

排泄区地下水横向径流混合 ^{14}C 年龄校正研究

朱东波, 毛绪美, 何耀烨, 史自德
中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉, 430074

关键词: ^{14}C 年龄校正; 横向径流; 排泄区; 华北平原

宇宙成因 ^{14}C 定年是确定地下水年龄的最重要和可靠方法之一, 对 1~35 ka 范围内的地下水很有效, 这也是大部分地下水的年龄范围。由于包气带和含水层中溶解无机碳的变化和碳同位素的交换反应, 在开放系统和封闭系统中影响 ^{14}C 含量的物质和化学作用也不尽相同, 都会改变用于定年的初始 ^{14}C 含量和样品真实 ^{14}C 含量, 需要进行校正。其中经典校正模型有 8 种: ① Vogel 统计模型, ② 化学稀释校正模型 (即 Tamers 碱度模型), ③ 化学质量平衡模型 (CMB), ④ Pearson 同位素混合模型 (即 $\delta^{13}\text{C}$ 校正模型), ⑤ 同位素混合—交换校正模型, ⑥ Mook 化学稀释—同位素交换校正模型, ⑦ 化学稀释—同位素交换综合校正模型 (即 Fontes-Garnier 模型), ⑧ 反向地球化学模拟校正。这些模型都未能解决排泄区地下水横向径流混合引起 ^{14}C 年龄变化的问题。

1 水文地质背景

华北平原位于中国中北部, 渤海以西, 太行山以东 (图 1), 海拔高度由西、西南方向向东递减。华北平原大部分地区地势较平坦, 高平均海平面约 20 m, 且西部边界附近有一小部分为山地前缘补给带。华北平原年平均气温 10~14℃, 最高气温 45.8℃, 最低气温 -28.2℃。虽然年平均降水量为 500~600 mm, 但 60% 以上的降水集中在 6~8 月。年平均蒸发量 1100~1800 mm。

华北平原基岩由太古界片麻岩和元古界碳酸盐岩组成。第三纪和第四纪沉积物厚度在 300~500 m, 自西向东堆积。沉积物以山前平原的河流沉积

为主, 中部平原的冲积和湖泊沉积为主, 滨海平原的冲积、沉积和层间海相沉积为主。华北平原从上到下分布有四个主要含水层。第一含水层 (浅层半承压水) 为顶部含水层, 深度小于 50 m, 代表全新世 (Q_2) 和晚更新世地层。沉积物颗粒大小由山前的砾石向海岸平原的细沙转变。第二含水层 (浅层承压地下水) 为晚更新世地层, 由砾石、中细砂组成。第三含水层 (深部承压水) 为中更新世杨柳青 (Q_1^{2y}) 地层, 由粗、中、细砂组成。第三个含水层的埋藏深度从 170 米到 350 m 不等。第四含水层 (深部承压地下水) 为早更新世固安 (Q_{1lg}) 地层, 覆盖了该地区的基岩。石英、钾长石和角闪石是深层含水层的主要矿物。

地下水的主要开采层为第三含水层, 长期不加控制的过度抽水使地下水流动状态发生了变化。第三含水层的地下水位自 1959 年以来持续下降。20 世纪 90 年代以后, 沿海地区的深层地下水流动方向发生了逆转, 新的方向是由渤海东部向沧州西部。

2 样品采集、测试与结果

本研究选取了保定至沧州的主剖面作为第三含水层深层地下水的采样点。它与深层地下水的主要流向一致, 跨越两个地下水漏斗, 即 RGD 和 CGD。所有样品分析工作均在中国地质大学 (武汉) 生物地质与环境地质国家重点实验室进行。

2.1 地下水水化学特征

地下水样品温度在 18~23℃, 高于当地年平均温度。所有的地下水样品都是碱性的, pH 值在 7.5~8.97。地下水样品中 TDS 变化较大, 由补给区逐渐增大到排泄区。补给区和排泄区地下水化学类型存在显著差异, 在补给区, 主要的阳离子和阴离

注: 本文为国家自然科学基金资助项目 (编号: 41440027) 成果。

收稿日期: 2020-01-10; 改回日期: 2020-02-10; 责任编辑: 黄敏。DOI: 10.16509/j.georeview.2020.sl.020

作者简介: 朱东波, 男, 硕士研究生, Email: 1378618722@qq.com。通讯作者: 毛绪美, 男, 1976 年生, 博士, 副教授, 水文地质专业, Email: maoxumei@cug.edu.cn。

子分别为 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 。排泄区主要的阳离子和阴离子分别变为 Na^+ 和 Cl^- 。水化学类型 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 变 $\text{SO}_4\cdot\text{Cl}\text{-Na}$ 、 $\text{HCO}_3\cdot\text{SO}_4\text{-Na}\cdot\text{Ca}$ 和 $\text{SO}_4\cdot\text{Cl}\text{-Na}\cdot\text{Ca}$ 。主要阳离子中, Na 与 TDS 呈良好的线性关系, 但 K 、 Ca 、 Mg 与 TDS 的线性关系不明显。对于主要阴离子, Cl^- 与 TDS 呈良好的线性关系, SO_4^{2-} 也与 TDS 呈显著的线性关系, 但 HCO_3^- 和 DIC 随 TDS 的增加先减少后增加。这意味着地下水 TDS 的增加与碳酸盐和硫酸盐的溶解密切相关。这几个化学过程包括 Na 和 Ca 、 Mg 阳离子交换反应, 碳酸盐矿物和石膏的溶解作用, 上覆含水层的海水入侵混合。

2.2 H、O、C 同位素特征

地下水样品的 δD 值的范围从 -96.47‰ 到 -71.77‰ (平均 -79.49‰), 而 $\delta^{18}\text{O}$ 值的范围从 -11.68‰ 到 -8.65‰ (平均 -10.44‰)。地下水补给区样本接近当地雨水线表明地下水补给主要来源于大气降水。而其他地下水样品 $\delta^{18}\text{O}$ 含量丰富, 且位于当地雨水线右侧, 说明补给的大气降水经历了不同程度的蒸发。

地下水样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化极大地从 -10.51‰ 到 -5.85‰ , 平均为 -8.22‰ 。根据 ^{13}C 值和 HCO_3^- 它们之间的关系, 反映了地下水样品中多种碳源的特征, 主要有碳酸盐溶解、阳离子交换、甲烷产生和有机物氧化等。在华北平原第三含水层的地下水样品中, 放射性碳活性 ($a^{14}\text{C}$) 从 52.9 到 3.8 pMC 不等。 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $a^{14}\text{C}$ 之间不存在显著关系, 这进一步表明, 地下水除了有其他来源的碳混合溶解大气二氧化碳。

3 讨论

从华北平原补给区到排泄区沿着地下水流动的方向 HCO_3^- 和 DIC 都逐渐减少, 而 $\delta^{13}\text{C}$ 逐渐增加。地下水流动路径上 HCO_3^- 和 DIC 的减少与碳酸盐的析出密切相关。华北平原第三含水层碳酸盐析出, 所有地下水样品的方解石值均大于零, ^{13}C 混合模型年龄校正的年龄可能是华北平原中深部地下水 ^{14}C 年龄最有代表性的。因此, 地下水 ^{14}C 年龄需要校正因为碳酸盐沉淀带来的 $\delta^{13}\text{C}$ 变化的影响。用 ^{13}C 混合模型计算的碳酸盐岩沉淀的校正 ^{14}C 年龄 1.25~22.52 ka。

溶解性无机碳 (DIC) 用于校正地下水中因有机物氧化而增加的死碳。中部 M10, M11, M12 的 DIC 平均值 (243.1 mg/L) 可以作为 DIC 初始值。

排泄区, 从有机物氧化校正后 ^{14}C 的始终小于地下水样本的测量值。然后校正后 ^{14}C 年龄从 1.25 到 25.39 ka 不等。

校正 $a^{14}\text{C}$ 值 = 测量 $a^{14}\text{C}$ 值 $\times 243.1 / \text{测量 DIC 值}$ (1)

Cl^- 含量与地下水流动距离除了四个来自排泄区的样本外, 都呈现出良好的线性关系。可以计算出排泄区四个样品的 Cl^- 含量:

预计 Cl^- 含量 = $0.8001x(\text{补给区距离}) + 3.0662$ (2)

排泄区的四个样品 (M19、M20、M21、M22) 的 Cl^- 含量高于补给区和华北平原中部的其他样品。也高于根据式 (2) 的线性关系计算出的补给距离计算出预期的 Cl^- 含量。因此, 来自排泄区的四个样品很可能受到横流混合影响。然后利用 Cl^- 含量与地下水流动距离之间的关系来校正来自排泄区四个样本的地下水年龄。 $\ln(a^{14}\text{C}) / \text{Cl}^-$ 与补给区和华北平原中部地下水样品的地下水流动距离呈良好的曲线关系:

$\ln(a^{14}\text{C}) / \text{Cl}^- = 0.229e^{-0.023 \times (\text{补给区距离})}$ (3)

因此, 排泄区的四个样品经过横流混合的校正后 $a^{14}\text{C}$ 始终小于测量值, 也小于有机物氧化校正 $a^{14}\text{C}$ 的值。对于第三含水层的四份地下水样品, 但经校正后的横流混合 $a^{14}\text{C}$ 值呈现出合理的递减趋势。校正的横流影响下 ^{14}C 年龄从 1.25 到 30.58 ka 不等。

4 结论

对华北平原第三含水层主流线方向之一的保定至黄骅进行采样, δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 表明大气降水补给来源, 水化学和 $\delta^{13}\text{C}$ 表明地下水径流过程中发生了方解石和岩盐的溶解。因此, ^{14}C 年龄的校正适合用 $\delta^{13}\text{C}$ 校正模型。 $\delta^{13}\text{C}$ 校正的 ^{14}C 年龄结果表明: 自补给区到华北平原中部 ^{14}C 年龄逐步增大 (22.52 ka), 而自中部至排泄区 ^{14}C 年龄逐步变小, 这显然不符合地下水流动系统排泄区年龄逐步变大的实际。根据径流过程中 Cl^- 含量变化规律, 提出 $\ln(a^{14}\text{C}) / \text{Cl}^-$ 对地下水中 ^{14}C 活度重新进行校正。 ^{14}C 校正年龄显示: 自补给区至排泄区逐步变大, 排泄区的最大年龄为 30.58 ka, 从而校正了横向径流混合的影响。因此, $\ln(a^{14}\text{C}) / \text{Cl}^-$ 可以用来校正排泄区地下水横向径流混合 ^{14}C 年龄。

参 考 文 献 / References

Wang H, Mao X, Feng L. 2015. Evidence of groundwater degassing in a deep confined aquifer: noble gas concentrations with hydrogen, oxygen and carbon isotope data. *Environmental Earth Sciences*, 74(5): 4439~4451.

Chen C, Wang E, Yu Q. 2010. Modelling the effects of climate variability and water management on crop water productivity and water balance in the North China Plain. *Agricultural Water Management*, 97(8): 1175~1184.

Kreuzer A M, von Rohden C, Friedrich R, Chen Z, Shi J, Hajdas I, Kipfer R, Aeschbach-Hertig W. 2009. A record of temperature and monsoon intensity over the past 40 kyr from groundwater in the North China Plain. *Chemical Geology*, 259(3): 168~180.

ZHU Dongbo, MAO Xumei, HE Yaoye, SHI Zide: ^{14}C age correction of groundwater in discharge areas due to lateral runoff mixing

Keywords: ^{14}C age correction; lateral runoff mixing; discharge area; North China Plain

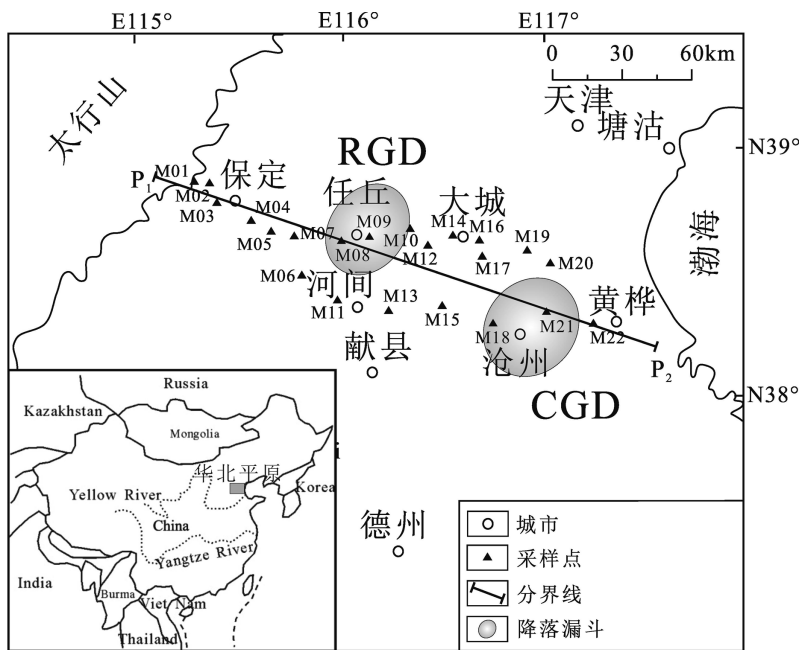


图 1 采样平面图

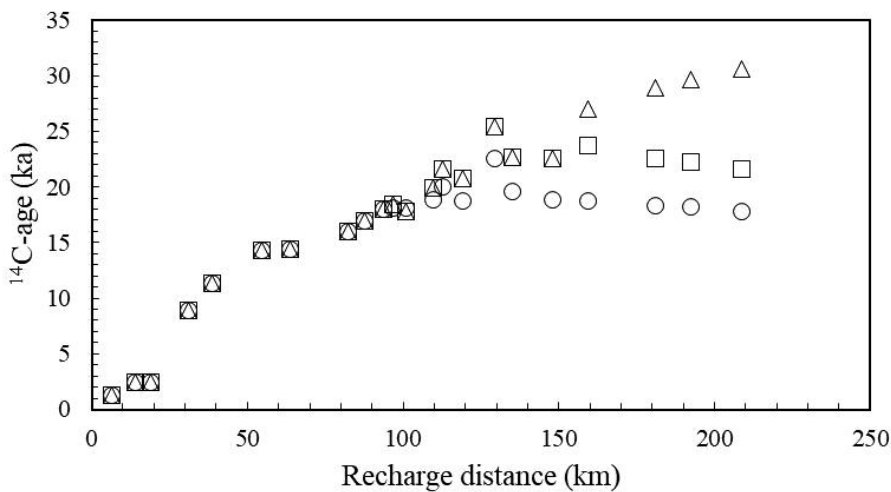


图 2 华北平原第三含水层碳酸岩沉淀校正 ^{14}C 年龄(^{14}C -age, CP)、有机质氧化校正 ^{14}C 年龄(^{14}C -age, OMO)、横流混合校正 ^{14}C 年龄(^{14}C -age, CFM)的对比图。圆圈代表 ^{14}C -age(CP);正方形代表 ^{14}C -age(OMO);三角形代表 ^{14}C -age(CFM)