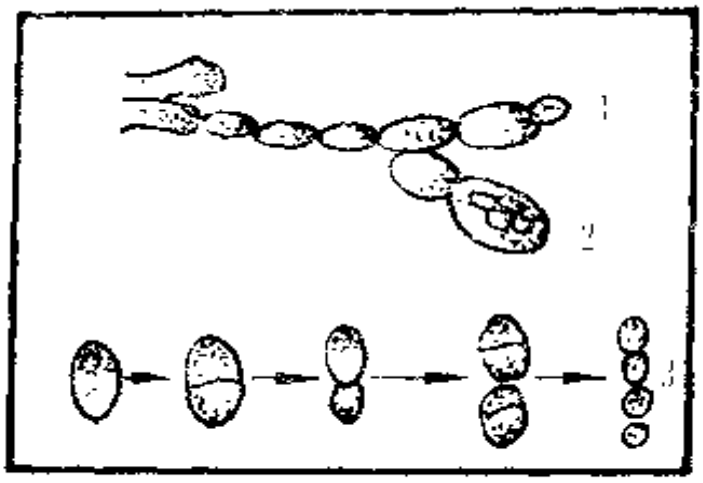
表5-1　　上海面包酵母菌在不同粒级介质中的渗透能力

入渗菌液 浓度	入渗菌液 酵母菌数 个/ml	入渗菌液 数量 ml	玻管直径 (cm)	介质长度 (cm)	水力坡度	试验日期	水样号	介质粒度 (mm)	注液入时	菌液渗完时间	渗完所需时间 (min)	菌液回收量 (ml)	酵母回收率 %	备注
10^{-4}	8240	50	1.5	55	25°	1983年6月14日	1	1—5	16,44	16,55	11	35	67.3	介质成分为灰岩和白云岩颗粒、石英砂。14日渗透为干燥介质。
							2	0.5—1	16,15	17,07	22	29	62.6	
							3	0.4—0.5	16,17	17,33	36	25	53.5	
							4	0.3—0.4	16,54	19,10	136	22	46.6	
							5	0.1—0.3	17,03	23,00	357	19	43	
					45°	1983年6月15日	1	1—5	9,15	9,21	6	60	69.1	
							2	0.5—1	9,17	9,35	18	49	62	
							3	0.4—0.5	9,26	9,56	30	45	57.9	
							4	0.3—0.4	9,21	10,21	60	43	54	
							5	0.1—0.3	9,36	13.55	259	40	50	

10%、11%、17%、23%、26%、28%、30%、39%(图5-3)。可见酵母菌最适宜在弱酸性(pH=6的环境中生存，pH值为5—8时死亡率较低，在强酸或强碱中死亡率高。由此可知，在自然界的各种地下水质中，用酵母菌作为地下水示踪剂是适宜的。

五、酵母菌的繁殖方式

有无性繁殖与有性繁殖两种，无性繁殖又分出芽繁殖与分裂繁殖。有性繁殖方式是产生子囊孢子进行繁殖（图5-4)。

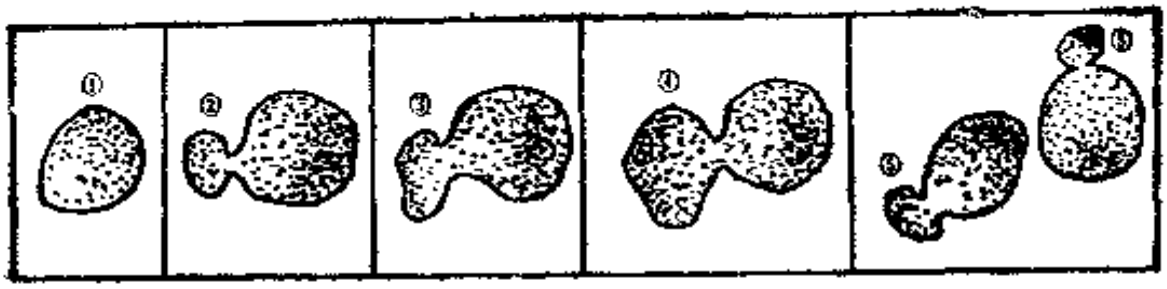


1.出芽繁殖；2.有性繁殖（带有小囊孢子的子囊)；3.分裂繁殖

图5-4 酵母菌繁殖方式

出芽繁殖是无性繁殖中的主要繁殖方式，系指在成熟的酵母细胞上长出一小芽，芽细胞长到一定程度后，脱离母细胞继续生长，从而产生新酵母菌个体。出芽的过程是：首先

细胞核邻近的中心体产生一小突起，细胞表面向外突起，出现小芽，而后部分核物质、染色体、细胞质进入芽内，芽细胞增大，最后芽细胞从母细胞得到一套完整的核结构、线粒体、核糖体等，并与母细胞分离，成为独立生活的细胞（图5-5）。



1.母细胞　2、3.小芽　4.分离出完整细胞　5.再繁殖小芽

图5-5　面包酵母出芽繁殖显微照像素描

分裂繁殖是指球形或卵形细胞长到一定大小后，在细胞中间产生一隔膜，然后两细胞分开，末端变圆，一分为二，成为两个新细胞，而后又长大重复此循环。

有性繁殖是以形成子囊孢子方式进行的。当酵母菌发育到一定阶段，两个性别不同的细胞接近，各伸出一个突起而相接触，使两细胞结合起来。接触处细胞壁溶解，两个细胞内的细胞质通过形成的管道融合，两个单倍体的核移到融合管道中融合而形成二倍体核。二倍体接合子可在融合管的垂直方向形成芽，然后二倍体核移入芽内，此二倍体芽可以从融合管道脱离下来，再开始二倍体营养细胞的生长繁殖。

六、酵母菌的室内培养

可采用出售的成品菌种，选用适当的培养基，将菌种和培养基盛在平皿中，在恒温箱中培养。最为适当的是麦芽汁培养基，具体作法如下：

（1）取大麦或小麦若干，用水洗净，浸水 6 —12小时，置15°C阴暗处发芽，上盖纱布一块，每日早、中、晚淋水一次。麦根伸长至麦粒的两倍时，即停止发芽，摊开晒干或烘干，贮存备用。

（2）将干麦芽磨碎，1 份麦芽加 4 份水，在65°C水浴锅中糖化 3 — 4 小时。

（3）将糖化液用 4 — 6 层纱布过滤。滤液如混浊不清，可用鸡蛋澄清；方法是将一个鸡蛋的蛋白加水约20ml，调匀至生泡沫为止，然后倒在糖化液中搅拌煮沸后再过滤。

（4）将滤液稀释到 5 — 6 波美度，pH 值约 6.4，加入 2 %琼脂即成。再将培养基放置在大气压力为1.05kg/cm²的高压锅中，消毒灭菌20分钟。

一些野外地质部门，要在室内用培养基培养酵母菌有一定困难，其解决酵母菌的来源有两个方便途径：①可向有关厂家直接购买。一些专业酵母厂，如上海酵母厂就是专门生产酵母菌的工厂。一些酒厂、豆腐坊等有成品酵母菌出售，它们生产的酵母菌多为浓缩的干燥菌体，便于运输和保存，不易变质，野外使用时经稀释和染色即可。②可与附近的酒厂发酵车间合作，用菌种一支，约 5 ml，再拌入麦麸、豆芽汁、

葡萄糖接种和加热培养。酵母菌繁殖很快，大约20分钟繁殖一代，不用多久就能生产出数千克，数十千克酵母菌，一般县、区酒厂都能生产。

第三节　酵母菌野外示踪步骤

在进行酵母菌野外示踪时，一般可按以下7个步骤进行。

一、测定示踪剂的菌落数

试验前，首先测出投放酵母菌的菌落数，即每克酵母中所含的酵母数目，其方法有二：

1.活菌计数法　以贵阳面包酵母为例。我们选用查氏培养基* 培养。称出1 g面包酵母，用蒸馏水稀释成10^{-1}、10^{-2}、10^{-3}、10^{-4}、10^{-5}五种浓度。各吸1 g稀释水样注入盛有培养基的平皿中摇匀，在28℃的恒温箱中培养24小时。因前四种浓度的菌落太密集，无法计数；只有在10^{-5}浓度的平皿中才能数清个数，计数为968个（图5-6），由此可算出菌落数：

$$968个 \div 10^{-5}g = 968 \times 10^{5}个/g$$

这说明1 g贵阳面包酵母中有968×10^{5}个酵母菌。可见酵母菌示踪的效果是很理想的。若投放数千克，数十千克，

---

* 查氏培养基配方：$NaNO_2$，2 g；K_2HPO_4，1 g；KCl，0.5 g；$MgSO_4$，0.5 g；$FeSO_4$，0.01 g；蔗糖30 g；琼脂，15—20 g；水，1000ml；pH，自然；15kg/cm²，灭菌20分钟。

其酵母菌个数多得惊人。

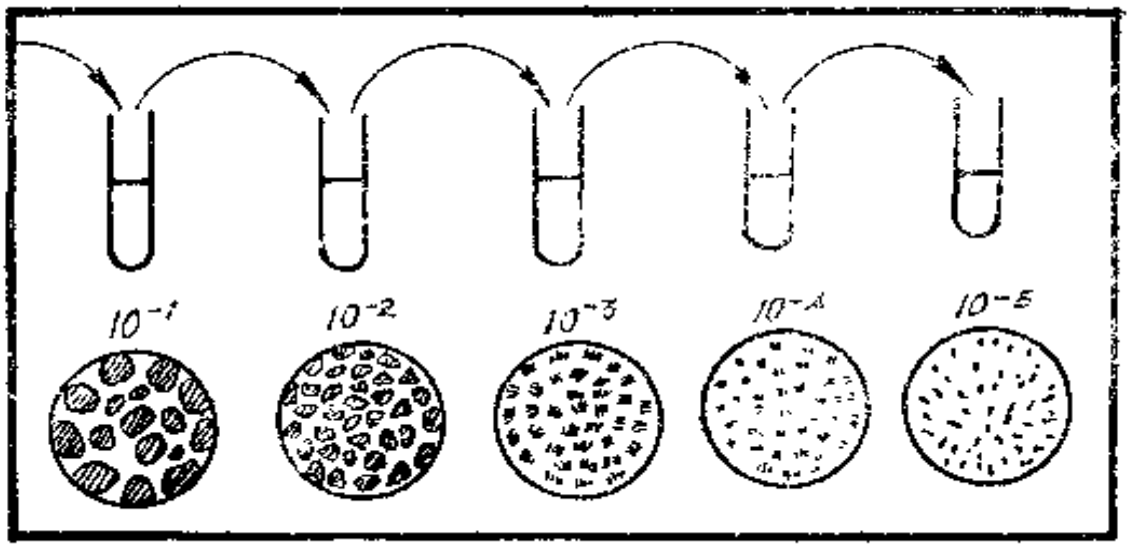


图5-6　稀释成五种浓度经培养后的菌落显示

2.死活菌计数法　将 1 g 重的示踪酵母稀释成若干种浓度，再用血球计数板计数，并换成每克酵母中所含的酵母菌个数。其具体方法同直接计数法，所测出的菌落数应大于活菌计数法。

二、制作染色酵母和标准样片

在水文地质调查的基础上，于需作地下水连通试验的地段，确定出试验的投放点和接收点。用 5 %的结晶紫生物染色液，将酵母菌染成蓝紫色的糊状体。染色的目的是使显微检测时，形态清晰，便于鉴定，并事先在实验室用载玻片和盖玻片制好染色酵母菌的标准样片。

三、检　测

投放后立即在接收点用500ml 水样瓶取样送检，每个水

样都要编号填卡，注明取样地点、时间。用吸管将水样滴入血球计数板上直接计数；如水样中酵母浓度太稀时，可用真空分离法浓缩，其过程是：把水样倒入过滤漏斗中，开动真空泵，将大部分水样过滤在抽滤瓶中，得过滤漏斗中残留少量浓缩水样时，用吸管将残留水样滴在血球计数板上计数。

计数是将血球计数板置于显微镜下观测。一般先用低倍（400倍左右）寻找到酵母菌后，再扩大倍数仔细观察其形态和结构，并与染色酵母菌标准样片对比。若发现与投放的染色酵母菌相同，则说明投放点和接收点的地下水是连通的，属同一地下水系。

为了分析连通的具体情况，在检测时，可测定每块样片或单位体积水样中的酵母菌个数，再作时间与酵母菌个数的过程曲线。它可帮助我们推论地下水通道的展布形状。

四、细菌总数培养

为了进一步说明地下水连通的可能性，还可先测定出取样点的天然水细菌总数，待连通时，再测出连通时水样的细菌总数。这时后者的细菌总数必将大大超过前者，一般来说，多余的细菌就是酵母菌的数目。

五、求地下河流速

可根据示踪浓度曲线上的初见浓度时间和峰值浓度时间来求地下河流速（图5-7）。

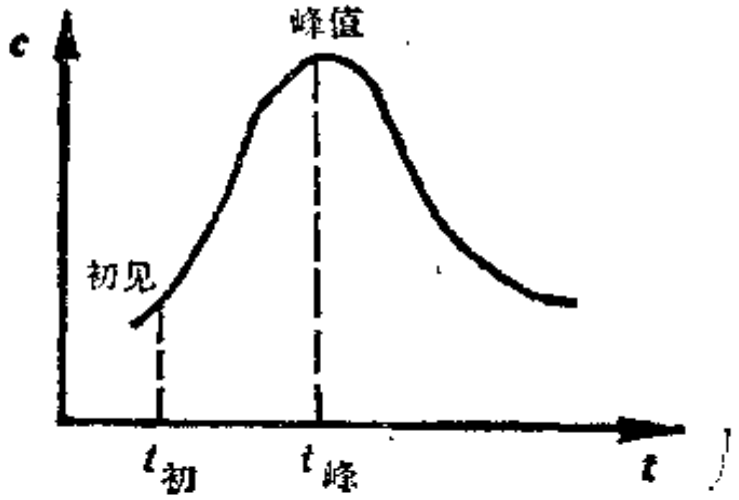


图5-7　在示踪浓度曲线上求取流速

$$v_{平}=\frac{L}{t_{峰}}$$

$$v_{最大}=\frac{L}{t_{初}}$$

式中：$v_{平}$——平均流速

$v_{最大}$——最大流速

$t_{峰}$——峰值浓度时间与投放时间之差

$t_{初}$——初见浓度时间与投放时间之差

L——投放点至接收点的距离

六、计算地下河流量

方法有二：

1.以一恒定流量q_1，把已知浓度的示踪剂C_1注入地下河中。在下游一定远的接收点测定示踪剂浓度C_2，设接收点地

下河流量为Q_x，则有以下的等式关系：

$$q_1 \cdot C_1 = Q_x \cdot C_2$$

$$Q_x = q_1 \cdot C_1 / C_2$$

2.不需以一恒定的流量注入已知浓度的示踪剂，但要求示踪剂与河水充分混合，并在下游接收点按一定的时间间隔取样，确定各水样的示踪剂浓度。然后绘制浓度与时间的过程曲线，由下式求地下河流量（图5-8）。

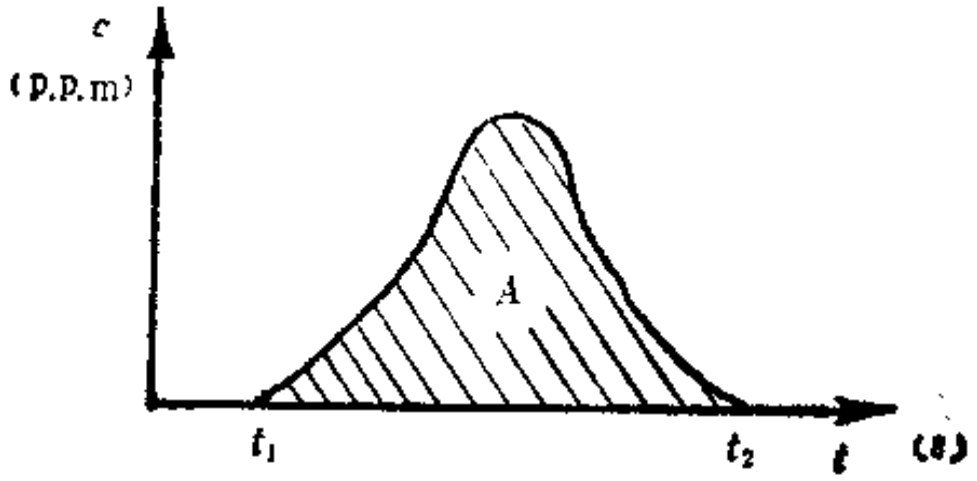


图5-8　接收点示踪浓度曲线

$$Q_x = V\frac{C}{A}$$

式中：Q_x——地下河流量，单位：L/s

V——所加的示踪剂溶液体积、单位：L（升）

A——示踪曲线下的面积，单位：p.p.m，s；

C——投入的示踪剂溶液浓度，单位：p.p.m。

七、计算示踪剂回收率

$$回收率=\frac{接收量}{投放量}\times 100\%$$

由于地下过水通道对示踪剂有吸附、分解作用，因此，回收率不可能达到100%。可认为投入地下河中的示踪剂总量是$V\cdot C$，V和C分别为投放示踪剂溶液的体积和浓度。下游接收点的流量为Q，某一时刻的接收浓度为C'，则收到的示踪剂重量为$C'Qdt$。在连通的时间间隔里，所收到的示踪剂全部重量应为：

$$m=\int_{t_1}^{t_2}C'Qdt$$

$$故：回收率=\frac{接收量}{投放量}=\frac{m}{V\cdot C}=\frac{\int_{t_1}^{t_2}C'Qdt}{V\cdot C}$$

第四节　实例分析

我们作了多次野外试验，各试验点均收到较好的效果，现将其中的4次示踪情况用图5-9表示。

一、实例一

我们利用酵母菌示踪剂成功地追踪寻找到贵州东门河岩溶病害水库的渗漏通道。

1981年10月11日11时在水库的渗漏洞穴，投放遵义鸭溪酿酒酵母菌100kg。在下游标水岩地下河出口处，于12日1时开

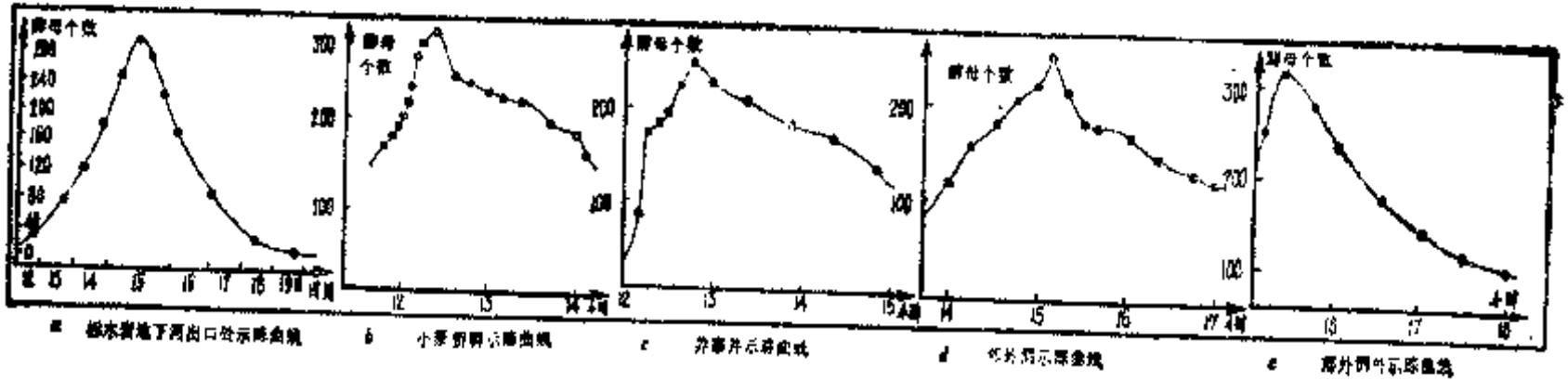


图5-9　各试验点酵母菌示踪曲线图

始收到酵母菌，高峰时间是14—15日。一个薄片上最多可达295个酵母菌。为了推测渗漏通道的展布形状，我们特别作了酵母菌与时间关系的曲线图。因曲线呈单一的尖峰，说明标水岩地下河的通道单一、完整、通道上无阴潭存在，并计算出最大流速为0.078m/s，回收率为76%，渗漏水补给标水岩地下河。

为了进一步说明是否连通，我们还作了不同时间的标水岩地下河出口处的水样细菌总数培养。天然背景值为1,200个/ml，连通时为15,000—19,400个/ml，是天然背景值的12.5—16倍。这就更加说明标水岩地下河渗漏系统的成立。

二、实例二

贵州独山县马拱—养寨地下河段的流向不清，间距1.2km。推测其间存在双层地下河道，有两个排泄口，上层地下河水于小寨桥脚排泄给养寨地表河；下层地下河水则穿越养寨地表河床的底部岩层，补给对岸的养寨井，构成一特殊的水文地质类型。

为了证实这一推测，于1983年4月10日9时，在马拱天窗投放1.5kg上海面包酵母。在小寨桥脚和养寨井取水样分析，两处于11点40分和12点10分开始收到酵母菌，分别持续2小时和3小时之久。一个薄片上的酵母菌最多可超过300个，并计算出地下河道的平均流速为0.08m/s，最大流速为0.1m/s，流量为246.35L/s，回收率为80%。试验证明推测是正确的。

三、实例三

1983年 4 月12日 8 时40分，在贵州独山县朵寨—郊外洞地下河段上，投放上海面包酵母菌1.5kg，在下游 2 km处的郊外洞内和洞外地下河出口处接收，分别在14时和15时收到酵母菌，并计算出该地下河段的平均流速为 0.08m/s，最大流速为0.09m/s，流量为625.09L/s，回收率为78%，说明投放点与接收点属同一地下河系。

四、实例四

为了证实分水岭地区岩溶水的动力特征，将投放点选在贵州独山县岩溶高洼地中的拉少洞裂隙状管道水流处，流量 8 L/s，于1983年 4 月14日10时投放上海面包酵母1.5kg，经49小时后，在东2km处的月亮村泉收到这种示踪剂，浓度延续48小时。经73小时后，在南1.2km的豆寨村泉也收到同样的示踪剂，浓度延续60小时。这说明高洼地的岩溶水具有分流的性质；裂隙状管道岩溶水与地下河相比，流量和流速均要小若干倍。

参 考 文 献

[1] 何长民，《医用微生物实验技术》。甘肃人民出版社，1981年 5 月。

[2] 梅正星，“一种新型的地下水示踪剂——食用酵母

菌(yeasts)”，《水文地质工程地质》，1982年6期，地质出版社，1982年12月。

[3] 梅正星，“采用酵母菌追踪岩溶病害水库的渗漏通道”，《水利水电技术》，1984年5期，水利电力出版社，1984年5月。

[4] Warren W.wood and Garry G.Ehrlich, Use of Baker's yeast to trace microbial movement in ground water. Ground Water, 1978, Vol.16, №: 6, p.p.398—403.

第六章　放射性同位素示踪法

目前，将放射性同位素作为地下水连通试验的示踪剂，在我国已经应用。使用的方法有两种。其一是利用天然水中

表6-1　　常用的放射性同位素示踪剂

元素	半衰期	辐射线类型	辐射能级 J（焦耳）	百分比	放射性化合物	水流中最大允许浓度 μCi/ml
^{3}H	12.35年	β	2.8839405×10^{-15}	100%	^{3}HHO	3.10^{-2}
^{51}Cr	27.8天	γ	5.2071119×10^{-14}	9%	EDTA—络合物	2.10^{-2}
^{131}I	8.05天	γ	5.83196868×10^{-14}	82%	I—碘化物	1.10^{-5}
^{58}Co	71天	γ	$1.297773252\times10^{-13}$	99.5%	$Co(CN)_6^{3-}$	9.10^{-4}
^{60}Co	5.26年	γ γ	$2.134116014\times10^{-13}$ $1.879767932\times10^{-13}$	100% 100%	$Co(CN)_6^{3-}$	3.10^{-4}
^{82}Br	35.6小时	γ γ γ γ	2.36322907×10^{-13} $1.244901008\times10^{-13}$ 9.91755114×10^{-14} 8.87612816×10^{-14}	17% 83% 41% 66%	Br-溴化物	4.10^{-4}

的放射性同位素；其二是把人工放射性同位素投入地下水中示踪。常采用的示踪剂见表6-1。

由于放射性同位素的种类很多，分别具有不同的射线和能，不同的半衰期和毒性，所以在选用放射性同位素时，除了要考虑现场试验条件和技术设备外，还应注意以下一些问题。

1.要求它具有一般化学示踪物的某些性质，如：

（1）所用示踪剂的检测灵敏度要高，用量要小。投入水中后，不会与地下水的化学成分发生干扰反应，不影响含水层水体原来的运动状态。

（2）试验场地的地下水本身不含该类示踪剂或含量甚微，可排除本底或背景值的干扰。

（3）示踪剂能随水体一起运动，不易被水体和周围的岩石吸附。

2.除了要满足以上要求外，还因为它们具有放射性这一特定性质，所以对它们还有特殊的要求：

（1）示踪剂价格虽不太贵，但分析检测设备比较昂贵，对于所用示踪剂的射线种类和能量大小，要求有相应的测试仪器和放射性专业人员操作。

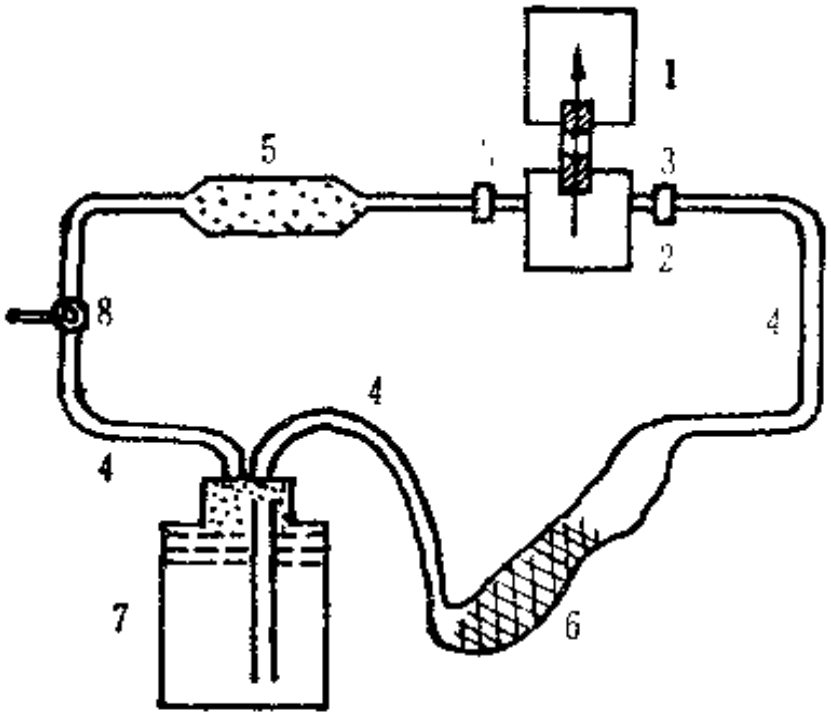
（2）要选用毒性小、不易在人体内集聚、生物半衰期短的示踪剂。对于易在人体内集聚变成体内组织成分的元素如：Ca、Sr、Fe等，其生物半衰期较长，还有α-放射体，毒性都较大而不宜采用。氚水毒性小，生物半衰期短，所以常作示踪剂。

（3）半衰期（$T_{\frac{1}{2}}$）是选用示踪剂的重要条件之一。一般选用半衰期适中的示踪剂，要根据核素的运输时间和试验过程的长短来考虑，以保证在试验中可测试到足够的强度和试验结束后少污染。

第一节　利用天然水中的放射性同位素示踪

一、氡的特性

氡（Rn^{222}）又称射气，是自然界地下水中常见的放射性同位素。由于围岩中放射性元素如铀、镭的含量不同，致



1.静电计　2.电离室　3.开关　4.橡皮管　5.硅胶干燥器
6.手捏鼓风器　7.盛水样容器　8.三通开关

图6-1　用射气仪测量地下水中的氡射气方法示意图

使氡的含量在不同的含水层中差异很大，为此即可利用这一特征来研究各含水层之间的补给关系。

氡射气本身和子体的蜕变都可放出能量为 8.789609951 $\times 10^{-13}$J的α粒子，它们在空气中有2.5—9cm的射程，有很大的比电离（一个α粒子在其运动的道路上，电离的电子对达1×10^5对离子），使空气强烈的离子化。这样就使得氡射气的测量十分简便。只要用一台上海电子仪器厂出品的CΓ-11型射气仪或FD-105型射气仪即可进行测量（如图6-1）。因氡的半衰期仅3.8天，故氡射气应在现场测定。

二、测定方法

在野外条件下，采用FD-105型的氡气仪较方便。该仪器的主要部件是静电计、电离室和层叠电池供电系统的操作面板。外接真空抽气泵、盛水样的扩散器和干燥管。

1.标定仪器 在测量氡的含量之前，仪器必须用镭的标准源进行仔细的标定。

标定仪器是用10^{-8}或10^{-9}居里的碳酸钡镭盐酸溶液作为标准源，按照标定的程序进行。然后计算实测每一个“格/分”代表的实际放射性强度（居里/格/分或埃曼/格/分），并换算出仪器的校正系数K值。

$$K=\frac{A(1-e^{-\lambda t})}{I}\times10^{10}\ (\text{埃曼/格/分})$$

式中：A——标准源中镭的含量

$(1-e^{-\lambda t})$——经过t小时后，氡的累积系数

I ——指示丝移动的速度（格/分）。

埃曼为气体放射性强度单位，1 埃曼 $= 10^{-10}$ 居里。氡在水中的含量一般用每升所含埃曼数表示。

标定操作中必须强调，对盛标准源的扩散器进行鼓泡时，切勿使液体溅在管壁上，小心控制到鼓而不溅，否则镭源损失，影响以后的标定。仪器应定时（3 个月至半年）标定，当更换石英系、电池和电离室时也必须重新标定。

2.测定水样中的氡 测氡的方法一般分真空法和循环法。通常真空法比循环法的测量灵敏度要高，无论采用哪种方法均应事先标定出 K 值。

真空法是用真空泵抽去电离室的空气，利用负压将水样中的氡引入电离室进行测量。

循环法是将电离室、扩散器（或其它盛水容器）、干燥器和双链球接成密闭循环路，由双链球的鼓动将水样中的氡气均匀分布在整个系统之中，而电离室中的氡气只是体系中的一部分，所以测量效果就差一些。

真空法的测氡步骤如下：

（1）正确地接好电源，调整仪器灵敏度为 20 格/伏，使仪器处于工作状态。

（2）试测或用空气冲洗并且让气流稳定后测电离室的本底，使其底数≤0.5格/分。必要时可打开补偿器抵消一时除不尽的本底。

（3）开动真空泵 4 — 5 分钟，抽空电离室，使电离室内的负压满足实验要求。

（4）正确地取水样100ml于气体扩散瓶中，并与干燥器一端接好。按程序慢慢松螺丝夹，使空气经过扩散器鼓动水样缓慢流向电离室，从第一个气泡开始为测量时间。

（5）控制气泡速度，不让水样溅起，使气体进入电离室的时间约为15分钟左右，使其恢复到常压。

（6）冒泡完后，关闭电离室。从冒泡开始后的20分钟进行测量，记录石英指示丝移动速度，每测2分钟读一次数，反复3次，测完后放回放电杆，抽洗电离室。

（7）按下列公式计算水样中的氡含量：

$$Q = \frac{K \cdot (N - M)}{V \cdot e^{-\lambda t}} \quad (A/L)$$

式中：K——仪器校正值（埃曼/格/分）；

N——样品的电离电流（格/分）；

M——仪器底数（格/分）；

V——样品体积（L）；

$e^{-\lambda t}$——衰变常数。

3.测定中的注意问题 要充分精确地反映天然水中的氡含量，及其变化规律。必须要注意以下问题，才能保证检测的精度。

（1）要避免取“死水”的水样。取样点应选择水体循环条件好，常年涌水的泉点、供水孔、民井、机井或放水时间长的井下钻孔等有代表性的水点。对于不抽水、放水的观察孔，没有定深取样装置所采集的水样是毫无意义的。

（2）由于气温和气压对水中氡的含量有影响，一般有

季节变化。如果试验期长，每年最好是在同一期间进行，如5—10月。

（3）盛水样的容器或扩散器取样后要密封，避免漏气。取样时间、地点、含水层位记录要确切，水样尽量在24小时内测量。

（4）经标定后的仪器，在使用过程中要随时检验它的灵敏度。最简单的方法是每次调整后，用仪器后边的补偿器打到20格，记录指示线向相反的方向偏转的速度是否一致。这可发现造成仪器的不正常的意外情况，确定检测的精度。

（5）电离室和整个体系要注意密封，否则真空度不够，进气时间不足，影响测量效果。

（6）变色硅胶要按时注意更换，颗粒要均匀，并选择吸附氡量少的品种。

三、实例一

追踪矿井突水来源。煤炭科学院西安研究所用此法查明河南一个煤矿石炭系灰岩岩溶水与上覆第四系砂砾石层地下水的关系，取得了很好的效果。

该矿区的石炭系L_8层灰岩岩溶水一般不含氡射气，位于主要煤层下10—30m，溶洞裂隙发育，矿井突水量为16L/s至数百L/s。上覆第四系砂砾石层，厚30—50m，地下水中氡含量一般为20—50A/L(埃曼/升)，见图6-2。

经调查，发现第四系砂砾石层与L_8灰岩接触处的氡射气异常，出现砂砾石层地下水氡射气含量降低，以及L_8灰岩

岩溶水中氡射气增高的现象。此现象说明砂砾层地下水向L_8灰岩岩溶通道中补给。后在接触处采用地下截墙注浆，阻截砂砾石层地下水补给L_8灰岩，测得注浆前后L_8灰岩的岩溶水中的氡由9A/L降为零。更证明第四系砂砾层地下水补给L_8灰岩。

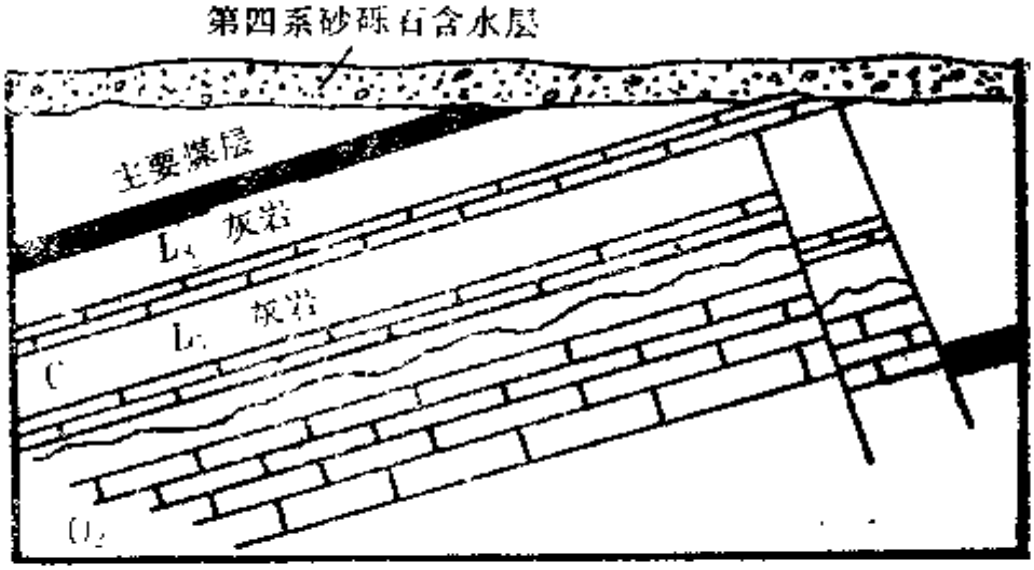


图6-2 石炭系灰岩岩溶水与第四系砂砾石含水层关系剖面图
（据西安煤研所）

四、实例二

确定岩层的含水性和地下水运移规律。河北某矿为了确定主要含水层奥陶系灰岩的含水性和地下水的运移规律，对矿区及其附近的200多个水点的天然地下水，进行了氡的测量和综合分析，制作了该区氡含量分布图，涌水量与氡含量的关系图，得出如下结论：

1.水质情况 各水点的水质变化虽很小，多属矿化度低（200—500mg/L）的HCO_3—Ca—Mg型水。但是，氡的含

量变化却很大，高者可达12.73A/L，低者仅0.1A/L，相差竟达100余倍。这说明地下水中的氡含量不受水质特征所控制。

2.涌水量与氡含量的关系

（1）综合涌水量和含氡量大小变化的分析，发现有一个共同的特点，即涌水量大的泉水含氡量小；反之，涌水量小的泉水含氡量大。根据这种变化关系，可圈定出奥陶系灰岩中的地下水赋存规律和运移方向，划分出地下水的径流区和排泄区的范围。

（2）根据涌水量和含氡量大小作半对数坐标图，发现排泄区涌水量（$Q<1\times10^4$L/min）与含氡量大小呈直线关系。这种规律用来定量研究地下水很有参考价值。径流带涌水量（$Q>1\times10^4$L/min），其含氡量在0.1—1.5A/L之间波动，该带径流条件好，地下水量比较丰富。

3.评价 将含量小于1.5A/L的地下水观测点联系起来，就圈定出5个含氡量低值带，可对富水性的强弱进行评价，为打井找水提供了方向。在低值区打了几个大口径的水井，涌水量均在960t/h。说明含水丰富，与地下水的集中径流带的水文地质条件相符合。

第二节 用^{3}H（氚）示踪

氚是氢的天然同位素，自然界中的氚主要来源于大气同温层中的氮受宇宙射线高能粒子的撞击，产生核反应后，形成放射软β射线的氚。天然的地下水中不含氚或含量极低，

通常仅能达到几个到几十个氚单位*。

经试验证明，氚作为示踪剂不受水质、环境等因素的影响，灵敏度高，反映清晰。例如，某矿井总涌水量达3500 t/h，示踪水平距离2000 m，垂距300 m，在水质非常混浊的情况下，使用剂量为50Ci的氚水，获得较好的示踪效果。

一、氚水示踪的基本特征

氚水就是水分子中含有放射性核素^3H（T），分子式为HTO。它与所示踪的地下水具有化学上的一致性，而且能非常精确地说明地下水的流动过程。其化学性质和H_2O基本一样，用作示踪剂具以下特点：

1.示踪能力强 氚水即使在低浓度时，如10^{-8}--10^{-9} Ci/L，应用液体闪烁计数法能很容易地定量测定。

2.氚水不会被多孔介质吸附 在随同地下水流动过程中，不易被各种物质干扰，如发生化合、沉淀、离子交换等。也不受水质影响，能真实地反映地下水的运动状态。

3.半衰期长 氚的半衰期为12.35年，便于远距离运输。毒性小，生物半衰期却很短，一般小于10天，没有长期贮留在人体的危险。每人每日在食物和水中的限制摄入量可达6.6×10^{-7} Ci，在水源中允许的最大浓度可达3×10^{-7}Ci/L。

4.氚水的放射能量很低 在水中的穿透能力只有0.006

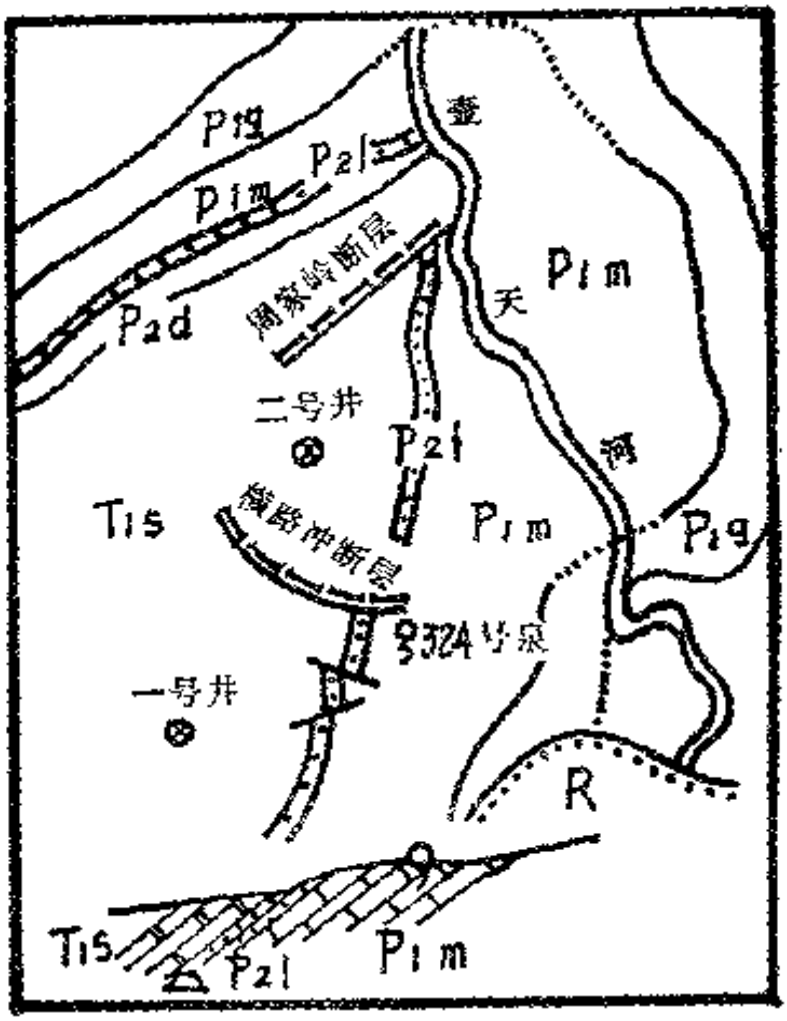
---

* 一个氚单位T.U. $=\frac{T}{H}=10^{-18}$（原子数之比），相应的放射性比度为3.2×10^{-12}Ci/L。

m m，在试验时无需防护。

5.价格和放射性比度 氚水价格便宜，便于试验，放射性比度高，竟达0.5—5Ci/L，在试验中可大大减少示踪剂用量。

二、试验实例



R 1 T1s 2 P2d 3 P2l 4

P1q 5 P1m 6 9 7 8

1.第三系 2.大冶组 3.长兴组 4.龙潭煤系 5.栖霞组 6.茅口组 7.氚水投放点 8.井下观测点

图6-3 氚水示踪布置示意图（据西安煤研所）

某矿区的水文地质概况如图6-3所示。其中茅口灰岩含水丰富，是矿井突水的主要来源。为了解横路冲断层和324号泉一带（即煤系地层与茅口灰岩接触带）地下水或地表水与矿井排水之间的水力联系，以及流速等情况，特选用氚水示踪。

1.矿区试验点的布置 将324号泉作为示踪剂投放点。在一、二号矿井中布置了5个取样点，其中一号井的北巷挡头和北巷水沟为两个取样点；二号井的北巷和南、北下山等出水点为三个取样点。一号井北巷水沟是该巷几个出水点的混合水样，也包括挡头出水点的水在内。

因地表塌陷，324号泉水位已低于地表。距一号井两个取样点的水平距离1900 m，垂直深度300 m；距二号井三个取

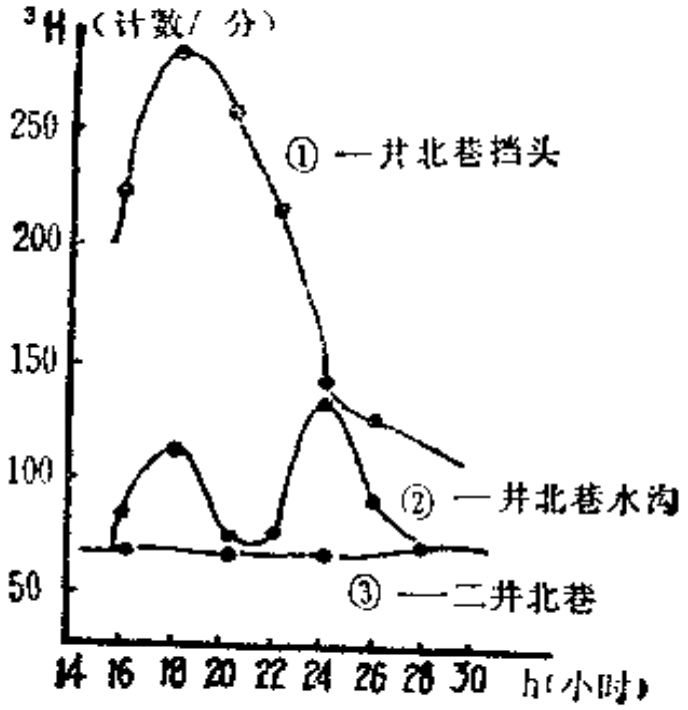


图6-4 氚水示踪曲线

（据西安煤研所）

样点的水平距离1500m，垂直距离210m。两井出水量约3500t/h。

2.示踪情况 示踪结果表明，仅一号井的两个取样点有明显的氚水异常。

由图6-4中曲线①②表明，投放点324号泉一带的地下水与一号井的地下水是连通的，可直接补给矿井。通过计算，求得地下水的流速为120m/h。

由曲线③表明，二号井北巷出水点无氚水异常。说明投放点一带的地下水与二号井无水力联系，多因横路冲断层起着隔水作用。

三、示踪过程简述

1.投放 据两矿井出水量共约3500t/h、投放点与取样点之间的距离、水质特点、测试条件和供水中允许的最大浓度，共投放氚水（HTO）50Ci。

氚水是用密封的安瓿瓶包装，放射性比度为 5 Ci/ml，每瓶原包装为10Ci/2ml，共5瓶。将安瓿瓶在投放点的水面以下轻轻地破碎，使氚水充分地进入含水层，然后在投放点再适当的注水，使氚水尽快地流动。

氚水虽然放射性能量低，毒性小，生物半衰期短，但在投放时要特别注意沾污问题。对直接作为供水的水源，不能随意投放，以免污染。

2.取样 示踪前应先分别采取一批水样，测定其天然地下水中氚水的背景值，作为校正试样的本底。示踪剂投放后

二小时，在各取样点分别开始取样。根据投放点与出水点的距离，一般每隔2—4小时定时定点取样一次。取样点最好就在出水点，使水样具有充分的代表性，并注意水样在异常时对容器或双手的沾染。

3.用液体闪烁计数测量 用液体闪烁计数法测定氚水，是目前广泛使用的方法。国产FJ-353双道液体闪烁计数器，具有足够的可测灵敏度。它由探测器、分析器和定标器3部分组成。

用来测定水样中氚的水溶性闪烁液，是由溶剂（二氧六环）、闪烁体（称PPO）、第二闪烁体（称POPOP）和萘所配制。其组成是：PPO(6g/L)、POPOP（0.3g/L）、萘(100g）。然后加二氧六环至一升。

配制后盛入密闭的棕色细口瓶内，置于暗处低温保存。这种闪烁液在0℃时大约可溶25%的水。

当水样与闪烁液混合后，水样中的氚所辐射的β^-粒子能量首先被溶剂(二氧六环)分子接受。当受激发的溶剂分子回到基态时释放能量，又使闪烁体（PPO）分子受激。受激分子退激时产生荧光光子，光子产额与吸收β-粒子能量成正比。此光子被一对高放大倍数的光电倍增管接收，并放大成电脉冲信号输出而被电子仪器所记录。

第二闪烁体（POPOP）的作用是将闪烁体产生的光子频率转移到对光电倍增管反应灵敏的波长上。萘则用于提高能量传递效率，减少能量猝灭。

以上过程可简单记为：

β^- + M(溶剂分子)- - →M* (溶剂分子被激发)

M* + F(闪烁体分子)——→F* + M (闪烁体分子被激发)

F*——→F + hμ(产生闪烁荧光)

4.分析水样 示踪水样的分析，可按以下4个步骤进行。

（1）处理水样。由于水样直接加入闪烁液中，故要保证闪烁液的组成不被矿化度较高或不洁的水质所破坏，发生混浊、沉淀、分层等现象，而影响闪烁荧光光子产生效率及光电转换过程。因此，对水样需进行预先处理，如沉淀、过滤或蒸馏提纯等。具体办法是：①观察所取水样的色度、透明度。必要时进行沉淀、过滤，滤液应无色、透明。②测定水样的电导率。将被测水样50ml置于干净的塑料杯中，用电导仪测定该水样电导率。对电导率$\rho<3\times10^{-3}\Omega^{-1}cm^{-1}$水样，因其矿化度较低，可直接测定；对电导率$\rho>3\times10^{-3}\Omega^{-}cm^{-1}$水样，因矿化度较高，应提纯处理。③水样蒸馏提纯处理。对需要蒸馏处理的水样，采用常压蒸馏方法提纯。置过滤后的水样100ml于蒸馏瓶内，放入几粒沸石，直接加热蒸馏；按3∶1弃去头尾，收集中间馏份。重新测其电导率，此时电导率可达$\rho\leqslant10^{-5}\Omega^{-1}cm^{-1}$，水样可直接测定。

（2）配制样品。将仪器上特制的测量杯，用水、酒精、乙醚顺序冲洗，待干燥后，用移液管分别注入15ml闪烁液和2 ml处理过的水样，轻轻摇匀。混合液光亮透明，具有微弱的浅蓝色（闪烁液本身的颜色）。样品配制好后，编写号码，依次放入探测器转盘内，盖好顶盖，经暗适应3小时以

上测定。

（3）调试仪器。按仪器使用要求，选择适当工作点（如光电倍增管高压值，放大器衰减倍数，测量道宽等），以便获得最大计数效率和最低本底计数。本次试验我们应用的是FJ-353双道液体闪烁计数器，选用条件是：

高压值：$H_v = 1220V$

放大器衰减值：A：$1/8\times1$；B：$1/4\times1$

甄别阈电压值：上$=5V$，中$=0.5V$，下$=0.5V$

分析选择开关位置："1"（A道积分计数、B道微分计数）。

在以上的操作条件下，氚的β能谱在测量道内有较对称的分布，并包括了氚的极大部分计数，而且在微分计数中有效地排除掉本底主峰计数，保证了微分计数效率。

（4）测定样品。仪器按以上要求调试好后，即可测定。此时选用"时定数"档为6×10^2s，先测定本底微分-积分计数，重复测量7次，求出微分计数率以每分的计数表示，此值即为氚测量道内微分本底计数率。然后用同样方法测定样品的计数，并求出各样品平均微分计数率。

按下式计算样品的含氚浓度：

$$K=\frac{N-B}{E}\times\frac{1}{60}\times\frac{1}{3.7\times10^{10}}\times\frac{1}{3.2\times10^{-12}}\times\frac{1000}{M}$$

式中：K——样品含氚浓度（氚单位T·U·）；

N——样品微分计数率（计数/分）

B——本底微分计数率（计数/分），

E——仪器微分测量效率；

M——样品体积（ml）。

单纯作水力联系示踪试验时，由于根据计数率相对变化，就可以判断出氚水的异常，因此不一定换算出氚单位。

第三节　用^{131}I(碘)示踪

采用该法，曾在河南某煤矿试验，效果较好，简况如下：

一、示踪试验的布置情况

该矿井下有3个较大的突水点，涌水量为50—60t/min，突水点均分布在L_8灰岩含水层中。据调查，水源的补给来自其他含水层，L_8灰岩含水层是水源补给的径流通道之一。

试验的目的是查明该处L_8岩溶水是从什么方向，以多大速度流往井田。

试验选择了矿井正北方向的N_{74}孔作为投放孔，N_{72}、N_{76}、N_8、N_{50}等钻孔作为观测孔，井下3个突水点作为取样测量点。其中投放孔距观测孔约400—500m；投放孔距3个突水点约1000m。经投放孔的注水试验表明，该孔漏水量较大，在裂隙通道，地下水的流动是畅通的，选用^{131}I示踪。

二、^{131}I的示踪性质

^{131}I 是碘的放射性核素中的一种。它的半衰期为 8.05 天，示踪试验所测量的是 γ 射线。

示踪剂的化学形态为 NaI 溶液，它除了具有放射性^{131}I以外，其它性质与稳定的碘化钠基本一样。与试验有关的性质如下：

（1）NaI或KI在水中的溶解度较大，并不易与水中其它离子产生沉淀、化合等反应。碘离子本身就是很好的化学示踪剂。

（2）NaI 或 KI 的溶液在空气中或遇光易于氧化而析出游离的碘、而碘的性质在常温下易于升华，量大时成为紫色蒸气。

（3）KI与$AgNO_3$反应生成淡黄色的沉淀 AgI，其反应为：

$$KI(NaI) + AgNO_3 \longrightarrow AgI\downarrow + KNO_3(NaNO_3)$$

其沉淀在水中溶解度极小，有利于将溶液中的I^-定量地沉淀下来。

三、示踪前的准备

使用的示踪剂是放射性^{131}I，强度为 50mCi，放射源的包装、托运均由供应单位按要求办理。因 ^{131}I 的毒性较大，故在运输和投放时均应特别小心。

示踪前，必须认真计算和估计示踪剂对地下水的污染，

确保试验的安全进行。

国家规定在供水水源中 ^{131}I 最大允许浓度为 6×10^{-10} Ci/L，即 $6\times10^{-4}\mu$Ci/L。将50mCi的^{131}I投入钻孔中随水流动而稀释，当受lt水冲稀后，浓度就会降低到50μCi/L。矿井每分钟的突水量为57 t，因此使示踪剂全部从井下突出，也不考虑核素自身的衰变，经如此大量的稀释，也可达到允许浓度以下。而且，矿上和周围居民用水，多取自其它含水层的水源，对饮水源无影响。

四、测试中的安全与防护措施

按一般规定，放射性测试人员一天所受γ射线照射的最大允许照射量为0.05R（伦琴）。根据 ^{131}I 的射线种类和K常数，γ射线照射量的大小可由下列公式计算：

$$X=\frac{K\cdot C\cdot t}{d^2}$$

X：照射量（R）

K：^{131}I 的照射率常数，为0.22(R/Ci·m·h)

C：源的放射性强度(Ci)

d：操作距离（m）；

t：操作时间（h）。

这次使用的源强为50mCi。如操作时人距源为30cm，操作时间为 6 小时，则照射量为：

$$X=0.22\times0.05\times6/0.30^2=0.733(R)$$

其强度大大超过最大允许照射量。为了减少照射量，在

操作人员和放射源之间可加放一块4cm厚的铅砖，对^{131}I的照射量可减弱120倍，即：

$$\frac{0.733}{120}=0.0061(R)$$

加铅砖防护后，就大大地小于最大允许照射量，达到安全操作的目的。

因放射源已被地下水大量稀释，其放射性强度已经很弱，如没有条件，对于取样人员，就不一定采取严格的防护措施了。取样后，为了防止水样中的示踪剂污染，沾污手面，要用干净水充分清洗双手。

为了防止放射物质进入体内，产生内照射，需要从两方面注意：其一是开启放射源和操作时要戴医用手套，减少放射性试剂溅污手面；其二是防止$^{131}I^-$氧化，形成碘的放射性蒸气。所以，在开启放射源时，马上加入0.01M的稳定的KI溶液数毫升，稀释放射性^{131}I。

由于KI溶液本身对它游离出来的碘离子有溶解作用，通过反应：

$$I_2+KI\rightleftharpoons KI_3$$

这样，即可减少碘的挥发，阻止碘蒸气的产生，以免造成污染。

五、示踪步骤

准备工作就绪后，示踪过程可按以下步骤进行：

（1）示踪前，应采集取样点和观测孔水样，测量其

“本底”计数。

（2）放射源的化学处理。按安全操作法，将5个包装各为10mCi的^{131}I逐个分别处理。每10mCi的$Na^{131}I$原液约1.5ml，开瓶后将原液转入特制的投放玻璃试管中，用0.01 M的稳定KI溶液分多步稀释、淋洗，使放射性溶液基本上全部转入两个投放试管中。投放液总体积为120—130ml。

开源时将其中一个10mCi源，作精确的多次稀释后，从中取出一定量，使其计算后的相对放射性强度为一已知量，如0.08mCi和0.008mCi的^{131}I溶液，作为相对的参考源，存放备用。

（3）投放。将雷管装入盛有$^{131}I^-$溶液的投放管中，并用膜套封闭防水。用导线放入投放孔的要求深度后，通电引爆，使放射源溶液进入含水层中，随地下水一起运动。

（4）样品测量。按时定深取水样送检，采用液体放射性测量法：将500ml水样装入特制的液体放射性测量的玻璃套筒中，中间套入圆柱G-M计数管，遮蔽光线，进行测量，并列表记录测量数据。

六、示踪情况

于××年×月15日11点30分，根据原始测量数据，发现N_{76}孔和N_{50}孔有异常，情况如图6-5和6-6所示。

N_{76}孔的示踪峰值在15日22点左右，距投放孔100m。计算出示踪地下水直线流速为218m/d。N_{50}孔距投放孔692m，历时21小时，示踪地下水直线速度为790m/d。

以上两种不同的流速，用矢量法可以大致确定试验地区

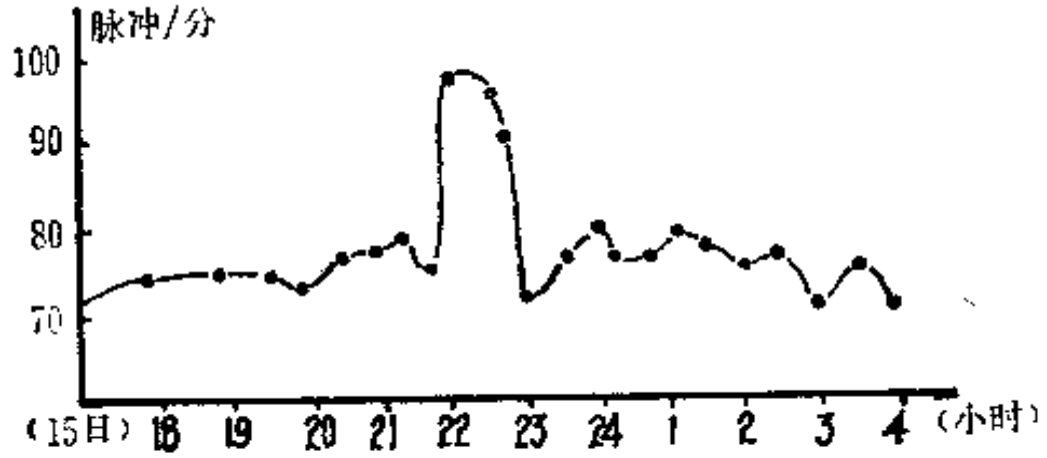


图6-5　N_{75}孔示踪曲线

（据西安煤研所）

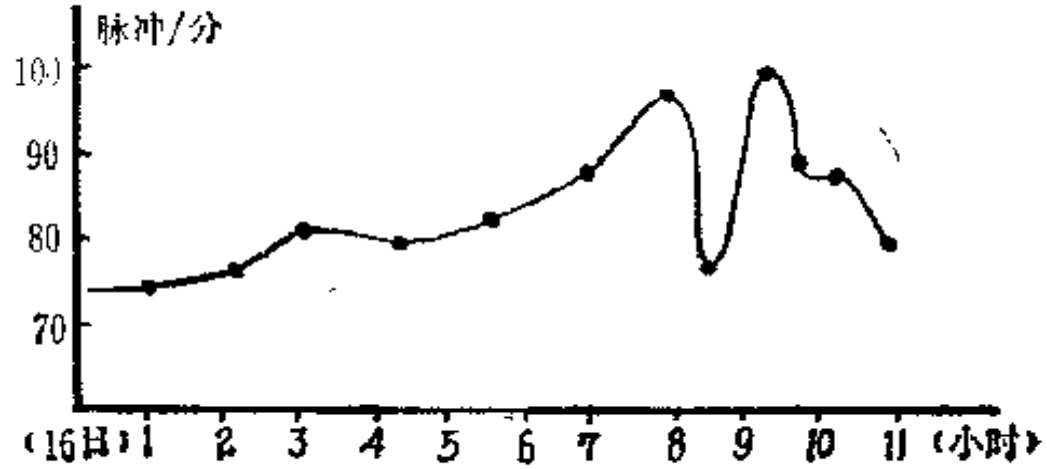


图6-6　N_{50} 孔示踪曲线

（据西安煤研所）

地下水的流向是由北向南西方向。其流速、流向与以往用其它方法试验所得的结果是相符合的，说明用 ^{131}I 示踪的成果是可信的。

第四节　用^{51}Cr-EDTA 示踪

采用该法，曾在河南某矿区作过试验。由于^{51}Cr-EDTA的毒性小，示踪性能强，在水文地质条件较为复杂的地区，仍取得较好的效果。

一、^{51}Cr的示踪性质

1.核性质　放射性铬-51的核蜕变是通过俘获核外K层电子，放出γ射线，能量为$E_r=5.2071149\times10^{-14}$J，半衰期为27.8天。就$\gamma$射线的能量大小，对^{51}Cr示踪剂的测定，可以直接将测量探头放入水中进行测量，或者取样不经化学处理进行测量。就半衰期来说，27.8天是足够用作一般地下水示踪所要求的试验时间及源的运输时间。

2.化学性质　铬在水中的化学形态多以3价或6价铬的化合物和离子形式存在。一般金属矿床地下水中以CrO_4^{2-}的形式进行迁移，但它易与水中的Pb^{2+}、Cu^{2+}、Ca^{2+}等阳离子作用，产生胶体吸附，影响其离子随水体运动。所以，不能以CrO_4^{2-}的形态进行示踪试验。3价铬的络合物（Cr-EDTA）的化学、物理性质稳定，能溶于水中随同地下水中的各种离子一起按照水体本来的动态运动，是进行示踪试验理想的化学形态。

^{51}Cr作示踪剂时，首先要进行化学处理。将^{51}Cr由其它化学形态转化为^{51}Cr-EDTA的络合物后，才能进行投放示

踪。否则，示踪效果难以预测。

3.安全性 就铬的化合物本身来讲，它是一种化学试剂；按各国饮用水质卫生标准要求，水中含铬量要小于0.05 mg/L。这一限度，对于使用少量的核素作示踪剂，是不会超过的。值得注意的是溶解在水中的6价铬比3价铬的毒性要大100倍。因此，用3价铬的化合物作示踪剂相对要安全些。

^{51}Cr在天然水中，按国家卫生规定最大允许浓度为 5×10^{-7} Ci/L，属于第四类毒性（轻的）的放射性物质。这就要求在试验前，对^{51}Cr的投放量、地下水的可能稀释程度，以及与生活用水的联系等问题，进行综合考虑，使生活用水中的放射性核素含量不超过国家卫生标准。

二、示踪过程

1.准备工作 用半衰期短的核素，如：^{51}Cr、^{131}I、^{82}Br作示踪试验，必须严格守时。要求源的供应按原订计划，到时必来，来后即用。否则，时间延迟后，放射源就会自行蜕变减少和消失，影响示踪效果。

在放射源运到之前，试验要经有关领导和卫生部门批准。人员组织、仪器调试和卫生安全等要安排就绪，确保试验的顺利进行。

2.投放量的确定 放射源投放量的大小是示踪试验的关键环节，要根据试验地区的水文地质条件、水量大小、孔位距离和仪器的检测精度来决定。若投放量过多，除了造成浪费外，还要危及安全与增加防护问题；过少则仪器检测不

出，达不到试验的目的。

3.仪器测试精度的检测 可在试验前，将已知强度的^{51}Cr放射源打开，经过化学处理，然后从中取出一微量体积，经过不同程度的稀释，计算其相对强度，作为^{51}Cr-EDTA“参考源”的系列样品。各与500ml天然水混合，放入测量装置中，分别进行测量，所得结果如表6-2。这些数据均在现场无专门屏蔽的条件下测得的数据，可作试验中检出示踪剂含量的参考。

表6-2 “参考源”系列统计表

^{51}Cr源的相对强度 (mCi)	测量计数(脉冲/分)	减本底后计数 (脉冲/分)
0.026	388	180
0.013	293	85
0.005	264	56
0 (本底)	208	—

由于可见0.006mCi的^{51}Cr溶于500ml水中，可以有效地检测出来。

4.投放前的化学处理 ^{51}Cr的原始态是Na_2CrO_4黄色溶液。试验前要将Cr^{+6}转化为Cr^{+3}，并用乙二胺四乙酸二钠进行络合，生成^{51}Cr-EDTA稳定的络合物。

化学处理的方法是将黄色的Na_2CrO_4溶液作一定稀释后，加H_2SO_4酸化，使pH<3。用草酸还原，然后加一定量

的EDTA，在近沸的条件下，经十多分钟的反应则生成^{51}Cr-EDTA络合物。此反应进行较慢，溶液颜色由开始的黄色转为涤绿色，再变成紫色表示反应完成，最后调节溶液的pH近似于地下水的酸度，以待投放。

一般允许工作人员吸收剂量为0.05rad/d，对γ射线，1 R能量吸收当量近似于1rad。如采用一些安全防护措施，则吸收的剂量就更少。

5.投放与检测 将处理好的放射源^{51}Cr-EDTA转入容积适当的玻璃管中，插入雷管，用塑料薄膜包装，用导线将

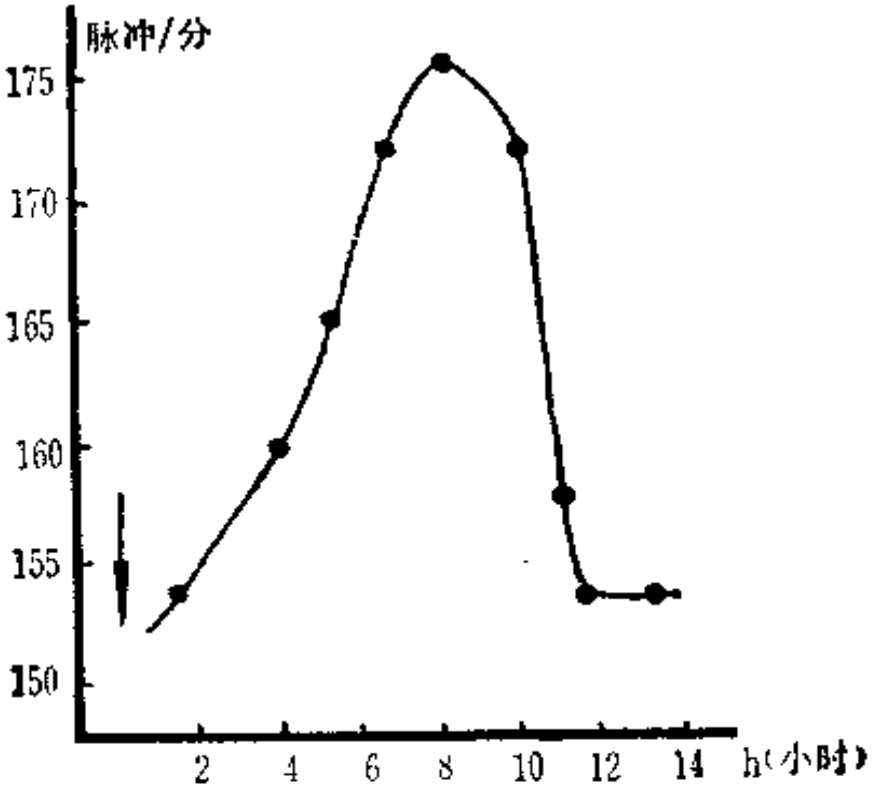


图6-7 N_{34}孔示踪曲线图

（据西安煤研所）

其放到预定的深度，然后爆破，使 ^{51}Cr-EDTA 顺利进入预定的含水层中。事前测量出各取样点的天然本底值，并调试好仪器装置，定时取样送检，及时绘制示踪曲线，了解示踪剂的异常情况，确定其地下水的连通程度。

三、实例

河南某矿曾用 ^{51}Cr-EDTA 做过示踪试验。矿井的出水量很大，达4000t/h以上，据现场的条件和试验要求，共布置 6 个观测取样点，在另一钻孔中投入10mCi ^{51}Cr-EDTA。经不断地取样和用辐射仪在井下出水点连续检测，发现其中离投放孔相距60m的一个观测取样孔（N_{34}）出现异常。它的异常曲线如图6-7所示，其它都没有异常。

参 考 文 献

[1] 煤炭部地质勘探研究所水文地质室水化学组，“根据地下水氡含量圈定径流带”，《水文地质技术方法》，第四辑，地质出版社，1977年10月。

[2] 国家地质总局岩溶地质考察组，《赴南斯拉夫岩溶地质考察技术报告》，1978年 9 月。

[3] 煤炭工业部地质勘探研究所水文地质室，“用氚水作示踪剂的初步尝试”，《水文地质技术方法》，第八辑，地质出版社，1979年 1 月。

[4] 煤炭部地质勘探研究所水文地质室水化学组，“放

射性和离子示踪剂在岩溶水研究中的应用”，《中国地质学会第二届岩溶学术会议论文集》，科学出版社，1982年2月。

［5］中国地质科学院情报所，“岩溶水研究的同位素方法”，《国外岩溶研究》，1978年4月。

第七章　简易地下水连通试验方法

简易地下水连通试验的方法有：放水试验，闸水试验，浮标试验，抽水试验等。

这些方法虽然简单易行，成本低，但受许多条件的限制，有时达不到预计的效果。它们多适用于非专业性的小型工程。如放水试验和闸水试验就无法求算地下水的实际流速。贵州某地曾用这两种试验方法，12公里的流程，一昼夜就有显示，说明上下游水点是连通的，流速也较大。但是，当使用染料示踪时，5天才收到染料，又说明地下水的流速并不那样快。经分析，是因它们的流动实质不同，闸水和放水试验，属水分子之间的压力传递，染料示踪属染色质点的运移，故两者相差悬殊。简易连通方法多适用于非专业单位的小型工程。

第一节　放水试验

此法可分成以下两种情况。

一、上游放水，下游观测

就是在上游放走地下水，观测下游水点的水量、水位、水色，确定放水点和观测水点的地下水是否连通。

例如，贵州独山县白岩地下河上的白岩地下水发电站，在枯季水少发电困难时，就得到上游 12km 处的铁厂坪地下水库放水。一昼夜后，白岩电站水量才增大，以致满足发电用水量。

又如，肯研水库西岸的暗河通道，曾用放水法查明来龙去脉。位于水库西岸山坡上的 4 号孔，在孔深23—30m之间遇到 3 个溶洞。当时曾怀疑它们通向暗河通道，并与坝下游距离250—810m的拉塔、坡步、公路桥各水点相通。为证实这一点，曾在 4 号孔用注水的方法作试验，并投入萤光黄（$C_{20}H_{12}O_5$）6 瓶，重150g。因水量太小，压力不足，未见效果。后来，利用肯研水库库内水位淹没 4 号孔，打开孔口作放水试验取得成功。当时库水位高出 4 号孔口0.7m，于早晨 7 点25分打开孔口，3 分钟后库水大量灌入孔内，下午 1 时公路桥边泉点涌出大量黄泥水，说明 4 号孔与公路桥边泉点属同一暗河系统。坡步泉流量并未增加，而且始终是清水，证明它不是属于肯研暗河系统。

二、下游放水，上游观测

就是在下游放走地下水，观测上游水点的水位消落和水量减少情况，确定放水点和观测水点的地下水是否连通。

例如，融水的安冷塘、六洞，都是发育于上泥盆统灰岩中的溶蚀洼地，其中发育很多天然水点。安冷塘与六洞相距1500m。为搞清各水点之间的相互关系，在安冷塘进行放水

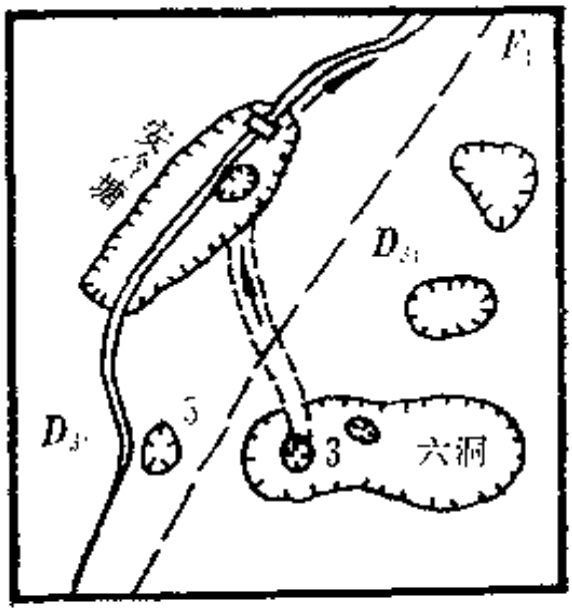


图7-1　安冷塘放水试验观测点布置示意图

（据广西水文队）

表7-1　放水试验观测表

水位下降值(m) 观测点 / 日期	安冷塘坝前	六洞3号点	备注
12月26日	0	0	放水以前水位
12月27日	−0.4	−0.711	安冷塘坝第一次放水
1月12日	−0.7	−0.9	安冷塘坝第二次放水

试验，并在六洞洼地附近布置观测点，如图7-1所示。观测结果证明，六洞的3号水点与安冷塘是连通的，表7-1资料即可说明，而5号水点与安冷塘及3号点均无水力联系。

第二节　闸水试验

闸水试验和放水试验相反，在下游闸水，观测上游水点水位上升情况；或在上游闸水，观测下游水点水位的消落情况。由此，可查明地下水是否连通。

一、观测闸水后有关水点水位的变化

例如，广西河池县白土暗河平时的地下水排入龙江，当龙江干流拉琅水电站停机检修关闸，经14天，龙江水位持续上升6 m，如图7-2所示。与此同时，龙江水产生倒灌，使白土暗河中的凳椅天窗水位相应上升4.8m。随后拉琅水电站开闸放水，龙江水位下降3 m多，凳椅天窗水位也相应下降3.6m。经过这一试验，说明白土暗河与龙江是相连通的。并且，龙江水可向白土暗河倒灌8km。原来暗河枯季流量只有0.14m³/s，不能满足灌溉的需水量，利用倒灌的龙江水，可将凳椅天窗的抽水量加大到0.4m³/s，大大超过暗河枯季流量，可以灌溉4000余亩稻田。

二、观测暗河自然改道后有关水点的水位变化

暗河的自然改道相当于天然闸水放水试验，可用以查明

地下河的来龙去脉。

例如，广西宜山县北牙公社的大岩口-九涝暗河，最枯流

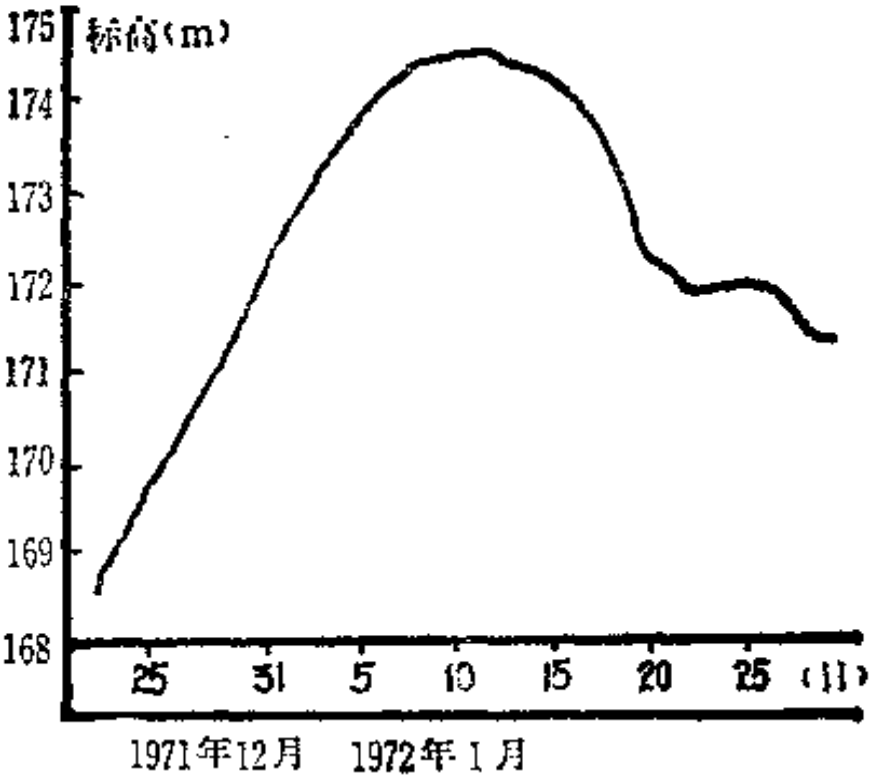


图7-2　拉浪水电站关闸后龙江回水水位曲线图
（据广西水文队）

量0.5m³/s，一般流量1.5m³/s，在近20年之中，先后发生过4次大的改道。在最后的一次改道中，暗河水由九涝流出，引起了金竹洞、鱼岩、大岩口一带的地下水位普遍下降，下降值2—10m不等。愈接近九涝，下降值愈大。通过这些有关水点的水位变化情况，基本上揭示了暗河的流经位置和运动的方向。

第三节　浮标试验

浮标试验是最常用的一种地下水连通试验方法。这种方法操作简便，成本低，但也往往因浮标的选择不当，影响示踪效果。因此，多为非专业单位的小型工程使用。

采用的浮标种类很多，常用的有谷糠、谷壳、碎稻草、稗壳、锯木屑、黄泥水、泥浆和废机油等。

一些飘浮在水面上的轻浮标，如碎稻草、谷壳、废机油等，在示踪流动过程中，当遇到全充水的咽喉管道部位时，示踪剂因飘浮在水面，而无法通过咽喉，被阻截在咽喉的上游位置，达不到示踪效果。有时示踪剂流入流速极慢甚至打回旋的阴潭时，会长时间地在阴潭中打旋，而逐渐沉入潭底，同样也达不到示踪效果。所以，浮标的选择要视当地的水文地质条件而定。

根据经验，最好选用能在水面以下流动的浮标，如稗壳就具有这种性能。

例如，广西三石公社的拉干—板文暗河，直线距离11 km，进口标高264 m，出口在红水河边，标高180 m，平均坡降0.76%。试验在11月枯季进行，当时拉干暗河入口流量约为0.1 m^3/s，在入口内的跌水下方投放稗壳3麻袋，重量为100 kg，投放后36小时，开始在出口见到小量稗壳，一直延续到48小时。看来，稗壳作为示踪浮标较为理想。

在短距离的地下水连通试验中，可以使用黄泥水。例

如，广西平山公社怀台堵暗河工程，为搞清洞内几股水的相互关系，曾使用黄泥水示踪，收到较好的效果。

值得提出的是，不宜选用那些引起水质污染，危害人畜生命的有毒浮标示踪剂。有的地方曾用废机油，或用 DDT 毒鱼等，这些均严重危害地下水的水质，是不宜提倡使用的方法。

第四节　抽水试验

利用地下水的提灌站、临时性抽水站或机井抽水时，以及抽水停止后，观测其附近水点的水位下降及恢复情况，以查明抽水点与观测点之间的相互连通情况。

例如，广西鹿寨平山公社猫眼岩是一个深达 47 m 的深

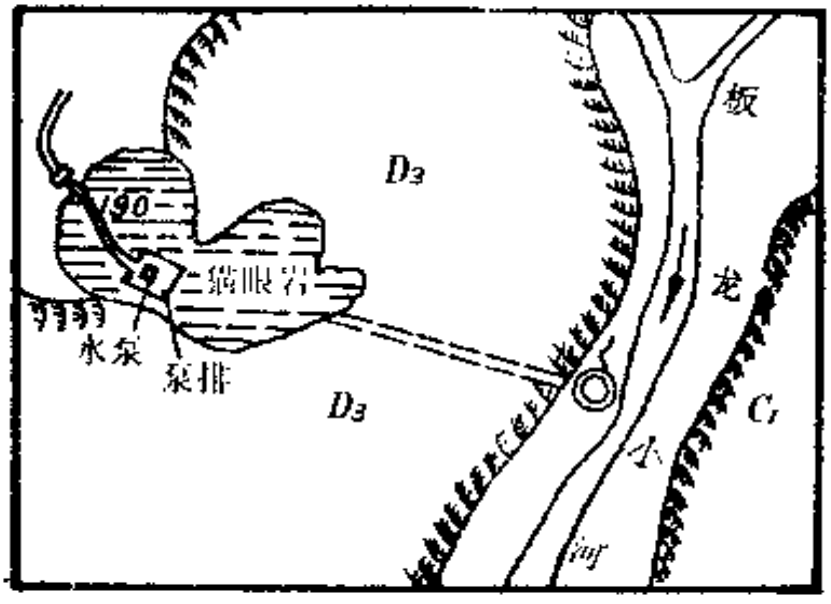


图7-3　猫眼岩与板龙小河边泉水关系图

（据广西水文队）

潭，当对猫眼连续抽水53小时，深潭水位下降9.47m，其东面500m处的板龙小河边泉水立即断流。枯季流量为35—36 L/s。猫眼岩抽水停止后290h，潭内水位恢复后，板龙小河边的泉水也恢复自流。通过上述的抽水和停抽恢复水位，说明猫眼岩深潭和板龙小河边泉水是连通的，属同一地下水系（图7-3）。

参 考 文 献

[1] 广西壮族自治区水文工程地质队，《岩溶地区供水水文地质工作方法》，地质出版社，1979年8月。

[2] 河北省地质局水文地质四大队，《水文地质手册》，地质出版社，1978年4月。

第八章　综合实例

根据国内研究动态，贵州省仁怀县东门河水库所采用的地下水连通试验方法要算最多的一次，可视为一个较好的综合实例。

试验工作进行了二十余天，应用了酵母菌、石松孢子、食盐、食用苋菜红色素、谷壳5种地下水示踪剂。其中酵母菌示踪首次在国内使用，在石松孢子示踪试验中把国内外常规的离心分离法，改革成简便迅速的真空分离法，从而提高了检测速度和效果。对各种示踪剂的时间过程曲线进行了分析，还试算了食盐和苋菜红的回收率。除谷壳示踪剂外，其余4种示踪剂均收到较好的效果。这些试验为确立水库的渗漏系统提供了科学依据，并具推广使用价值。

第一节　水库渗漏的水文地质调查分析

仁怀县东门河水库位于县城东郊陡切崎谷河谷之中，设计坝高63.5m，库容$1250\times10^4m^3$，已完成坝高16m，蓄水深度达7.6m。因渗漏严重，一直未见水位抬高，急待查清处理。

一、水文地质调查

经调查，认为该水库不会向邻谷赤水河渗漏，因河间地块有稳定巨厚的奥陶系湄潭组(O_1m)砂页岩隔水层存在，主要是库区顺单斜纵向河谷向下游渗漏。所以，我们对设计回水高程791.5m以下的渗漏点和下游出水点作了重点调查。

表8-1　　主要渗漏点、出水点调查表

性质	代号	描述
渗漏点	y_1	位于坝址右岸70m处，高当时库水面2m，标高735m，顺$\in_2s$深灰色白云岩层面裂隙发育着一系列大小不等的串珠状洞穴，有明显的渗漏现象，层面裂隙产状290∠23。
	y_2	位于坝址左岸350m处的油槽沟口，与当时库水面平齐，标高732m，发育在$\in_2s$深灰色薄层白云岩中，已被碎石掩盖，但是把水搅浑后，可见浑水呈旋涡状向下移动，可为水库明显渗漏点。
	y_3	位于油槽沟口左侧$\in_2s$深灰色薄层白云岩中，为一明显渗漏洞穴，标高734m，洞口沿层面裂隙发育，呈扁平状，高1.5m，宽2.5m，沿290°方向倾向河床底部，是水库较大的渗漏点。
	y_4	位于油槽沟口右侧，与y_3对称，相距7m，属同一层位，渗漏性质与y_3同。
	y_5	位于y_3、y_4之上的油槽沟口右侧，距河床150m，标高755m，为一发育在$\in_2s$白云岩中的渗漏洞穴，现清挖长达30m，宽1m，今后回水到此，一定会漏。

续表8-1

性质	代号	描述
渗漏点	y_8 与 y_{10}	位于油槽沟中，距河床510m，标高778m，发育在$\in_{1q}$白云岩中的一渗漏洞穴，现被冲沟中的松散砂砾淤填，流量8.529L/s（三角汇测），水流量在此渗漏大部，其余顺沟流至30m处入洞，该点与y_6层位相同，定为y_{10}。
	y_7 y_8 y_9	右岸河水渗漏点，发育标高740—770m，沿F_4断层发育，上下盘均为$\in_{2-3}L_2'$的灰色白云岩，断层顺层搓动，上盘相对上升，断层带上可见紧密胶结的角砾岩，这些渗漏洞穴均在设计回水位以下，是水库右岸的主要渗漏地带，但渗漏量比左岸油槽沟口的小得多。
出水点	W_1	为标水岩地下暴河出口，高于河面2m，发育在$\in_2 s$白云岩中，距坝址3.91km，Q枯≈66L/s，Q平=150L/s，Q洪=1000L/s（以上）是东门河水库最大的渗漏出水点，为连通试验的定时取样点。
	W_2	季节出水点，河底SW218°420m处，发育在左岸$\in_{1q}$上部薄层白云岩中，标高660m，地下水沿220°裂隙流出W_2由邻近的两个水点W_2^1和W_2^2组成。
	W_3	为河底地下河出口，发育在左岸$\in_{1q}$上部白云岩中，位于河底标W200m处，标高980m，出口呈管道状，高出河面0.5m，流量15L/s，是连通试验的定时取样点。
	W_4	为石头田东地下河出口，经调查分析，因距离远，可能属另一个地下水系，可视为不是该水库的渗漏出水，但以防万一，进一步证实是否与水库的渗漏有关，故将它作为连通试验的监测点。

注：这是作者在《贵工学报》（内部发行）发表的资料原作者工作成果。

为叙述的方便，将渗漏点用“y”表示，共10个点；出水点用“W”表示，共4个点，情况见表8-1。

根据库区地层实测资料，认为左岸中寒武统高台组（$\in_{2g}$、厚22.16m）砂页岩，可作中寒武统石冷水组（$\in_{2s}$、厚55.4m）和下寒武统清虚洞组（$\in_{1q}$、厚186.7m）白云岩含水层的顶底板。中上寒武统娄山关群第一段（$\in_{2+3}L_s^1$厚202.5m）底部4m厚的砂岩，可能是分隔$\in_{2s}$和$\in_{2+3}L_s^{1-2}$含水层的顶底板。并考虑渗漏点和出水点的出露层位，将库区划分为3个岩溶渗漏系统。

二、岩溶渗漏系统的划分

根据库区的地层、地质构造、岩性及其水点的调查分析，3个岩溶渗漏系统的具体划分如下：

1.第一岩溶渗漏系统 由左岸油槽沟口$\in_{2s}$白云岩中的y_2、y_3、y_4、y_5溶洞、层面裂隙和标水岩地下河出口组成，渗漏之水补给标水岩。

2.第二岩溶渗漏系统 由油槽沟中$\in_{1q}$的渗漏洞穴（如y_6、y_{10}等）和河底地下河出口组成，渗漏之水补给河底地下河。

3.第三岩溶渗漏系统 由右岸F_4断层带的y_7—y_8—y_9的串珠状溶洞组成，其渗漏量大大小于左岸。由于在下游$\in_{2+3}L_s^1$中，还没有发现较大的出水点，估计渗漏之水补给了标水岩地下河。由于缺乏足够的水文地质资料来证实，故暂定为第三岩溶渗漏系统，待连通试验方法验证。

为了证实以上3个渗漏系统的划分是否正确，我们在每一个渗漏系统中选择有代表性的点，即y_3、y_6、y_7作为投放点；将下游W_1(标水岩地下河出口)、W_2(河底地下河出口)作为定时取样点（一个小时一个水样)；断桥、W_4(石头田东地下河出口）作为监测点，每天早晚各取一个水样送检，连通试验布置见图8-1。

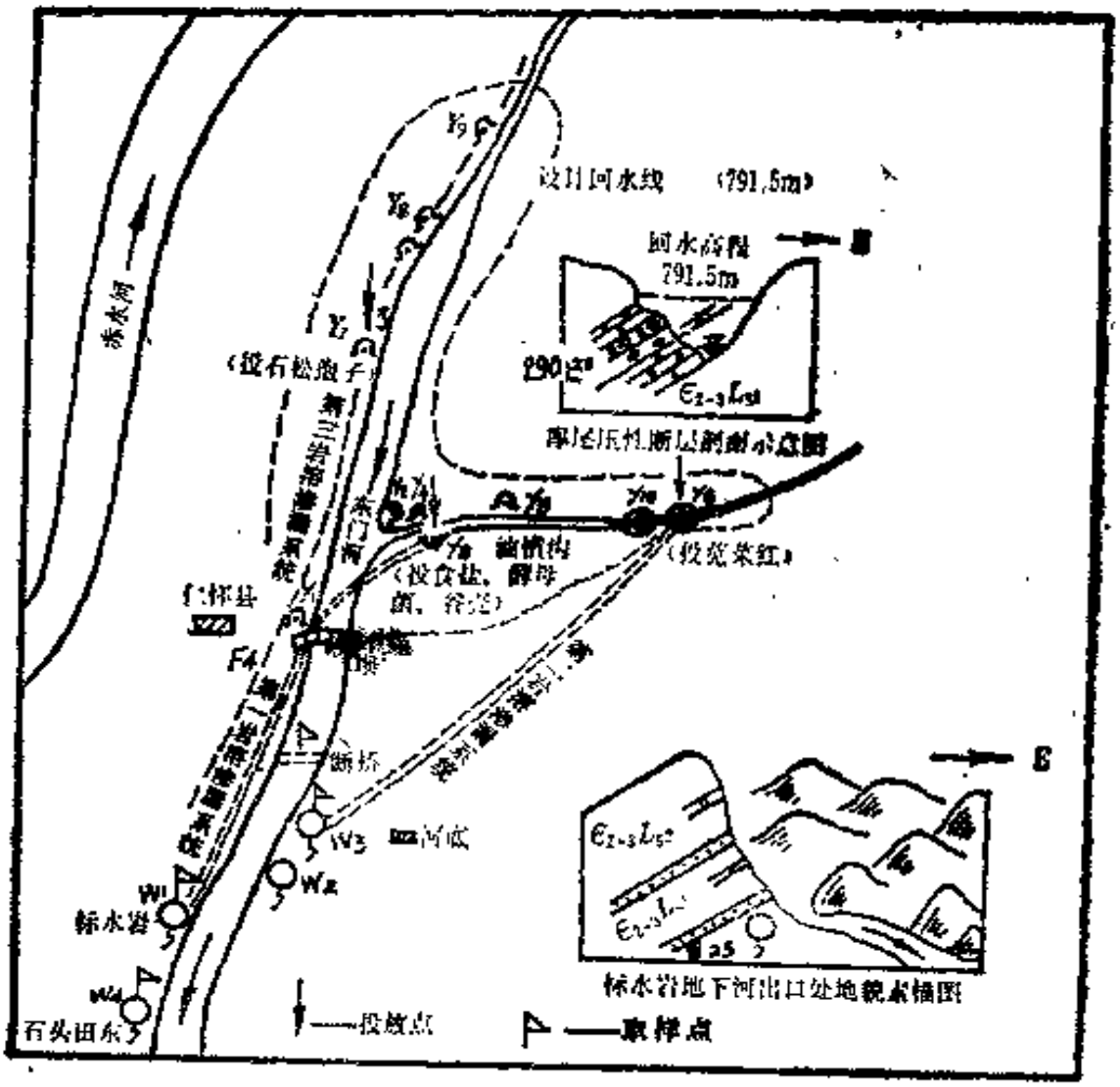


图8-1 仁怀县东门河水库连通试验示意图

第二节　用连通试验方法验证岩溶渗漏系统

我们采用以下5种地下水连通试验方法验证水库的渗漏系统。

一、染色酵母菌(yeasts)示踪

这次投放的是鸭溪酿酒酵母。它是由麦麸、豆芽汁、葡萄糖接种培养的，含麸块较多、纯度远不及贵阳生产的面包酵母，测得的菌落数为2×10^5个/g。为了与地下水中可能存在的天然酵母菌相区别，还得将酿酒酵母染成品莲色（与结晶紫色相当）。1981年10月11日11时，在库内y_3渗漏点投放染色酵母100kg。

在W_1于10月12日1时开始收到酵母，距投放时间14小时，高峰时一个薄片上最多可达295个酵母菌。收到时间一直延至10月20日5时。由于染色酵母在急流中易脱色，收到的染色酵母不到1/4，大量的是无色酵母。菌落时间过程曲线的主要趋势为一单峰曲线，见图5-9a。其它取样点均未收到酵母。

为了进一步说明连通情况，我们作了不同时间的细菌总数培养，天然背景值为1200个/ml；10月14日9时，连通时的水样所培养的细菌总数为15000—19400个/ml，为背景值的12.5—16倍，我们共培养1ml、0.1ml、0.01ml、0.001ml四种浓度。在取样时还明显发现培养酵母的大量染色麦

获，在174号水样瓶中已盛有若干，这更说明第一岩溶渗漏系统的成立。

二、染色石松孢子示踪

将y_7作为投放点，于1981年10月21日17时投放晶莲色（类似结晶紫色）孢子20kg，在各取样点取水样送检。检测分制片和镜下鉴定两个阶段。先将水样倒入垫有过滤纸的过滤漏斗中，置于抽滤瓶之上，用真空泵抽滤，完毕后，取出滤纸，用涂有甘油的薄片粘取纸上的孢子，再用玻片盖好，移置在显微镜下。先用低倍观察(60—80倍)寻找到孢子后，再放大倍数（200—400倍），观察其形态、结构和颜色，并与标准薄片的孢子相比较，确认其是否属于投放的孢子。

W_1于10月21日24时开始收到孢子，高峰时间是22日1时，一个薄片上有13个孢子，收到时间一直延至24日16时，背景值为0，孢子的时间过程曲线为一单峰，见图8-2。其它

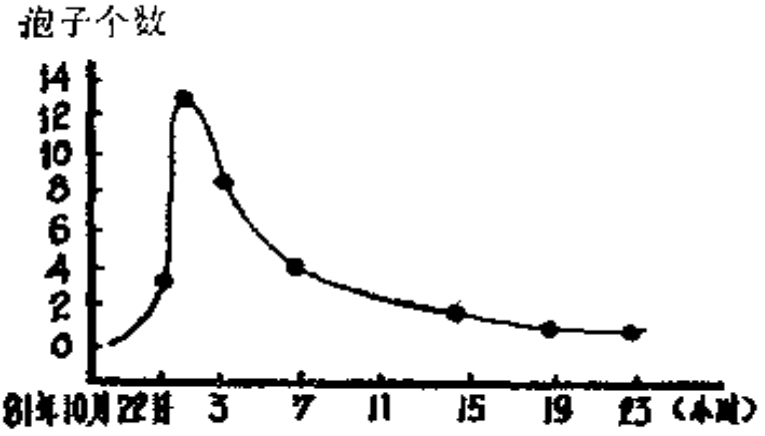


图8-2 标水岩地下河出口处石松孢子示踪过程曲线图

取样点均未收到。这说明库首右岸沿F_4断层的渗漏水仍然补给W_1，属第一岩溶渗漏系统。

三、食用苋菜红色素示踪

苋菜红的分子式为$C_{20}H_{11}O_{10}S_3Na_3$，紫红色粉末，能溶于水（呈品红色）。在30%酒精、甘油和稀糖浆中，微溶于酒精，不溶于其它有机溶剂。

投放前，先配制标准色阶，采用目测比色分析法，一般食用色素的最低可见浓度为五百万分之一，色阶可由万分之一至五百万分之一。具体级别浓度可酌情考虑。投放前应先将食用色素置于容器中，最好用温水加速溶解，搅拌均匀。投放后，在接收点定时取样进行比色分析，作时间与浓度的过程曲线，分析其连通情况。

将y_6作为投放点，于1981年10月 9 日11时投放苋菜红20 kg，因y_6渗漏不及，部分余水和色素顺沟流至30 m处的y_{10}渗漏入地，在W_3处取样分析。

由于取样时间安排太晚，W_3处的第一个水样（10月10日 9 时）浓度就达$\frac{1}{64万}$，到当日21时浓度已降到最低可见浓度$\frac{1}{512万}$。据取样人员反映，10日 8 时的浓度比 9 时还高一级为$\frac{1}{32万}$。色素时间过程曲线为双峰曲线，见图8-3。

根据双峰曲线的特点，分析可能还有另外出口。于是发

现上游100m的河床底部溢出的地下水也具同样浓度，后补定为W_5。若不用连通方法，W_5是无法确定的。

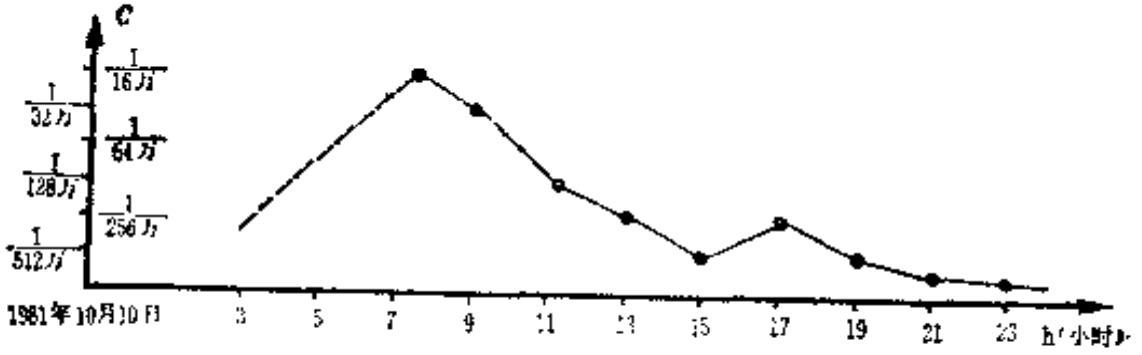


图8-3　W_3河底地下河出口处食用苋菜红示踪过程曲线

当连通时，整个河段均为苋菜红颜色，流至数公里后，才逐渐消失。

通过连通试验，说明河底地下河有两个出口，$\in_{2q}$具有隔水作用，油槽沟$\in_{1q}$中的渗漏水补给河底地下河，属第二岩溶渗漏系统。

四、食盐示踪

我们采用摩尔法和电导仪测定水样的Cl^-和电导率变化情况。

1.用摩尔法测定Cl^-　食盐(NaCl)是一种强的电解质，在水中离解成Na^+和Cl^-。

$$NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$$

离解的Cl^-用硝酸银（$AgNO_3$）滴定，生成白色的氯化银沉淀。

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl\downarrow \text{（白色）}$$

投放食盐后，在取样点取水样检测Cl^-，当Cl^-含量超过其天然背景值时，可认为投放点与取样点连通。

测定步骤如下：

（1）量取50ml水样，放入250ml锥形瓶中。

（2）加0.5ml的10%铬酸钾指示剂于锥形瓶中，呈浅的淡黄色溶液。

（3）在棕色滴定管中，用0.1N的$AgNO_3$溶液滴定，随加随荡，使溶液由浅淡黄色，滴定成砖红色（或桔红色）即为终点。记下所用毫升数。

（4）Cl^-的浓度计算：

$$a \times N \times 35.5 \times \frac{1000}{V} = Cl^- (mg/L)$$

$$a \times N \times \frac{1000}{V} = Cl^- (mkN/L)$$

其中：a——硝酸银消耗的毫升数

N——硝酸银的当量浓度

V——水样毫升数

2.用电导仪测定电导率 采用天津分析仪器厂出产的DDS-11A型电导仪，一般要求水样应在恒温下测定。电导率与电阻率互为倒数关系。若水样的电导率增高，说明水中食盐成分增加，即为连通。这时，氯离子与电导率的时间过程曲线应该相互吻合，波峰和波谷应一一对应。

3.试验 将y_3作为投放点，由于准备工作欠妥，而分两

批投放。第一批于1981年10月 9 日10时20 分 投 放 食盐1100 kg。第二批于同日15时投放900kg。 取样时间是10月10日 9 时至10月19日。水样送室检测氯离子含量和电导率。在取样时间内， 4 个取样点均未发现异常，与天然背景值*基本一致，投放结果与预测不相符合。

认为接收点没有收到食盐的原因有二：一是因地下水力坡度大，流速快，取样时间安排晚了，峰值浓度在取样前已被冲跑掉。二是地下河道中有巨大的阴潭存在，将浓度稀释得很小，无法检测。

为了证实这些疑点，决定于10月23日12时再次投放食盐1000kg，18时30分达到高峰，氯离子浓度为90.46mg/L，电导率为0.75mΩ^{-}。同日23时30分又恢复到天然背景值。地下河有这样快的流速实属罕见。以峰值时间计算，流速为14 km/d。

氯离子和电导率的时间过程曲线均为对应的单峰曲线，见图8-4。说明地下河的主流通道是一较为简单平直的岩溶

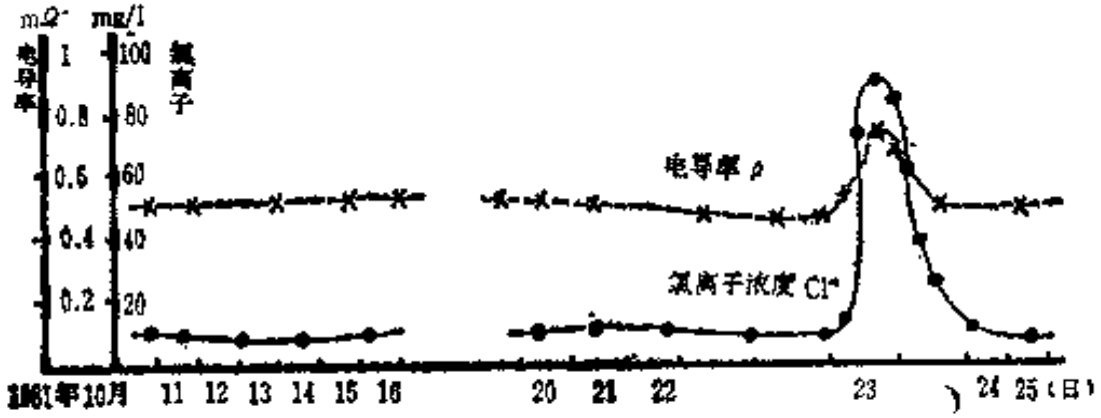


图8-4 W_1标水岩地下河出口处食盐示踪过程曲线图

* 天然背景值为，氯离子含量 9 mg/L；电导率0.54mΩ^{-}

表8-2　　地下水连通试验综合成果表

示踪剂			测检内容及高峰值	投放时间	高峰出现时间	回收率%	试段距离(km)	流速(km/d)	水力坡度‰	投放点			取样点		
名称	数量(kg)	经费(V)								位置及代号	标高(m)	流量(L/s)	位置及代号	标高(m)	流量(L/s)
食盐	2000	500	电导率和氯离子未出现高峰.	1981年10月9日10时20分和15时，分两次投放	—	—	3.91	—	18.75	油槽沟口 y_3	734	200	标水岩 W_1	660.7	600
食盐	1000	300	电导率达0.755mΩ-氯离子达90.46mg/l	1981年10月23日12时	10月23日18时30分	76	同上	14.4	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
染色菌	酵母菌	100	20	酵母菌 295个	1981年10月11日11时	10月14日20时	—	同上	6.7	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
染色石子	松孢子	20	460	石松孢子13个	1981年10月21日17时	10月22日1时	—	1.9	14.7	14.7	右岸 y_7	732.5	25	同上	同上	同上
食用	苋菜红	20	369	苋菜红浓度达1/32万	1981年10月9日11时	10月10日8时	12.7	2.7	3.09	36.3	油槽沟中 y_6	778	8.529	河底 W_3	686	15
谷壳		100	10	谷壳未收到	1981年10月23日13时	—	—	3.91	—	18.75	油槽沟口 y_3	734	200	标水岩 W_1	660.7	600

注：此表系作者工作成果，曾发表在《铁工学报》（内部资料）上。

管道，水能资源十分丰富。油槽沟一带$\in_2$中的渗漏水穿越河底，补给对岸的标水岩地下河，属第一岩溶渗漏系统。

五、谷壳示踪

将y_3作为投放点，于1981年10月23日13时投放 100kg，4个取样点均未收到。因谷壳是一种比水轻的浮标示踪剂，一般只能在地下水的表面流动，估计是受全充水的地下河咽喉部位堵塞所致。经该点试验表明，今后的连通试验以染色麦麸代替谷壳为好。

根据上述5种示踪剂的示踪情况，可用表8-2综合。

第三节　示踪剂回收率的试算及示踪结论

在这5种示踪剂中，酵母菌、石松孢子、谷壳无法采用浓度计量，回收率很难算准。食盐和苋菜红是采用离子浓度和百分比浓度计量的。由于取样点的流量难于测准，回收率的计算存在一定的误差，故称试算为宜。不过，这样的试算在我国还很少见，对今后的工作具有重要的参考意义。

一、食盐回收率的试算

从食盐示踪过程曲线图可知，连通时间持续8小时，最高浓度达90.46mg/L，在坐标纸上详细描述过程线，再扣去天然背景值，用算术平均法算得在持续8小时里的Cl^-平均浓度为26.63mg/L，这段时间共流出的Cl^-量为：

$$26.63mg/L \times 3600s \times 8 \times 1200L/s = 920.3328(kg)$$

其中：1h = 3600s；1200L/s是W_1的目估流量（因测沟被冲坏，只好目估）。

NaCl中钠的原子量是22.99，氯的原子量是35.45，所以，若设回收率为100%时，投放1000kg食盐，Cl^-回收量可用下列比例计算：

Cl原子量：（Na原子量+Cl原子量）=Cl^-回收量

：1000

$$Cl^-\text{回收量} = \frac{35.45}{22.99+35.45} \times 1000 = 606.6(kg)$$

W_1的目估流量为1200L/s时，共收Cl^-量为920.3328kg，这时回收率为：

$$\frac{920.3328}{606.6} = 152\%$$

回收率达152%，显然是目估流量偏大，因回收率不能大于100%。所以，要对目估流量进行修正，经多方面分析，目估流量采用600L/s为宜。这时W_1共流出的Cl^-量为460.664kg，回收率等于：

$$\frac{460.661}{606.6} = 76\%$$

二、荧菜红回收率的试算

据W_3荧菜红的时间过程曲线，连通时间持续15个小时，平均浓度为$\frac{1}{1.5\times10^6}$，两个出口流量W_4为15L/s，W_5为55

L/s，连通时共流出的苋菜红重量为：

$$\frac{1}{1.5\times10^{6}}\times3600\text{s}\times15\times70\text{L/s}=2.52\,(\text{kg})$$

投放20kg苋菜红时的回收率为：

$$\frac{2.52}{20}=12.6\%$$

由于投放苋菜红时，溶液是处于过饱和状态，在地下水流中，部分溶质产生沉淀和被岩石吸附，故在连通后，收到的浓度较低。这是回收率偏低的主要原因。

三、示踪结论

（1）本次采用的5种地下水连通试验方法，有4种获得成功。其中，酵母菌和石松孢子示踪剂具有价廉、易测、不污染环境等优点。酵母菌示踪剂在全国还是首次采用，并在检测方法和成果分析上有所改进和提高，很具有推广使用价值。

（2）库区的渗漏应该划分为两个岩溶渗漏系统。$\in_{2q}$可视为稳定的相对隔水层，是分隔这两个岩溶渗漏系统的顶底板。试验前所划分的第三岩溶渗漏系统应归并于这一岩溶渗漏系统。

（3）标水岩地下河的水力坡度为18.75‰，食盐示踪剂在3.91km的流程上，经6个半小时就达到高峰值，每昼夜的流速达14km，实属罕见的范例。

（4）标水岩地下河出口的取样浓度曲线均呈单峰。说

明标水岩地下河的通道单一、完整，通道上无大的阴潭存在。

（5）河底地下河出口的取样浓度曲线呈先高后低的双峰。可认为投放点和取样点之间有两条岩溶管道，主流的流程短，主流浓度先到达取样点而出现高值；支流的流程长，支流浓度达到取样点时，主流浓度已过，并遭主流的稀释，故成低峰。这与投放时，y_6和y_{10}均有示踪剂流入的情况相符合。

参 考 文 献

[1] 梅正星，“石松孢子在我国地下水连通试验中的应用”，《水利水电技术》，1981年3期，水利出版社，1981年3月。

[2] 何长民，《医用微生物实验技术》，甘肃人民出版社，1981年5月。

[3] 缪钟灵，“地下水示踪剂技术现状和进展”，《岩溶科技》，1981年1期，桂林岩溶科研所，1981年。

[4] 梅正星，“一种新型的地下水示踪剂——食用酵母菌(Yeasts)”，《水文地质工程地质》，1982年6期，地质出版社，1982年12月。

[5] 梅正星，“采用酵母菌追踪岩溶病害水库的渗漏通道”，《水利水电技术》，1984年5期，水利出版社，1984年5月。