



华北平原第四系地下水¹⁴C定年方法及其适用性探讨

李 捷, 谢宇熙, 田立军, 邢一飞, 刘玉莲, 焦璇, 费舒晨

Radiocarbon dating of Quaternary groundwater in the North China Plain and its implication to ¹⁴C correction

LI Jie, XIE Yuxi, TIAN Lijun, XING Yifei, LIU Yulian, JIAO Xuan, and FEI Shuchen

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202409049>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

华北平原地下水位驱动下的地面沉降现状与研究展望

Present situation and research prospects of the land subsidence driven by groundwater levels in the North China Plain
郭海朋, 李文鹏, 王丽亚, 陈晔, 臧西胜, 王云龙, 朱菊艳, 卞跃跃 水文地质工程地质. 2021, 48(3): 162–171

保定平原区地下水生态水位阈值的探讨

Discussion on ecological water level threshold of groundwater in Baoding Plain area
靳博文, 王文科, 段磊, 马稚桐, 王一, 黄鑫慧 水文地质工程地质. 2022, 49(5): 166–175

地下水埋深对淮北平原冬小麦耗水量影响试验研究

An experimental study of the influence of groundwater level on water consumption of winter wheat in the Huabei Plain
顾南, 张建云, 刘翠善, 王振龙, 王国庆 水文地质工程地质. 2021, 48(4): 15–24

江汉平原东北部地区高铁锰地下水成因与分布规律

Distribution and genesis of high Fe and Mn groundwater in the northeast of the Jianghan Plain
蔡玲, 胡成, 陈植华, 王清, 王宁涛, 常威, 黄琨 水文地质工程地质. 2019, 46(4): 18–25

三江平原地下水水流场演化趋势及影响因素

An analysis of the evolution trend and influencing factors of the groundwater flow field in the Sanjiang Plain
刘伟朋, 崔虎群, 刘伟坡, 程旭学, 李志红 水文地质工程地质. 2021, 48(1): 10–17

滹沱平原漏斗区地下水溶解性总固体演变特征研究

Evolution characteristics of total dissolved solids in the groundwater level funnel area in the Hufu piedmont plain
张希雨, 张光辉, 严明疆 水文地质工程地质. 2021, 48(3): 72–81



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: [10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202409049](https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202409049)

李捷, 谢宇熙, 田立军, 等. 华北平原第四系地下水¹⁴C 定年方法及其适用性探讨 [J]. 水文地质工程地质, 2025, 52(2): 14-24.
LI Jie, XIE Yuxi, TIAN Lijun, et al. Radiocarbon dating of Quaternary groundwater in the North China Plain and its implication to ¹⁴C correction [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2025, 52(2): 14-24.

华北平原第四系地下水¹⁴C 定年方法及其适用性探讨

李 捷¹, 谢宇熙¹, 田立军², 邢一飞³, 刘玉莲⁴, 焦璇¹, 费舒晨¹

(1. 北京师范大学水科学研究院/地下水污染控制与修复教育部工程研究中心, 北京 100875;
2. 河北地质大学地球科学学院, 河北 石家庄 050031; 3. 中国地质科学院, 北京 100037;
4. 天津大学地球系统科学学院, 天津 300072)

摘要: ¹⁴C 是确定地下水年龄的常用方法, 但受¹⁴C 定年模型中的初始¹⁴C 含量不确定性及深部地球化学过程影响, 地下水¹⁴C 年龄仍存在较大争议。为确定华北平原第四系冷水¹⁴C 年龄, 在雄安新区及周边区域补充了 27 组地下水¹⁴C 数据, 结合前人在华北平原的文献数据 65 组, 通过分析研究区水化学演化规律及构建地下含水层参数模型, 确定了华北平原地下水¹⁴C 校正模型的初始值, 并尝试性提出了一种评估地下水¹⁴C 年龄准确性的方法。结果表明: (1) 研究区地下水¹⁴C 校正模型的初始值是 87.0 pMC, 含水层死碳溶解可基本忽略; (2) 地下水氧同位素变化通过 4.2 ka 的气候异常事件和新仙女木事件分割成三阶段; (3) 华北平原第四系地下水¹⁴C 含量沿地下水流向逐渐降低, 中部和滨海平原地下水¹⁴C 定年结果和⁴He/⁸He 定年结果在 300 m 深度存在巨大差异, 指示着¹⁴C 定年方法极限的到来。以 4.2 ka 的气候异常事件和新仙女木事件作为拐点的地下水氧同位素变化是一种有效评估地下水¹⁴C 年龄准确性的方法, 但在深层含水层中建议慎重使用¹⁴C 定年方法。

关键词: ¹⁴C 年龄校正; 地下水; 华北平原; 气候异常事件; 4.2 ka; 新仙女木事件

中图分类号: TV211.1¹2; P641.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2025)02-0014-11

Radiocarbon dating of Quaternary groundwater in the North China Plain and its implication to ¹⁴C correction

LI Jie¹, XIE Yuxi¹, TIAN Lijun², XING Yifei³, LIU Yulian⁴, JIAO Xuan¹, FEI Shuchen¹

(1. College of Water Sciences, Beijing Normal University/Engineering Research Center of Groundwater Pollution Control and Remediation, Ministry of Education, Beijing 100875, China; 2. School of Earth Science, Hebei GEO University, Shijiazhuang, Hebei 050031, China; 3. Chinese Academic of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 4. School of Earth System Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: ¹⁴C is commonly used in groundwater dating. Due to the uncertainty of the initial ¹⁴C contents (A_0) and the complex geochemical processes in the subsurface, the ¹⁴C ages were corrected but remain largely uncertain. To determine the groundwater age for the Quaternary aquifer in the North China Plain, 27 new ¹⁴C samples were collected from the Xiongan Area and its surroundings. Combined with 65 ¹⁴C samples from published references, the initial ¹⁴C content (A_0) was determined after analyzing the hydrochemical evolution and constructing a parameter model of the aquifer. A feasible method was proposed to evaluate the accuracy of ¹⁴C ages. The initial ¹⁴C content was expected to be 87.0 pMC, with the dissolution of dead carbon being neglected in the aquifer.

收稿日期: 2024-09-23; 修订日期: 2024-11-01 投稿网址: www.swdzgcdz.com

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFF1303502); 国家自然科学基金项目(42377058)

第一作者: 李捷(1988—), 女, 博士, 副教授, 研究方向为同位素水文学。E-mail: lijie_lm@163.com

Oxygen isotope in groundwater can be divided into three stages by two climatic anomalous of 4.2 ka and Younger Dryas (YD, approximately 12 ka). There is a significant divergence between ¹⁴C dating results and ⁴He/⁸¹Kr ages at the well depth of 300 m in the central and coastal plain, which indicates the arrival of the ¹⁴C dating limit. Therefore, the ¹⁴C ages can be evaluated by oxygen isotope in groundwater divided by two climatic anomalous of 4.2 ka and Younger Dryas. The ¹⁴C method should be used with caution in the deep aquifer.

Keywords: ¹⁴C ages correction; groundwater; the North China Plain; climate anomalies; 4.2 ka; YD

地下水是人类赖以生存的水资源的重要组成部分^[1-3], 尤其在干旱半干旱地区, 地下水作为不可替代的主要供水水源被长期开采。地下水资源开采量长期超过补给量, 引起地下水位持续下降和地下水资源枯竭, 这种现象在世界范围内普遍存在且日益严峻。对地下水资源形成分布规律的认识是遏制地下水超采和合理开发利用地下水资源的理论保障, 也是地下水科学历久弥新的发展重点。地下水年龄是评价含水层长期补给潜力、确定地下水补径排特征、认识地下水资源形成分布规律的重要参数^[4-5], 而放射性同位素是确定地下水年龄最行之有效的方法。

¹⁴C 半衰期为 5 730 a, 是广泛应用的地下水定年方法之一^[6-8]。该方法测定的是含碳物质停止与外界发生碳交换的时间, 由于地下水中的碳主要为溶解于水中的无机碳 (dissolved inorganic carbon, DIC)。即假定地下水 DIC 与土壤或大气中的 CO₂ 隔绝之后便停止与外界发生¹⁴C 交换, 那么地下水¹⁴C 年龄实际上就是指地下水与土壤或大气 CO₂ 隔绝后的年龄。然而, 地下水中的溶解无机碳并非单一来源, 还可通过各种水文地球化学作用从非交换储存库中获得(包括方解石、白云石溶解, 与含水层基质交换等)。这部分碳一般不含¹⁴C, 称为“死碳”, 当这种死碳进入与土壤空气隔绝的地下水系统中, 会增加水中不含¹⁴C 的溶解碳, 即稀释了地下水中的¹⁴C 浓度, 并导致测年结果比真实年龄偏大。为校正地下水¹⁴C 年龄, 20 世纪 60 年代以来, 一系列确定地下水¹⁴C 初始浓度的校正模型发展起来, 主要包括统计模型、碱度模型 (ALK 模型)、化学质量平衡模型 (CMB 模型)、 $\delta^{13}\text{C}$ 模型、机制交换模型 (F-G 模型) 等^[9-11]。另外, 也有学者认为基底断裂带的存在会干扰¹⁴C 定年^[12-13]。在某个特定地区选择一个适宜的方法不容易, 而且不同校正模型得到的年龄结果往往差异较大, 甚至可达 3 000 ~ 5 000 a^[14]。近年来, 有学者尝试不考虑地下发生的地球化学过程, 而选用其他独立的方法限定地下水¹⁴C 初始浓度。例如 Li 等^[15]结合包气带氚峰剖面和氯质量平衡方法确定了黄土高原地下水¹⁴C 初始浓度。

华北平原是中国重要的粮食生产基地, 但同时又是水资源最为短缺的地区之一。地下水作为区内主要供水水源, 占总供水量的 70% 左右。自 20 世纪 70 年代以来, 地下水强烈开采, 地下水位持续下降并形成了若干个地下水降落漏斗, 位于河北衡水的漏斗中心最大水位埋深达 136.5 m^[16]。华北平原水文地质研究程度较高, 早在 20 世纪 80 年代中期, 有学者沿石家庄—衡水—沧州—渤海湾完成了一条同位素水文地质剖面, 在 9 个地下水井开展了¹⁴C 定年工作^[17]。之后的 20 多年内, 中国地质科学院水文地质环境地质研究所陈宗宇教授团队持续在该剖面开展工作, 1999 年增加了 37 组地下水¹⁴C 样品^[18], 2004—2005 年增加了 24 组地下水¹⁴C 样品^[19]。除了¹⁴C 定年外, ⁴He、³H、⁸¹Kr、³⁶Cl 等其他定年方法也在该区域有所展示^[20-22]。与石家庄—衡水—沧州—渤海湾同位素水文地质剖面相比, 其他区域的地下水年龄工作相对较少且缺少系统性。

本文在前人工作基础上, 在石家庄—衡水—沧州—渤海湾同位素水文地质剖面的北部, 雄安新区附近开展同位素水文地质工作, 采集 27 组第四系地下水¹⁴C 样品, 基于水化学演化规律和地下水含水层结构确定地下水初始¹⁴C 含量, 探讨华北平原地下水¹⁴C 年龄的空间分布规律及¹⁴C 定年方法的有效性。过去学者常用氢氧稳定同位素和年龄标尺讨论地下水蕴含的古气候信息, 本文尝试以地下水氧同位素变化拐点评估地下水¹⁴C 年龄。研究成果可为其他类似区域地下水¹⁴C 年龄校准提供一种新思路。

1 研究区概况

华北平原位于黄河以北、燕山以南、太行山以东 (34°48'—40°30'N, 113°10'—119°26'E)。该区地势上自北、西、南三个方向向渤海湾倾斜, 地面高程山前 80 ~ 100 m, 中部平原区 30 ~ 50 m, 滨海平原区逐渐降低为 0 ~ 5 m。华北平原属于温带季风气候区, 多年平均降水量 550 mm, 年平均气温 12.5 °C。

华北平原第四系松散含水岩系通常被划分为 4 个含水层组, 基本对应于第四系 Qh、Qp₃、Qp₂ 和 Qp₁^[23]。

含水层组底板埋深分别为: 第一含水层组 40~60 m、第二含水层组 120~170 m、第三含水层组 250~350 m、第四含水层组 550~650 m。其中: 第一含水层组为潜水, 第二含水层组为微承压水, 由于人为混合开采的沟通, 二者基本融为一体, 俗称“浅层地下水”; 第三含水层组和第四含水层组埋藏较深, 均为承压水, 俗称“深层地下水”。华北平原第四系是一套砂泥多层交叠的复合地层, 黏土矿物以伊利石和高岭石为主, 轻矿物中石英和长石占比 80%~90% 以上。

华北平原地下水具有明显区域分带规律。伴随地貌单元类型从山前平原, 到中部平原, 再到滨海平原, 含水层组成由粗颗粒的冲洪积层过渡到中细颗粒的冲湖积层, 再过渡到细颗粒的冲海积层; 含水层富水程度由强富水到中等富水再到弱富水; 地下水循环条件由强径流带到弱径流带, 再到停滞蒸发排泄带。

2 研究方法

本次共取样 27 件, 其中泉水 3 件, 地下水 24 件。利用多参数水质分析仪(HQ40D, HACH)现场测定水样品的 pH、ORP、EC、TDS 等参数。采集样品前, 加入需采集的水样清洗采样瓶 3 遍。采集地下水样时, 阳离子样品经 0.22 μm 滤膜过滤后, 装入聚乙烯采样瓶, 经 HNO₃ 酸化至 pH<2 后密闭保存; 阴离子样品经 0.22 μm 滤膜过滤后, 装瓶密闭保存。¹⁴C 采用水下浸没式方法采样, 存储在 1 L 的聚乙烯采样瓶中。

主要分析测试项目包括阴阳离子、氢氧同位素、¹³C、¹⁴C、⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 和 Sr 含量。水中阴阳离子、⁸⁷Sr/⁸⁶Sr、Sr 在核工业北京地质研究院测试完成, 阳离子采用离子色谱仪(10889, 883 Basic IC plus), 阴离子采用离子色谱仪(FX0059, ICS-1100)。所有水样数据均满足阴阳离子平衡检验, 误差在 5% 以内。⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 和 Sr 分别采用 Phoenix 热表面电离质谱仪和 NexION300D 等离子体质谱仪测定。¹⁴C 和 ¹³C 在美国 Beta 实验室测试完成, 其中¹⁴C 采用加速器质谱仪(AMS)进行测试, 单位为 pMC(%)。氢氧同位素在北京师范大学利用激光水同位素分析仪 Picarro L2134i 测试, $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^2\text{H}$ 精度分别为 0.1‰ 和 0.5‰。采样点位置见图 1。另外本文收集 65 组公开发表的¹⁴C 数据及配套水化学数据以对比分析^[18~20]。

依据衰变方程理论, 地下水¹⁴C 年龄的计算公式如下:

$$T = -8267 \times \ln\left(\frac{A}{A_0}\right) \quad (1)$$

式中: T —地下水¹⁴C 年龄/a;

A —地下水中含碳物质的终点¹⁴C 活度/pMC;

A_0 —地下水中含碳物质的初始¹⁴C 活度/pMC。

饱和指数(saturation index, SI)利用 PHREEQC 软件进行计算。

3 结果

测试结果见表 1。

3.1 地球化学指标的变化

图 2 展示了主要离子随¹⁴C 含量的变化。一般而言, 地下水 TDS 值的变化与 Na⁺和 Cl⁻基本保持一致。沿着地下水流向, ¹⁴C 含量降低, Na⁺和 Cl⁻质量浓度表现为增加趋势。HCO₃⁻质量浓度随着年龄增加表现为先增加后降低的趋势, SO₄²⁻质量浓度随着年龄增加表现为先降低后增加趋势。Ca²⁺和 Mg²⁺质量浓度表现为先稳定后降低, 其低值主要发生在年龄较老的地下水。地下水石膏饱和指数在-3.25~ -0.50 之间, 指示着石膏的溶解。石膏溶解增加了地下水中 Ca²⁺含量, 引起碳酸盐沉淀, 从而降低 HCO₃⁻含量。总地来说, 地下水化学演化基本符合地下水化学分带性规律, 从山前平原到中部平原再到滨海平原, 地下水径流由强变弱, 地下水化学成分由山前平原低 TDS 的重碳酸盐型水过渡到中部平原 TDS 较高的硫酸盐型水, 再到滨海平原高 TDS 的氯化物型水。

3.2 Sr 浓度与比值特征

尽管研究区 Sr 浓度变化较大, 但地下水⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 变化较小, 主要在 0.711~0.712 之间变化, 远离海相碳酸盐岩的范围(0.706~0.7095)^[24], 指示着地下水主要受到硅酸岩溶解影响, 且随着年龄增加 Sr/Ca 比增加(图 3)。研究区 2 个泉水样品位于山前, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比分别为 0.707 和 0.714, 推测分别受到碳酸盐矿物和硅酸盐矿物溶解影响。华北平原南段地下水 Sr 同位素基本也在 0.711~0.715 之间分布, 更靠近于富 Na 和 Rb 的硅酸盐矿物^[25]。因此, 作者认为华北平原第四系含水层主要受硅酸盐矿物影响, 碳酸盐矿物相对较少, 因此含水层中死碳影响基本可以忽略。尽管个别样品点可能会受到地质条件复杂性等因素影响, 但是对年龄总体趋势影响不大。

3.3 研究区碳同位素特征

地下水 DIC 中¹³C 同位素是追踪地下水中碳酸盐演化极好的示踪剂。地下水中的 HCO₃⁻主要来自大气、有机质分解和碳酸盐溶解等。大气 CO₂ 中的 $\delta^{13}\text{C}$

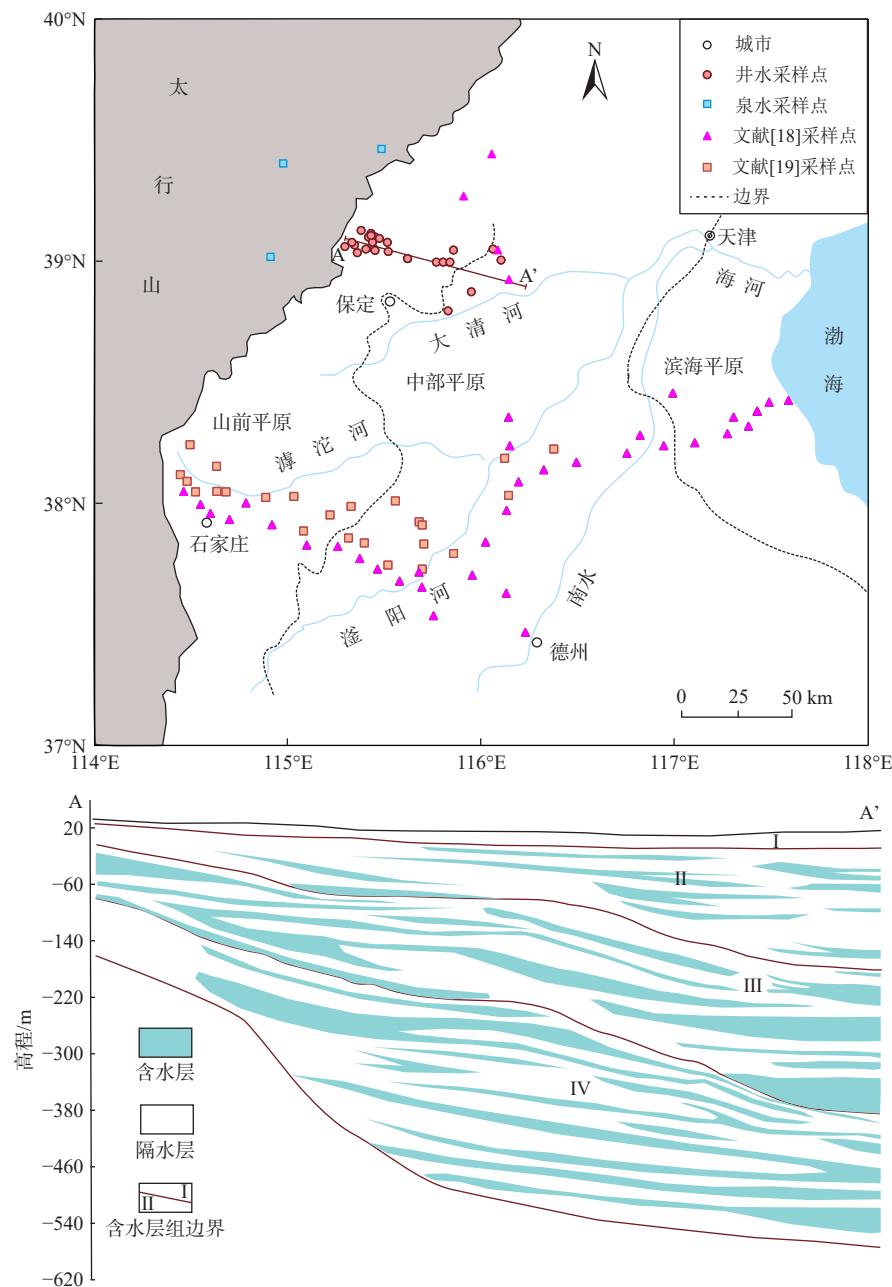


图 1 采样点位置图及水文地质剖面示意图

Fig. 1 Study area with groundwater sampling sites

通常为-7‰; 土壤 $\delta^{13}\text{C}$ 很低, 为-25‰; 海相碳酸盐为0, 陆相碳酸盐变化范围较大, 为-2‰~ -10‰。图4展示了研究区地下水 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化, 整体看大部分地下水 $\delta^{13}\text{C}$ 变化不大, 集中在-10‰左右, 侧面反映了含水层中碳酸盐矿物的缺乏。因此, 在地下水年龄校正时可以忽略地下水流动过程中死碳溶解的影响, 仅仅需要确定初始 ^{14}C 含量即可。

3.4 初始 ^{14}C 含量的确定

地下水 ^{14}C 定年模型中初始 ^{14}C 含量的确定及可靠性评估一直是地下水年代学的难题。本文以3个泉

水样品的 ^{14}C 含量均值87.0作为初始 ^{14}C 含量进行校正计算。这3个泉水样品的水化学类型为 $\text{HCO}_3\text{--Ca}\cdot\text{Mg}$, 处于地下水的补给区。另外, 泉水样品TDS明显低, 均值为330 mg/L, 且 NO_3^- 含量较高, 均值为28.4 mg/L, 进一步支撑了现代水的观点。另外, 为了对这一初始值进行评估, 假设地下水年龄(T)的空间分布满足如下公式:

$$T = \frac{H \cdot \varepsilon}{R} \ln\left(\frac{H}{H-z}\right) + \frac{X' H \varepsilon}{R X} \quad (2)$$

式中: T —地下水年龄/a;

表1 华北平原地下水样品化学和同位素数据表

Table 1 Major ions and isotopic compositions of groundwater samples in the North China Plain

井号	井深/m	经度/ °E	纬度/ °N	¹⁴ C/ pMC	$\delta^{13}\text{C}/$ ‰	$\delta^{18}\text{O}/$ ‰	$\delta\text{D}/$ ‰	质量浓度(ρ)/(mg·L ⁻¹)						$\rho(\text{Sr})$ / (μg·L ⁻¹)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr		
								Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻		
1	130	115.824	38.796	15.2	-11.0	-10.9	-81.2	206.0	126.0	481.0	2.3	281.0	0	390.0	—	2 026.0	0.712 2
2	150	115.839	38.996	55.2	-10.0	-9.0	-65.5	60.5	68.7	34.4	0.5	443.0	0	58.6	21.5	879.0	0.711 3
3	150	115.806	38.985	21.8	-10.1	-9.9	-70.9	53.7	31.3	40.8	1.8	295.0	0	27.4	52.6	576.0	0.710 7
4	150	115.769	38.995	36.3	-9.6	-9.7	-70.0	68.0	45.3	44.7	1.3	393.0	0	35.9	63.1	670.0	0.711 0
5	180	115.846	39.006	12.5	-10.5	-9.8	-69.9	32.4	19.8	31.8	1.9	245.0	0	2.1	29.5	383.0	0.710 7
6	100	115.620	39.010	45.0	-10.3	-9.3	-65.8	68.8	43.3	16.5	1.1	422.0	0	18.9	9.1	489.0	0.711 6
7	65	115.519	39.040	65.8	-9.2	-8.9	-64.5	70.5	29.7	13.7	0.9	338.0	0	18.3	7.0	349.0	0.711 8
8	71	115.500	39.066	69.7	-8.2	-8.6	-62.2	71.6	19.9	9.4	0.8	275.0	0	17.9	8.0	275.0	0.711 4
9	60	115.457	39.086	70.1	-7.9	-8.8	-63.3	91.6	13.4	12.4	0.3	285.0	0	14.7	13.3	233.0	0.711 2
10	300	115.431	39.106	73.3	-8.3	-8.9	-63.7	67.1	21.8	8.4	0.3	266.0	0	9.6	14.5	144.0	0.711 8
11	100	115.410	39.105	69.9	-10.1	-9.2	-64.8	59.9	26.0	5.4	0.5	277.0	0	6.8	7.1	98.2	0.712 1
12	200	115.417	39.099	63.3	-10.8	-9.1	-65.2	66.4	27.0	6.3	0.6	301.0	0	9.3	9.4	130.0	0.712 1
13	175	115.344	39.067	75.8	-10.1	-8.8	-63.4	24.2	23.7	13.7	31.8	200.0	10.4	9.0	13.3	72.0	0.711 6
14	100	115.331	39.062	81.7	-8.5	-8.8	-63.3	63.0	26.8	6.3	0.4	279.0	0	7.0	19.3	94.1	0.711 6
15	64	115.295	39.059	76.0	-9.1	-8.1	-59.2	63.8	27.8	11.9	1.0	280.0	0	11.9	29.7	123.0	0.712 1
16	60	115.444	39.051	70.5	-10.5	-9.0	-64.1	108.0	27.7	28.2	0.4	423.0	0	33.1	22.3	467.0	0.711 6
17	64	115.403	39.049	72.3	-9.6	-8.9	-64.8	89.4	15.2	12.0	0.4	332.0	0	12.2	5.8	291.0	0.711 4
18	180	115.355	39.058	74.7	-7.8	-7.9	-55.0	55.6	19.0	9.8	0.6	206.0	0	10.6	36.9	159.0	0.711 5
19	178	115.351	39.098	87.7	-8.1	-8.8	-62.3	64.7	31.6	8.2	0.5	282.0	0	8.2	31.4	75.3	0.711 9
20	泉	115.480	39.468	93.0	-10.0	-8.4	-60.5	45.5	41.5	9.3	1.2	213.0	7.8	9.4	55.7	110.0	0.714 3
21	泉	114.970	39.407	85.0	-10.6	-8.9	-65.7	52.2	21.0	17.9	1.6	147.0	6.9	10.7	97.4	1 155.0	0.706 6
22	泉	114.905	39.017	83.1	-9.1	-9.2	-67.2	51.1	41.0	13.4	2.0	242.0	8.9	17.4	49.2	144.0	0.711 4
23	100	115.824	38.797	11.8	-11.1	-10.9	-83.0	147.0	68.3	323.0	1.9	147.0	15.9	261.0	799.0	1 234.0	0.712 1
24	100	115.945	38.874	17.8	-10.3	-9.5	-73.4	27.7	13.2	133.0	0.9	252.0	14.8	58.3	80.8	234.0	0.710 9
25	100	115.857	39.046	50.0	-17.1	-8.5	-62.4	68.1	49.2	28.3	1.6	372.0	29.1	57.1	33.0	703.0	—
26	200	116.104	39.004	15.5	-13.1	-11.1	-82.7	19.5	6.8	85.9	0.6	206.0	0	41.0	35.6	318.0	—
27	300	116.061	39.048	7.7	-13.1	-11.3	-82.4	15.0	7.0	53.2	1.0	194.0	0	5.8	21.9	282.0	—

 ε —孔隙度; R —补给速率/(m·a⁻¹); H 、 z —含水层厚度/m 和采样深度/m; X 、 X' —补给宽度和承压含水层的距离/m。

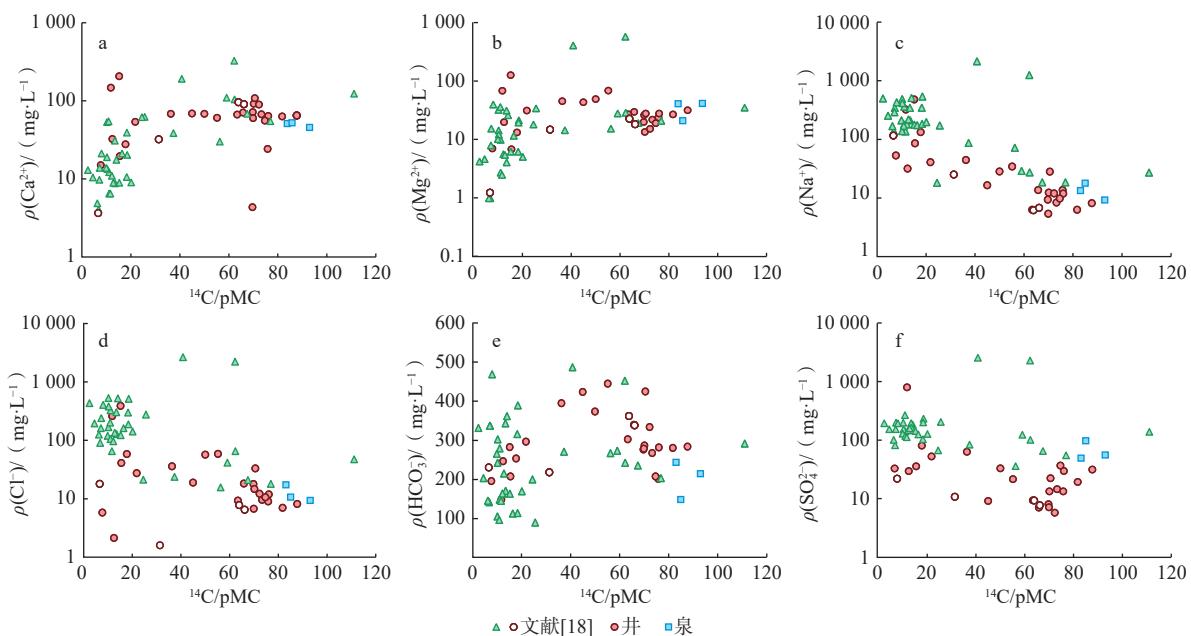
研究区补给速率参考 Lin 等^[26]的数据, 设定为 0.1 m/a。含水层厚度为 300 m, 潜水样品主要分布在 3 km 以内的范围内, 这个数据与到山前的距离基本一致, ¹⁴C 年龄小于 1 500 a。经度在 115.40°E—115.60°E 之间的样品分布在 X 为 3 km、 X' 为 6 km 的理论曲线附近, 年龄范围在 1.0 ~ 2.5 ka 之间。另外, 经度大于 116.60°E 的 2 个数据来源于 Chen 等^[18], 样品点位于雄安新区北部, 尽管经度不在区间范围内, 但由于北部的山前位置更靠东, 实际距离仍在 6 km 范围内。承压水样品到潜水含水层的界限(115.35°E)的最远距离为(116.14°E—115.35°E)×85 km=67 km, 地下水 ¹⁴C 年龄分布在 X 为 10 ~ 67 km 之间的理论曲线范围内(图 5)。最老的年龄为 20 ka, 来自研究区最东缘井深 300 m 的

采样点。因此这一概念模型及其参数所描述研究区地下水年龄分布与 ¹⁴C 年龄基本一致, 由此可以认为使用 87.0 pMC 作为初始 ¹⁴C 含量进行地下水 ¹⁴C 年龄校正是合理可信的。

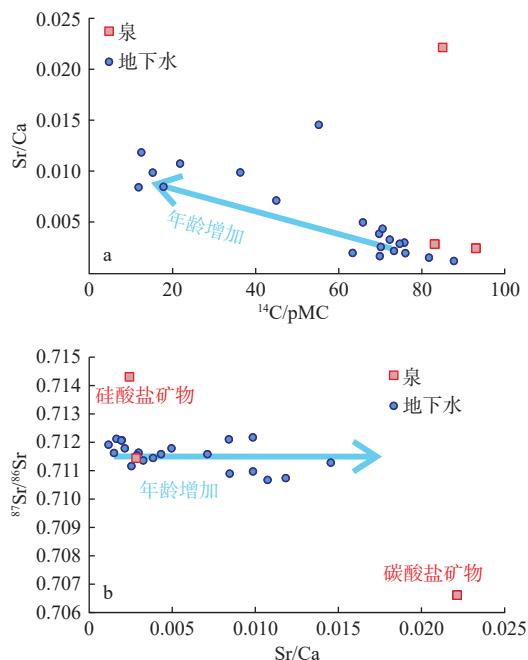
4 分析与讨论

4.1 不同年龄地下水的氧同位素特征

研究区地下水氧同位素在 -7.7‰ ~ -11.7‰ 之间变化。图 6 展示了氧稳定同位素随地下水年龄的变化, 大致可以分为三段。4.2 ka 以来, 氧同位素基本稳定(表 1), 个别样品点 $\delta^{18}\text{O}$ 偏高, 且其氧同位素位于本地降水线下方, 受到一定程度蒸发的影响。地下水年龄大于 12.8 ka 时, 氧同位素表现为相对稳定的低值, 指示着相对寒冷的气候环境, 与第一阶段近 5 ka 以来升温的气候格局明显不同。地下水中的惰性气体温度结果表明冰盛期与全新世之间的平均温度差异在 5 ~ 9 °C^[27~29]。在 4.2~12.8 ka 之间, 地下水氧同位素表

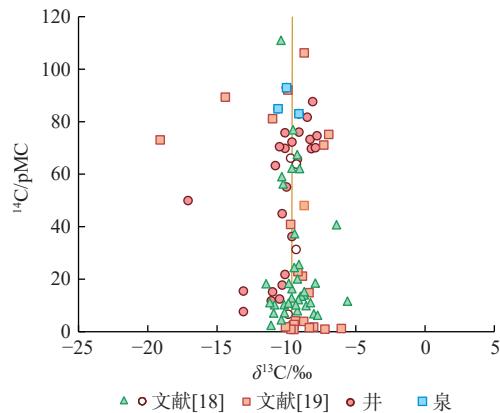
图 2 华北平原地下水化学指标 (Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+) 与 ^{14}C 含量的关系Fig. 2 ^{14}C contents vs. major ion variations (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , and Na^+) in the North China Plain

注: 圆形和三角形分别代表华北平原的北剖面和南剖面。

图 3 华北平原地下水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 Sr/Ca 变化
Fig. 3 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. Sr/Ca in groundwater in the North China Plain

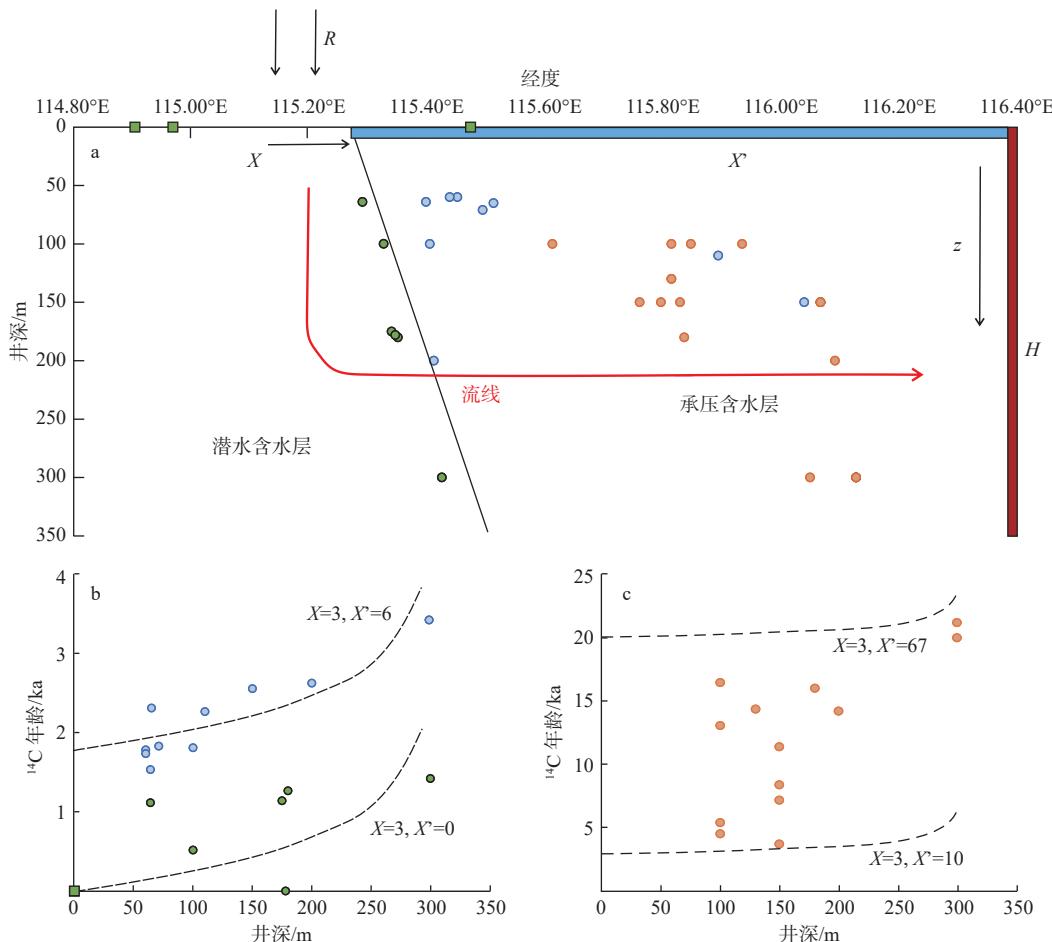
现为单调贫化现象。

非常有意思的点在于氧同位素记录的 4.2 ka 事件和新仙女木(Younger Dryas)事件在其他气候替代指标上同样有所展示, 如图 7 所示。其中华北平原的石笋 C-O 记录(图 7a、b)表明在 4.2 ka 时存在一个明显的

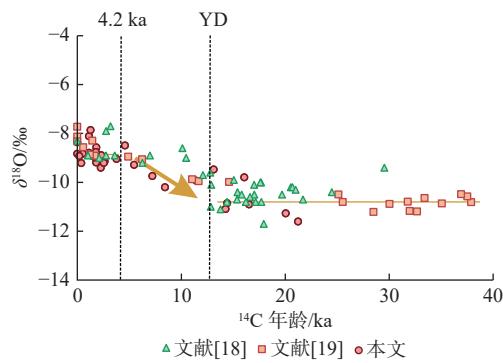
图 4 华北平原地下水 ^{14}C 和 $\delta^{13}\text{C}$ 变化
Fig. 4 Changes in ^{14}C and $\delta^{13}\text{C}$ in groundwater in the North China Plain

注: 圆形和三角形分别代表华北平原的北剖面和南剖面。

突变。而基于华北公海湖底沉积物孢粉含量重建的古降水量数据显示了两个突变周期, 分别在 3.5 ~ 5.3 ka 和 11.7 ~ 12.8 ka 左右(图 7c)。这两个拐点的突变同样被青海湖沉积物颜色比重记录(图 7d)。青海湖重建的古温度曲线也同样在 3.5 ~ 5.0 ka 和 11.5 ~ 15.0 ka 这两个时期内表现为低值(图 7e)。“4.2 ka 事件”, 是中晚全新世的分界线——梅加拉杨时代(Meghalayan Age)的开始, 通常指过去 3.9 ~ 4.2 ka 之间的气候异常变化。新仙女木事件是发生在距今 11.6 ~ 12.9 ka 前的一次气候快速变冷事件。洞穴石笋、湖泊沉积物、海洋沉

图 5 地下水年龄分布概念模型 (a) 及¹⁴C 年龄与井深的关系 (b 和 c)Fig. 5 Conceptual model for groundwater age distribution along the flow path (a) with the ¹⁴C ages vs. well depths (b and c)

注: 绿色、蓝色和橙色点分别来自上游潜水、中游承压水、下游承压水; 4条理论曲线($R=0.1 \text{ m/a}$, $H=300 \text{ m}$, $X=3 \text{ km}$)对应着不同的 X , 分别为 0, 6, 10, 67 km。

图 6 华北平原地下水氧同位素随¹⁴C 年龄的变化Fig. 6 Oxygen isotopes against ¹⁴C ages (year) for groundwaters in the North China Plain

积物、泥炭、黄土等沉积物中气候代用指标的突变均发现了 4.2 ka 和新仙女木气候事件的证据。

新仙女木事件对应着末次冰期(冷干气候)向全新世转变, 意味着冰期基本结束, 全新世到来, 其中全

新世大暖期(距今 5~8 ka 左右)夏季风增强, 气候暖湿, 降水增加, 大约在 5 ka 前后结束, 气候转向干旱。因此, 12.8 ka 以前的氧同位素比值低代表了冰期寒冷的气候, 4.2 ka 以来的氧同位素代表了夏季风减弱的相对温凉干旱气候。因此, 论文以这 2 个时间点代表这两个气候阶段的转变开始的重要突变点来评估地下水¹⁴C 定年模型校正的准确性。已知两个突变点的¹⁴C 含量, 根据式(1), 可以反推¹⁴C 初始浓度 A_0 :

$$\frac{4200}{12800} = \frac{\ln(A_1/A_0)}{\ln(A_2/A_0)} \quad (3)$$

其中, A_1 和 A_2 分别对应着第一和第二突变点的¹⁴C 含量。

尽管突变点确定有一定的主观性, 但该方法仍不失为一种评价¹⁴C 年龄准确性的有效手段。另外, 氧同位素的阶段性变化在准格尔盆地^[7]、民勤盆地^[25]等地均有体现, 因此 4.2 ka 事件和新仙女木事件作为地下水¹⁴C 定年校准的两个参照拐点是合理可信的。尽

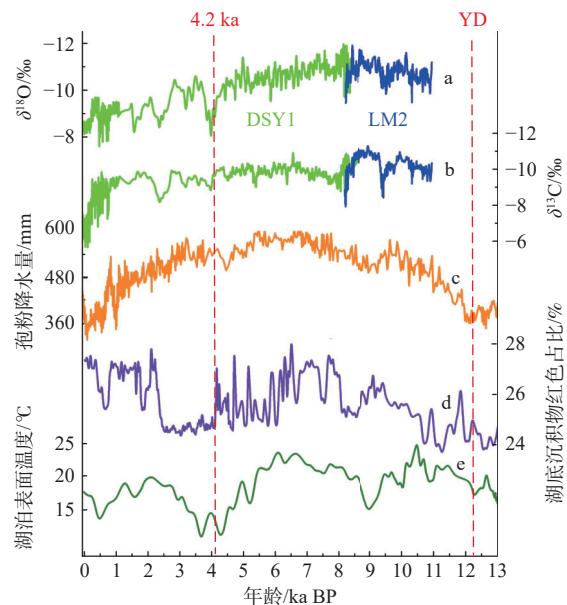


图 7 其他气候替代指标结果对比

Fig. 7 Comparison of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ in stalagmite and other geological archives

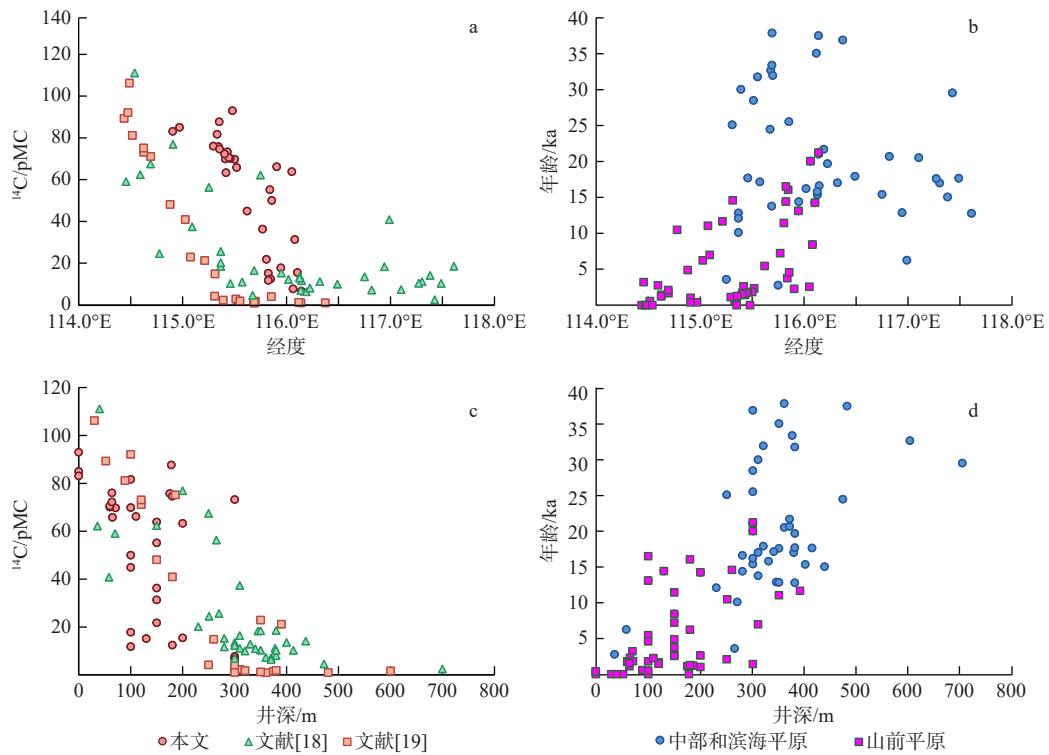
注: a 为华北平原石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 记录^[30]; b 为华北平原石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 记录^[30]; c 为华北平原公海孢粉重建的降水量^[31]; d 为青海湖湖泊沉积物红色占比^[32]; e 为青海湖湖泊表面温度^[33]。

管, 受地下水的流动性、水-岩相互作用、不同含水层的混合等因素影响, 地下水作为古气候替代指标的精

度不高, 但两个标志性事件在地下水氧同位素中的信号仍具有较高的可辨识度, 可用于评估¹⁴C 年龄准确性。

4.2 地下水¹⁴C 年龄分布的指示

计算结果表明华北平原地下水¹⁴C 年龄在 0 ~ 37.5 ka 之间。¹⁴C 含量随着经度增加而降低, 最低值位于研究区最东侧(图 8)。石家庄—衡水—沧州—渤海湾这条同位素水文地质剖面上, ¹⁴C 含量 < 50 pMC 的样品位于 115.00°E 以东, 而对于北侧剖面, ¹⁴C 含量 < 50 pMC 的样品位于 115.80°E 以东。这种空间上的差异与山前界限的空间分布保持一致。¹⁴C 年龄小于 10 ka 的样品主要分布在山前平原, 而中部和滨海平原的¹⁴C 年龄基本大于 10 ka。值得特别说明的是, ¹⁴C 在中部平原和滨海平原内保持低值, 指示着该方法已经达到其定年极限, 地下水年龄在中部平原和滨海平原应该超过 35 ka。从垂向上看, 地下水年龄基本随着井深的增加而增加。雄安新区井深小于 150 m 样品的¹⁴C 年龄要比石家庄—衡水—沧州—渤海湾剖面老, 推断主要是由于南侧剖面更加强烈的地下水开采。这个观点与³H 的证据保持一致。从 1985—2000 年, 石家庄附近地下水零氟的锋面从 100 m 增加到 150 m^[34]。对比石家庄—衡水—沧州—渤海湾剖面的不同年份, 2004 年和 2005 年采集的样品比 1999 年的样品年龄老。

图 8 华北平原地下水¹⁴C 含量及年龄与经度和井深的关系Fig. 8 ¹⁴C content and ages vs. longitude and well depths

^{14}C 含量随着深度增加而降低(图8),到300 m井深时,大部分样品 ^{14}C 含量低于20 pMC。华北平原的 ^4He 结果^[18]显示300 m的地下水年龄在38~380 ka之间分布。这说明 ^{14}C 定年方法已经达到其定年极限,在更深的地下水含水层中并不适用。 ^4He 和 ^{81}Kr 定年方法均表明到400 m深度后,地下水年龄可达500 ka。当然,这个结果与区域多年来的地下水超采密不可分。但是,即使在地下水开采相对较弱的鄂尔多斯高原砂岩含水层,400 m井深的地下水, ^{81}Kr 也达到了200 ka^[35]。巴西的Guarani砂岩含水层富水条件相对较好,在400 m深度下,地下水 ^{81}Kr 年龄也达到70 ka^[36]。这表明,地下水 ^{14}C 定年方法在300~400 m这样的井深范围内不容乐观,而且完全不适用于更深层的地下水。另外,Yokochi等^[37]对比了2种不同的 ^{14}C 采样方法:现场脱气收集 CO_2 气体测试 $^{14}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 和传统的水下淹没法采集水样测试 $^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ 。结果表明在砂岩含水层中DIC的 ^{14}C 含量普遍小于 CO_2 的 ^{14}C 含量,最大差可达6.5 pMC,原因为采样过程中现代空气的混合。以此推断,传统采样方法得到的地下水 ^{14}C 定年结果可能会偏小。但是值得一提的是,尽管在300 m以深的含水层中 ^{14}C 定年结果不可靠,但是计算得到的 ^{14}C 年龄结果依然表现出随深度增加而增加的趋势,换句话说,在300 m以浅的深度范围内 ^{14}C 依然可以作为比较地下水年龄相对大小的指标使用。

5 结论

(1)华北平原地下水 ^{14}C 年龄校正的初始 ^{14}C 含量确定为87.0 pMC。该初始值得到了华北平原地下水年龄分布概念模型及相关参数的佐证。

(2)研究区地下水同位素的2个突变点与4.2 ka事件和新仙女木事件高度关联,是评估地下水 ^{14}C 年龄准确性的重要手段。受样品数量、分布区域局限性等因素影响,此方法可行性和不确定性有待进一步讨论。

(3)沿地下水流向,从山前平原到中部平原到滨海平原,区域地下水 ^{14}C 含量表现为降低趋势。受强烈开采影响,研究区南部石家庄—衡水—沧州—渤海湾同位素水文地质剖面同等深度条件下地下水年龄更新。在中部平原及更东侧的滨海平原, ^{14}C 定年方法在300 m井深时已达到其定年极限。

参考文献 (References) :

- [1] DE GRAAF I E M, GLEESON T, RENS VAN BEEK L P H, et al. Environmental flow limits to global groundwater pumping[J]. *Nature*, 2019, 574: 90–94.
- [2] 林学钰.“地下水科学与工程”学科形成的历史沿革及其发展前景[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2007, 37(2): 209–215. [LIN Xueyu. Historical change and prospect of discipline development of “groundwater science and engineering”[J]. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 2007, 37(2): 209–215. (in Chinese with English abstract)]
- [3] 中国科学院. 中国学科发展战略-地下水科学 [M]. 北京: 科学出版社, 2018. [Chinese Academy of Sciences. China's discipline development strategy-groundwater science [M]. Beijing: Science Press, 2018. (in Chinese)]
- [4] 汪集旸, 陈建生, 陆宝宏, 等. 同位素水文学的若干回顾与展望[J]. *河海大学学报(自然科学版)*, 2015, 43(5): 406–413. [WANG Jiyang, CHEN Jiansheng, LU Baohong, et al. Review and prospect of isotope hydrology[J]. *Journal of Hohai University(Natural Sciences)*, 2015, 43(5): 406–413. (in Chinese with English abstract)]
- [5] KAZEMI G A, LEHR J H, PERROCHET P. Groundwater age[M]. Hoboken, N J: John Wiley & Sons, Inc, 2006.
- [6] HAN Liangfeng, PLUMMER L N, AGGARWAL P. A graphical method to evaluate predominant geochemical processes occurring in groundwater systems for radiocarbon dating[J]. *Chemical Geology*, 2012, 318/319: 88–112.
- [7] LI Jie, PANG Zhonghe, FROEHLICH K, et al. Paleo-environment from isotopes and hydrochemistry of groundwater in East Junggar Basin, Northwest China[J]. *Journal of Hydrology*, 2015, 529: 650–661.
- [8] 顾慰祖. 同位素水文学 [M]. 北京: 科学出版社, 2011. [GU Weizhu. Isotope hydrology[M]. Beijing: Science Press, 2011. (in Chinese)]
- [9] HAN Liangfeng, PLUMMER L N. A review of single-sample-based models and other approaches for radiocarbon dating of dissolved inorganic Carbon in groundwater[J]. *Earth-Science Reviews*, 2016, 152: 119–142.
- [10] CARTWRIGHT I, CURRELL M J, CENDÓN D I, et al. A review of the use of radiocarbon to estimate groundwater residence times in semi-arid and arid areas[J]. *Journal of Hydrology*, 2020, 580: 124247.
- [11] 刘存富. 地下水 ^{14}C 年龄校正方法——以河北平原为例 [J]. 水文地质工程地质, 1990, 17(5): 4–8. [LIU Cunfu. Correction methods of ^{14}C ages of groundwater: With the Hebei Plain as example[J]. *Hydrogeology &*

- Engineering Geology, 1990, 17(5): 4 – 8. (in Chinese with English abstract)]
- [12] 陈茜茜, 陈建生, 王婷. 我国北方地下水年龄测定问题讨论 [J]. 水资源保护, 2014, 30(2): 1 – 5. [CHEN Xixi, CHEN Jiansheng, WANG Ting. A discussion of groundwater dating in northern China[J]. Water Resources Protection, 2014, 30(2): 1 – 5. (in Chinese with English abstract)]
- [13] WANG Tao, CHEN Jiansheng, ZHANG Chenming, et al. ¹⁴C - dating model for groundwater affected by CO₂ inputs from deep underground formations[J]. *Water Resources Research*, 2020, 56(3): e2019WR025155.
- [14] HUANG Tianming, PANG Zhonghe, LIU Jilai, et al. Groundwater recharge mechanism in an integrated tableland of the Loess Plateau, northern China: Insights from environmental tracers[J]. *Hydrogeology Journal*, 2017, 25(7): 2049 – 2065.
- [15] LI Zhenbin, HUANG Tianming, WANG Gang, et al. A conceptual model for correcting groundwater ¹⁴C age[J]. *Applied Geochemistry*, 2022, 143: 105360.
- [16] 李文鹏, 王龙凤, 杨会峰, 等. 华北平原地下水超采状况与治理对策建议 [J]. *中国水利*, 2020(13): 26 – 30. [LI Wenpeng, WANG Longfeng, YANG Huifeng, et al. The groundwater overexploitation status and countermeasure suggestions of the North China Plain[J]. *China Water Resources*, 2020(13): 26 – 30. (in Chinese with English abstract)]
- [17] 张之淦, 张洪平, 孙继朝, 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, 14(4): 1 – 6. [ZHANG Zhigan, ZHANG Hongping, SUN Jichao, et al. Environmental isotope study related to groundwater age, flow system and saline water origin in Quaternary aquifer of Hebei Plain[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 1987, 14(4): 1 – 6. (in Chinese with English abstract)]
- [18] CHEN Zongyu, QI Jixiang, XU Jianming, et al. Paleoclimatic interpretation of the past 30 ka from isotopic studies of the deep confined aquifer of the North China plain[J]. *Applied Geochemistry*, 2003, 18(7): 997 – 1009.
- [19] KREUZER A M, VON ROHDEN C, FRIEDRICH R, et al. A record of temperature and monsoon intensity over the past 40 kyr from groundwater in the North China Plain[J]. *Chemical Geology*, 2009, 259(3/4): 168 – 180.
- [20] MATSUMOTO T, CHEN Zongyu, WEI Wen, et al. Application of combined ⁸¹Kr and ⁴He chronometers to the dating of old groundwater in a tectonically active region of the North China Plain[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2018, 493: 208 – 217.
- [21] WEI Wen, AESCHBACH-HERTIG W, CHEN Zongyu. Identification of he sources and estimation of he ages in groundwater of the North China Plain[J]. *Applied Geochemistry*, 2015, 63: 182 – 189.
- [22] 刘存富, 王佩仪, 周炼, 等. 河北平原第四系地下水³⁶Cl年龄研究 [J]. 水文地质工程地质, 1993, 20(6): 35 – 38. [LIU Cunfu, WANG Peiyi, ZHOU Lian, et al. Study on the ³⁶Cl age of Quaternary groundwater in Hebei Plain[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 1993, 20(6): 35 – 38. (in Chinese with English abstract)]
- [23] 张宗祜. 华北平原地下水环境演化 [M]. 北京: 地质出版社, 2000. [ZHANG Zonghu. Evolution of groundwater environment in the North China Plain[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2000. (in Chinese)]
- [24] VEIZER J, ALA D, AZMY K, et al. ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater[J]. *Chemical Geology*, 1999, 161(1/2/3): 59 – 88.
- [25] 叶萍, 金勤胜, 周爱国, 等. 河北平原地下水锶同位素形成机理 [J]. *地球科学(中国地质大学学报)*, 2008, 33(1): 137 – 144. [YE Ping, JIN Qinsheng, ZHOU Aiguo, et al. Formation mechanism of Sr isotopes in groundwater of Hebei plain[J]. *Earth Science*, 2008, 33(1): 137 – 144. (in Chinese with English abstract)]
- [26] LIN Dan, JIN Menggui, LIANG Xing, et al. Estimating groundwater recharge beneath irrigated farmland using environmental tracers fluoride, chloride and sulfate[J]. *Hydrogeology Journal*, 2013, 21(7): 1469 – 1480.
- [27] EDMUNDS W M, MA Jinzhu, AESCHBACH-HERTIG W, et al. Groundwater recharge history and hydrogeochemical evolution in the Minqin Basin, North West China[J]. *Applied Geochemistry*, 2006, 21(12): 2148 – 2170.
- [28] AESCHBACH-HERTIG W, STUTE M, CLARK J F, et al. A paleotemperature record derived from dissolved noble gases in groundwater of the Aquia Aquifer (Maryland, USA) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(5): 797 – 817.
- [29] STUTE M, CLARK J F, SCHLOSSER P, et al. A 30,000 yr continental paleotemperature record derived from noble gases dissolved in groundwater from the San Juan Basin, new Mexico[J]. *Quaternary Research*, 1995, 43(2): 209 – 220.

- [30] ZHANG Na, YANG Yan, CHENG Hai, et al. Timing and duration of the East Asian summer monsoon maximum during the Holocene based on stalagmite data from North China[J]. *The Holocene*, 2018, 28(10): 1631 – 1641.
- [31] CHEN Fahu, XU Qinghai, CHEN Jianhui, et al. East Asian summer monsoon precipitation variability since the last deglaciation[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 11186.
- [32] JI Junfeng, SHEN Ji, BALSAM W, et al. Asian monsoon oscillations in the northeastern Qinghai-Tibet Plateau since the late glacial as interpreted from visible reflectance of Qinghai Lake sediments[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 233(1/2): 61 – 70.
- [33] HOU Juzhi, HUANG Yongsong, ZHAO Jiangtao, et al. Large Holocene summer temperature oscillations and impact on the peopling of the northeastern Tibetan Plateau[J]. *Geophysical Research Letters*, 2016, 43(3): 1323 – 1330.
- [34] CHENG Zhongshuang, ZHANG Yongbo, SU Chen, et al. Chemical and isotopic response to intensive groundwater abstraction and its implications on aquifer sustainability in Shijiazhuang, China[J]. *Journal of Earth Science*, 2017, 28(3): 523 – 534.
- [35] ZHANG Jun, WANG Xusheng, YIN Lihe, et al. Inflection points on groundwater age and geochemical profiles along wellbores light up hierarchically nested flow systems[J]. *Geophysical Research Letters*, 2021, 48(16): e2020GL092337.
- [36] AGGARWAL P K, MATSUMOTO T, STURCHIO N C, et al. Continental degassing of 4He by surficial discharge of deep groundwater[J]. *Nature Geoscience*, 2015, 8(1): 35 – 39.
- [37] YOKOCHI R, BERNIER R, PURTSCHERT R, et al. Field degassing as a new sampling method for ^{14}C analyses in old groundwater[J]. *Radiocarbon*, 2018, 60(1): 349 – 366.

编辑: 汪美华



李捷, 北京师范大学水科学研究院副教授, 从事同位素水文地质学相关的教学与研究工作。担任国际水文科学协会中国委员会同位素分委员会委员、中国地球物理学会地热专业委员会委员。

已主持包括2项国家自然科学基金和IAEA国际合作项目在内的多项国际、国家和省部级项目, 参与包括科技创新2030和国家重大仪器研制项目在内的若干个重大项目, 以第一/通讯作者在 *Earth and Planetary Science Letters*、*Journal of Geophysical Research: Atmosphere*、*Journal of Hydrology*、《中国科学》《科学通报》等地学、水文领域高水平期刊发表SCI论文18篇, 入选ESI高被引论文2篇和F5000中国精品科技期刊顶尖学术论文1篇。

负责运行北京市降水同位素监测网络10年, 建立考虑复了合水汽来源的瑞利分馏模型, 揭示季风区地下水和降水之间的同位素信号偏离机制; 在国内率先开展地热水放射性Kr应用, 构建Cl-36和C-14定年新模型以提高地下水定年准确度, 揭示了气候变化和人类活动影响下的地下水流场时空格局。获北京水利学会科技进步奖(2023年, 1/6)、中国科学院院长特别奖、国际水岩相互作用(WRI)CEA奖。