

河北平原第四系深层地下水³⁶Cl 同位素年龄的研究

董悦安^{1,2,3}, 何 明⁴, 蒋崧生⁴, 武绍勇⁴, 姜 山⁴

(1. 北京师范大学低能核物理研究所, 北京 100875; 2. 北京市辐射中心, 北京 100875; 3. 教育部射线束与材料工程开放研究实验室, 北京 100875; 4. 中国原子能科学研究院核物理研究所, 北京 102413)

摘要: 为研究河北平原第四系深层地下水的年龄, 应用加速器质谱计对河北平原深层地下水样品的 $N(^{36}\text{Cl})/N(\text{Cl})$ 进行了测定, 计算了其年龄, 并与地下水动力学年龄进行了对比研究。结果表明, 河北冲洪积平原山前地带保定市第四系第三和第四含水组的地下水年龄皆很小, 为近期补给的地下水。中部地带保定地区东部和沧州地区西部的第三含水组地下水年龄皆小于 5 万 a, 第四含水组地下水的年龄可能大于 10 万 a。边缘地带沧州市和青县第三含水组地下水年龄为 8~9 万 a 左右, 东光县为 26 万 a 左右; 沧州市第四含水组地下水年龄为 33 万 a 左右, 东光县为 77 万 a 左右。

关键词: ³⁶Cl 同位素年龄; 加速器质谱计; 河北平原。

中图分类号: P641. 2; P641. 8; P597; O572. 21

文献标识码: A

文章编号: 1000-2383(2002)01-0105-05

作者简介: 董悦安(1965—), 男, 副研究员, 1997 年毕业于中国地质大学(北京), 获博士学位。目前主要从事核分析技术在水文地质学中的应用研究。E-mail: dyuean@263.net

加速器质谱计用来测定³⁶Cl 同位素是从 1979 年开始的^[1]。Bentley 等^[2]发表过澳大利亚大自流盆地地下水系统的³⁶Cl 同位素年龄的研究结果, Nolte 等^[3]也曾发表过加拿大牛奶河含水层系统的³⁶Cl 同位素年龄的研究结果。其他的研究工作基本处于数据积累阶段^[4~15]。关于河北平原第四系深层地下水的年龄, 近些年来学术界争论得很激烈, 有人认为不超过 2.5 万 a^[16], 而另一些人认为到沧州地区已达 30 万 a 左右^[1]。本项工作将应用³⁶Cl 同位素对此问题再次进行研究, 旨在为河北平原深层地下水资源的保护及合理开发利用提供一些科学依据。

1 研究区水文地质概况

中生代以来河北平原是一个以下降为主, 伴随短期上升的断陷盆地。第四系沉积物在凹陷区的厚度为 500~600 m, 在隆起区为 350~450 m, 近山麓地带为 150~300 m。根据其地质及水文地质特征可将本区第四系含水系统自上而下划分为 4 个含水组: I. Q₄, 潜水含水组, 地下水以接受降水入渗补

给为主, 底板埋深为 20~50 m; II. Q₃, 地下水为潜水、微承压水和承压水, 底板埋深为 40~220 m; III. Q₂, 承压含水组。除滹沱河冲洪积扇的顶部、中部无良好弱透水层外, 其余地区均有厚 5~10 m 以上的弱透水层相隔, 因此, 接受垂直补给的条件很差, 其主要补给来源是山麓地带大气降水的垂直入渗; IV. Q₁, 承压含水组, 补给条件差。

2 实验方法

2.1 地下水样品的取得及制备

从河北平原深层地下水系统的角度出发, 平行地下水流向和垂直地下水流向布置勘探线, 然后在勘探线上布置有代表性的取样点。实际的水样取样点见图 1。本次地下水取样主要集中于河北平原第四系深层地下水, 作为参考及对比的需要, 另外还在任丘市采集了第三系地下水样品。

向所取地下水样品中加入硝酸银溶液, 将氯以 AgCl 沉淀的形式分离出来。将 AgCl 样品用 NH₄OH 溶液全部溶解, 而后用饱和硝酸钡溶解除去溶液中的 SO₄²⁻。除硫后的溶液, 再用硝酸酸化并加入硝酸银溶液, 得到较纯净的 AgCl 沉淀, 避光烘

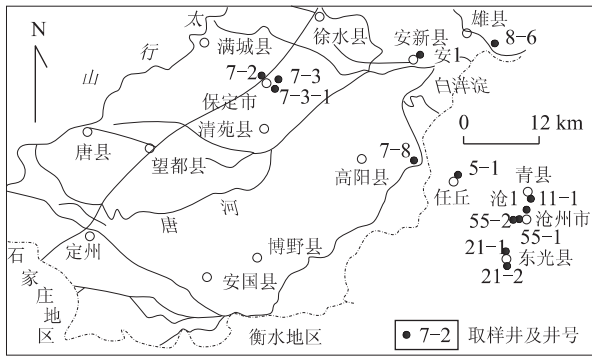


图 1 取样井示意

Fig. 1 Schematic diagram of sampling location

表 1 ^{36}Cl 制样记录

Table 1 Data of sample preparation

样号	取样段及含水组	$\rho(\text{Cl}^-)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	V/mL	$m(\text{AgCl})/\text{mg}$	回收率/%
1	保定补 7-2, IV	24.75	1373	123.29	85.4
2	7-6, III + IV	39.20	763	100.60	78.2
3	保定酒厂, II + III	18.75	1380	87.24	78.4
4	7-8-1, II + III	81.20	450	125.90	80.2
5	8-6, III	18.59	1170	78.00	83.7
6	任招 1(热), Nm	41.36	745	100.65	75.8
7	沧州市崔尔庄, III	84.38	400	124.45	86.2
8	沧州市景城, IV	107.60	350	136.00	84.3
9	青县自来水公司, III	128.60	250	104.00	75.0
10	东光县张汪水厂, III	119.40	300	127.60	83.1
11	东光县大张华煜华工厂, IV	103.90	350	124.10	79.4

取样深度: 样号 1. 264.5~337.4 m; 样号 2. 288.3~396.3 m; 样号 3. 160~320 m; 样号 4. 201.67~309.6 m; 样号 6. 769.5~936.5 m.

干, 以供实验之用. 制样后, 样品的回收率见表 1.

2.2 $N(^{36}\text{Cl})/N(\text{Cl})$ 的测量及地下水年龄的计算

2.2.1 加速器质谱计测量样品的过程

加速器质谱计的结构如图 2 所示. 将待测样品 AgCl 压入靶锥中心的小孔中, 直径 3 mm, 深 2~3 mm. 靶锥的直径为 11 mm, 高 11 mm, 用高纯钽(99.95%)制作. 靶锥安装在可转动的靶盘上, 一次可装入 12 个. Cs^+ 离子束通过靶锥侧面空间射出, 经地电极反射到靶锥中心打在样品上产生负离子. 离子源产生的负离子经过三对单透镜和双聚焦的 90° 偏转磁铁进入预加速管道. 通常加速到约 120 keV 注入加速器. 选择加速器端部电压 8.05 MeV, 离子电荷态 8+. 被选定的电荷态的离子通过 90° 磁分析器, 15° 静电偏转器和漂移管道, 最后到达 $\Delta E-E$ 离子探测器(电离室). ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 可以用相点法拉第筒测量, 并通过束流计数率仪来记录. ^{36}Cl 和 ^{36}S 的鉴别是通过在电离室的 $\Delta E_1, \Delta E_2, \Delta E_3, E_R$ 和总能量 E_t 的能谱上对

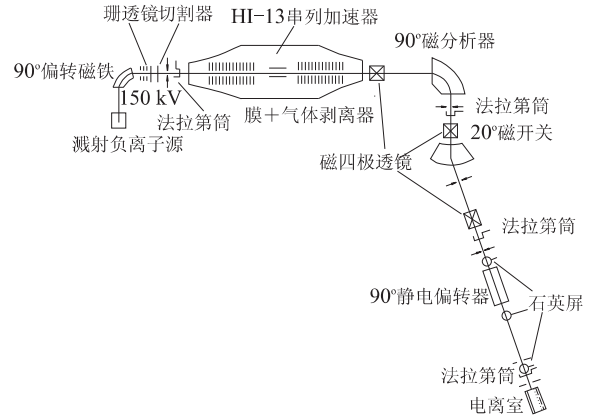


图 2 加速器质谱计装置

Fig. 2 Schematic diagram of tandem accelerator mass spectrometry system

^{36}Cl 设置门进行 5 重符合完成的. 并在计算机终端上获取 ^{36}Cl 的计数. 最后求得 $N(^{36}\text{Cl})/N(\text{Cl})$ 比值.

2.2.2 应用 ^{36}Cl 同位素计算地下水年龄

根据 Bentley 等 [2] 的研究, 用 ^{36}Cl 同位素确定地下水年龄应满足以下 3 个条件: (1) 补给区大气起源的 ^{36}Cl 同位素输入为常量, 和 ^{14}C 同位素测年法一样, 这是计算地下水年龄时最基本的假设; (2) 地下水中 ^{36}Cl 同位素的减少一般由 ^{36}Cl 同位素的衰变引起, ^{36}Cl 同位素的增加由地下水起源的 ^{36}Cl 同位素形成; (3) 地下水中的氯化物处于封闭系统中, 即氯化物既不丢失也不增加. 但是, 由于地下水在演化过程中, 氯化物含量常随深度增大而增加, 故这一条件往往得不到满足. 当地下的 ^{36}Cl 同位素产量不大时, 这个条件可以放宽些, 沉积地层通常属于这种类型.

根据 Bentley 等 [2] 的资料, 地下水中氯离子含量随深度增加或沿地下水流向增高的原因不同, 计算地下水 ^{36}Cl 年龄的方法也各异, 一般有 3 种情况:

(1) 如果系统中没有氯的增加和减少, 除衰变外无 ^{36}Cl 的减少, 除正常的宇宙产生的 ^{36}Cl 外, 没有 ^{36}Cl 的其他来源, ^{36}Cl 同位素年龄可用下式计算

$$t = \frac{1}{\lambda_{36}} \ln \frac{R_0 - R_{sc}}{R_{\text{样}} - R_{sc}} = 4.35 \times 10^5 \ln \frac{R_0 - R_{sc}}{R_{\text{样}} - R_{sc}}, \quad (1)$$

式中: λ_{36} 为 ^{36}Cl 同位素的衰变常数, $2.3 \times 10^{-6} \text{ a}^{-1}$; R_{sc} 为地球长期 $N(^{36}\text{Cl})/N(\text{Cl})$ 平衡值; $R_{\text{样}}$ 为样品的 $N(^{36}\text{Cl})/N(\text{Cl})$ 比值; R_0 为初始 $N(^{36}\text{Cl})/N(\text{Cl})$ 比值.

(2) 当氯进入含水层时, 如果氯与含水层产生的中子注量率处于地球长期平衡, 则计算年龄的公式可用原始的和测量的氯的浓度来修正, ^{36}Cl 同位素

年龄为

$$t = \lambda_{36}^{-1} \ln[\rho_0(R_0 - R_{sc}) / \rho_s(R_s - R_{sc})], \quad (2)$$

式中: ρ_0 为初始的 Cl^- 质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$; ρ_s 为样品的 Cl^- 质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$.

(3) 不含有³⁶Cl 的氯进入含水层的情况. 最普通的例子是大量的蒸发盐的溶解, 因它们的 U 和 Th 的含量很低, 所以³⁶Cl 的增加可忽略不计. 在这种情况下, 因氯的增加不改变³⁶Cl 的体积浓度, 地下水的年龄可通过原始的和测量的³⁶Cl 的体积浓度来计算, 公式为

$$t = \lambda_{36}^{-1} \ln[(^{36}\text{C}_0 - ^{36}\text{C}_{se}) / (^{36}\text{C}_s - ^{36}\text{C}_{se})], \quad (3)$$

式中: $^{36}\text{C}_0$ 为初始的³⁶Cl 同位素的体积浓度/ L^{-1} ; $^{36}\text{C}_s$ 为样品的³⁶Cl 同位素的体积浓度/ L^{-1} ; $^{36}\text{C}_{se}$ 为地球长期平衡的³⁶Cl 同位素的体积浓度/ L^{-1} .

2.3 地下水动力学方法对地下水年龄的计算

地下水动力学方法计算地下水年龄的理论依据是地下水线性渗透定律, 即在地下水渗流途径上, 如果 A, B 两点的水位差已知为 Δh , 含水层渗透系数为 K , 孔隙度为 n , 两点间的水平距离为 L , 便可由 $v_1 = K\Delta h/L$ 确定地下水渗透流速, 由此便可进一步计算两点间地下水的实际流速 $v_2 = v_1/n$, 那么, 地下水质点从 A 到 B 所需的时间即为 $t = L/v_2$, 由此便可确定 B 点的地下水的计算年龄.

3 结果及讨论

3.1 用³⁶Cl 同位素对地下水年龄计算的结果

本次实验应用加速器质谱计共测量地下水样品 11 个, 测量结果见表 2. 根据笔者的研究, $R_0 = 59.8 \times 10^{-15}$, $R_{sc} = 12.7 \times 10^{-15}$ [18]. 根据(1), (2)和(3)式进行计算, (2)和(3)式计算的结果皆为负值, 说明计算不合理. 按(1)式计算的结果列于表 2 中.

3.2 地下水动力学方法对地下水年龄计算的结果

假定在地下水形成后的地质历史时期中, 所计算的含水层组的地下水水位的相对高差不变. 根据山麓地带第三含水组和第四含水组的氡含量, 假设该处地下水年龄为零. 根据所搜集到的有关水文地质基础资料, 拟对从保定地区到沧州地区第三含水组和第四含水组的地下水年龄进行分段计算. 其中在有些地区, 因为缺乏有关的资料, 未计算局部水位降落漏斗对地下水总体流向流速的影响. 根据地下水的流网图, 由于局部水位降落漏斗对地下水总体方向上的流速有减缓的作用, 所以, 本次计算的地下

表 2 地下水样品的 $N(^{36}\text{Cl})/N(\text{Cl})$ 比值及年龄计算结果
Table 2 $N(^{36}\text{Cl})/N(\text{Cl})$ ratio and age of several aquifers in groundwater

样号	$\rho(\text{Cl}^-)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$[N(^{36}\text{Cl})/N(\text{Cl})]/10^{-15}$	$t(^{36}\text{Cl})/10^3 \text{ a}$
1	24.75	199.0±38	—
2	39.20	131.0±26	—
3	18.75	267.0±48	—
4	81.20	190.0±36	—
5	18.59	126.0±32	—
6	41.36	31.7±7	395±96
7	84.38	50.8±5	92±43
8	107.60	35.0±6	325±75
9	128.60	51.6±5	83±42
10	119.40	38.6±10	260±113
11	103.90	20.7±5	770±105

取样段及含水组同表 1.

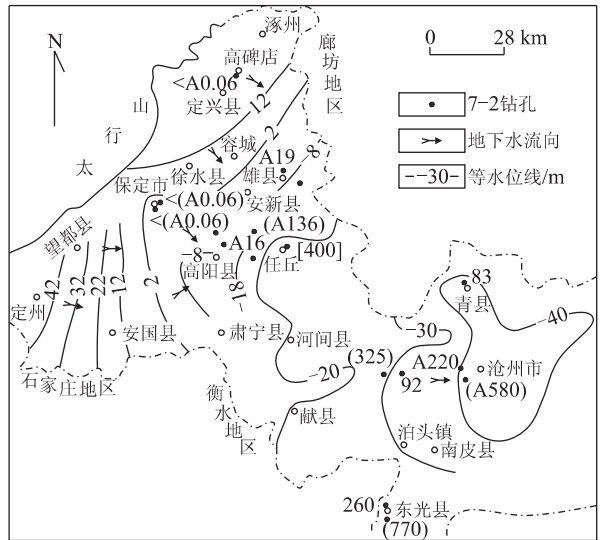


图 3 河北平原第四系深层地下水³⁶Cl 同位素年龄和地下水动力学年龄对比

Fig. 3 Comparison of hydrodynamic ages and ³⁶Cl groundwater ages in the deep formation of Quaternary sediments of Hebei Plain

92. 第四系第三含水组的³⁶Cl 同位素年龄/ka; (770). 第四系第四含水组的³⁶Cl 同位素年龄/ka; [400]. 第三系含水组的³⁶Cl 同位素年龄/ka; A220. 第四系第三含水组的水动力学年龄/ka; (A580). 第四系第四含水组的水动力学年龄/ka

水年龄可能比实际的偏小. 实际计算是在 1 : 50 万比例尺的图幅上进行的, 计算结果见图 3.

3.3 讨论

从图 3 可以看到, 两种方法得出的结论是一致的. 从冲积平原的山前地带保定地区(补给区)至边缘地带沧州地区, 各含水组地下水的年龄逐渐增大. 邻近井位第三含水组比第四含水组地下水的年龄年

轻,例如沧县崔尔庄井(第三含水组)地下水的 ^{36}Cl 同位素年龄为 9 万 a 左右,而沧县景城井(第四含水组)地下水的 ^{36}Cl 同位素年龄为 33 万 a 左右。

根据实验测量数据,1 号样虽然为第四含水组的水样,但因其所处的位置在山前,上覆地层颗粒比较粗,水入渗的很快,为含水层的补给区,所以其 ^{36}Cl 同位素年龄很小就不足为奇了。2 号样位于安新县,为第三含水组和第四含水组混合开采井,其地下水 ^{36}Cl 同位素含量数据显示其年龄较小。在冲洪积平原上与其位置类似的井还有 5 号样井(雄县 8—6 号井)。5 号样的 ^{36}Cl 同位素含量数据显示其年龄较小,其邻近的同一含水组的 8—5 号井的水动力学年龄为 1.9 万 a 左右,所以说 5 号样的年龄较小。2 号样和 5 号样基本水文地质条件都类似,并且 2 号样含有第三含水组的地下水,第三含水组的地下水为年龄较小的水,所以 2 号样的年龄较小也属正常。3 号样井和 4 号样井为第二和第三含水组地下水混合开采,此处深层与浅层地下水已发生混合,因浅层地下水受大气降雨补给好,其水为新水,所以最后其测量结果显示地下水 ^{36}Cl 同位素年龄很小。

6 号样位于任丘市,为热水井,是第三系地下水样品,主要是做为对比样来取的,其 ^{36}Cl 同位素年龄为 40 万 a 左右。其邻近的第四系第四含水组的安新 12—4 号井的水动力学年龄为 14 万 a 左右,对比之,说明第四系第四含水组在此处与第三系地下水之间基本无水力联系。

7 号样为沧州地区第三含水组的样品。根据实验测量所计算地下水年龄为 9 万 a 左右。9 号样的 ^{36}Cl 同位素年龄为 8 万 a 左右。10 号样的 ^{36}Cl 同位素年龄为 26 万 a 左右。8 号样和 11 号样皆为沧州地区第四含水组的地下水样品。8 号样地下水的 ^{36}Cl 同位素年龄为 33 万 a 左右,11 号样的为 77 万 a 左右。地下水动力学方法所计算的其邻近井沧州农 3 号地下水的年龄为 58 万 a 左右。7、9 和 10 号样以及 8 和 11 号样皆处于河北冲洪积平原的边缘,基本的水文地质条件都类似,但同一含水组的井地下水年龄出现很大的差异,说明它们的补给来源可能不同,东光县的地下水补给很可能为石家庄地区→衡水地区→东光县。根据上述研究结果,沧州地区第四系第三含水组地下水的年龄较大,说明此含水组的补给比较微弱,应严格控制地下水的开采量,否则地下水将面临过量开采的危险,而会破坏整个含水层;第四含水组地下水的年龄数据说明,其补给更微弱,大

量开采更应慎重,否则可能导致地下水资源的枯竭。

参考文献:

- [1] Elmore D, Fulton B R, Glover M R, et al. Analysis of ^{36}Cl in environmental water samples using an electrostatic accelerator [J]. *Nature*, 1979, 277: 22—25.
- [2] Bentley H W, Phillips F M, Davis N, et al. Chlorine 36 dating of very old groundwater 1. the Great Artesian basin, Australia [J]. *Water Resources Research*, 1986, 22(13): 1991—2001.
- [3] Nolte E, Krauthan P, Korschinek G. Measurements and interpretations of ^{36}Cl in groundwater, Milk River aquifer, Alberta, Canada [J]. *Applied Geochemistry*, 1991, 6(4): 435—445.
- [4] Andrews J N, Fontes J Ch, Michelot J L, et al. In-situ neutron flux, ^{36}Cl production and groundwater evolution in crystalline rocks at Stripa, Sweden. *Earth and Planetary Science Letters*, 1986, 77: 49—58.
- [5] Carlson C A, Phillips F M, Elmore D, et al. Chlorine-36 tracing of salinity sources in the dry valleys of Victoria Land, Antarctica [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1990, 54: 311—318.
- [6] Purdy C. Isotope and chemical tracers of groundwater in the Aquia Formation, Southern Maryland: including ^{36}Cl , ^{14}C , ^{18}O , and ^3H [D]. Maryland: University of Maryland, 1991.
- [7] Frohlich K, Ivanovich M, Hendry M J, et al. Application of isotopic methods to dating of very old groundwater, Milk River aquifer, Alberta, Canada [J]. *Applied Geochemistry*, 1991, 6: 465—472.
- [8] Andrews J N, Jeans-Charles F. Comment on “Chlorine 36 dating of very old groundwater, 3, further results on the Great Artesian Basin, Australia” by T. Torgersen et al [J]. *Water Resources Research*, 1993, 29(6): 1871—1874.
- [9] Andrews H R, Koslowsky V T, Cornett R J J, et al. AMS measurements of ^{36}Cl at Chalk River [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1994, B92: 74—78.
- [10] Milton J C D, Andrews H R, Chant L A, et al. ^{36}Cl in the Laurentian Great Lakes basin [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1994, B92: 440—444.
- [11] Hainsworth L. Spatial and temporal variations in chlorine-36 deposition in the northern United States [D]. Maryland: University of Maryland, 1994.
- [12] Jiang S S, Jiang S, Guo H, et al. Determination of

- ³⁶Cl in the groundwater and ores around a uranium deposit [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1994, B92: 385—388.
- [13] Fabryka-Martin J, Liu B, Wolfsberg A, et al. Significance of apparent discrepancies in water ages derived from atmospheric radionuclides at Yucca Mountain, Nevada. In: Hotchkiss W R, Downey J S, Gutentag E D, et al, eds. *Proceedings of water resources at risk by american institute of hydrology annual meeting*, May 14—18, 1995, Denver Colorado. [s. l.]: [s. n.], 1995.
- [14] Bond C. The geochemistry of the Magothy aquifer, Maryland using chlorine-36 as determined by accelerator mass spectrometry [D]. Maryland: University of Maryland, 1996.
- [15] 董悦安,何明,蒋菘生,等. 河北省保定及沧州地区地下水³⁶Cl同位素年龄的初步研究[J]. *质谱学报*, 1999, 20(3—4): 125—126.
Dong Y A, He M, Jiang S S, et al. Initial study on the ³⁶Cl dating of groundwater of Quaternary in Baoding and Cangzhou areas, Hebei Province [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 1999, 20(3—4): 125—126.
- [16] 张之淦,张洪平,孙及朝,等. 河北平原第四系地下水年龄、水流系统及咸水成因初探——石家庄至渤海湾同位素水文地质剖面研究[J]. *水文地质工程地质*, 1987, 4: 1—6.
Zhang Z G, Zhang H P, Sun J C, et al. Environmental isotope study related to groundwater age, flow system and saline water origin in Quaternary aquifer of Hebei plain [J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 1987, 4:1—6.
- [17] 周炼,刘存富. 河北沧州地区天然水的氯同位素组成[J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 1996, 21(5): 563—566.
Zhou L, Liu C F. Chlorine isotope composition of natural water from Cangzhou [J]. *Earth Science — Journal of China University of Geosciences*, 1996, 21(5): 563—566.
- [18] 董悦安. ³⁶Cl同位素测年方法对河北平原第四系深层地下水年龄的研究[D]. 北京:中国原子能科学研究院, 1999.
Dong Y A. Study on the deep groundwater age of Quaternary sediments by ³⁶Cl tracing in Hebei plain [D]. Beijing: China Institute of Atomic Energy, 1999.

Chlorine-36 Age Study for Deep Groundwater of Quaternary Sediments, Hebei Plain

Dong Yuean^{1,2,3}, He Ming⁴, Jiang Songsheng⁴, Wu Shaoyong⁴, Jiang Shan⁴

(1. *Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*; 2. *Beijing Radiation Center, Beijing 100875, China*; 3. *Radiation Beams and Material Engineering Laboratory of Education Ministry, Beijing 100875, China*; 4. *Institute of Nuclear Physics, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China*)

Abstract: For the study of the groundwater age in the deep formation of Quaternary sediments of Hebei plain, the $N(^{36}\text{Cl})/N(\text{Cl})$ ratio of groundwater samples were determined by tandem accelerator mass spectrometry. The chlorine-36 ages were compared with hydrodynamic ages. The groundwater of the third and fourth aquifers of Quaternary sediments in the Baoding district of Hebei plain was found young, that of the third aquifer in the east of Baoding district and the west of Cangzhou district being less than 50 thousand years and that of the fourth aquifer, perhaps more than 100 thousand years. While the groundwater age of the third aquifer in Cangzhou city and Qingxian county was 80—90 thousand years and that in Dongguang county was 260 thousand years, that of the fourth aquifer in Cangzhou city was 330 thousand years and that in Dongguang county was 770 thousand years.

Key words: chlorine-36 age; accelerator mass spectrometry; Hebei plain.