

一种地下水 ^{14}C 测年沉淀法采样新程序 及对以往测年成果可靠性的评估

齐继祥¹, 张之淦², 彭玉荣¹, 郭华良¹, 段宝谦¹

(1. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 石家庄 050061;

2. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 广西 桂林 541004)

摘要:国际原子能机构推荐的地下水 ^{14}C 测年沉淀法采样程序因未能有效控制大气 CO_2 污染, 常使古老地下水 ^{14}C 测年结果偏年轻许多。在分析可能存在的大气 CO_2 污染途径及影响因素的基础上, 开发了一种融入多种大气 CO_2 污染控制技术的地下水 ^{14}C 测年沉淀法采样新程序。新采样程序在保持操作简便的前提下, 使大气 CO_2 污染得到有效控制; 通过专门设计的样品瓶实现了采样程序与制样程序的有效衔接, 有利于降低制样程序中的大气 CO_2 污染。以苯合成-液体闪烁计数法测定 ^{14}C 比活度, 新采样程序使古老地下水 ^{14}C 测年结果(在测年上限 50×10^3 年以内)不再产生可识别的偏差。在河北平原地下水 ^{14}C 测年采样中的初步应用显示, 早期取得的古老地下水 ^{14}C 测年结果存在较大的负偏差, 例如对 ^{14}C 表观年龄约为 47×10^3 年的地下水, 可偏年轻 20×10^3 年以上。因此, 有必要对以往取得的古老地下水 ^{14}C 测年结果及由此得出的研究结论是否可靠重新进行评估。地下水 ^{14}C 测年沉淀法采样新程序的推出使传统放射性测量法重新得到重视, 因采用的样品量千倍于加速质谱法, 使制样程序中的大气 CO_2 污染更易控制, 古老地下水 ^{14}C 测年结果更具可靠性。

关键词:地下水; ^{14}C 测年; 偏差; 大气 CO_2 污染; 采样方法; 测量方法; 测年上限; 河北平原

中图分类号: P641

文献标志码: A

New Precipitation Method Sampling Procedure of ^{14}C Dating of Groundwater and the Evaluation of the Formerly-obtained ^{14}C Dating Results

QI Ji-xiang¹, ZHANG Zhi-gan², PENG Yu-rong¹, GUO Hua-liang¹, DUAN Bao-qian¹

(1. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences,

Shijiazhuang 050061, Hebei, China; 2. Institute of Karst Geology, Chinese Academy of

Geological Sciences, Guilin 541004, Guangxi, China)

Abstract: The precipitation method sampling procedure of ^{14}C dating of groundwater recommended by IAEA is suffering from atmospheric CO_2 pollution. As a result, the dating results tend to be much younger. After analyzing the possible sources of atmospheric CO_2 pollution and related influencing factors, a state-of-the-art precipitation method sampling procedure of ^{14}C dating of groundwater was developed to reduce the atmospheric CO_2 pollution. This sampling procedure not only integrates various CO_2 pollution controlling techniques, but also enjoys easy operation. A specially-designed sample bottle links the field sampling operation and the sample preparing

收稿日期: 2016-01-18

基金项目: 国土资源公益性行业科研专项项目(201511046)

作者简介: 齐继祥(1961-), 男, 河北唐山人, 研究员, E-mail: qijixiang@163.com。

operation effectively. After adopting the new procedure, the negative deviations of the dating results obtained by using benzene-synthesis-liquid-scintillation spectrometer (for the dating results below the upper limit of 50 000 years) are negligible. By comparing the previously-obtained ^{14}C dating results of ancient groundwater with the results obtained by adopting the new sampling procedure in Hebei Plain, the former exists significant negative deviations. For the groundwater with ^{14}C apparent age of approximately 47×10^3 years, the dating results tend to be more than 20×10^3 years younger. Therefore, it is necessary to conduct new evaluations for the formerly-obtained ^{14}C dating results of ancient groundwater and the research conclusions based on the dating results. The new precipitation method sampling procedure of ^{14}C dating of groundwater makes researchers attach importance to the traditional radioactivity measurement method again. Because the sampling quantity is a thousand times more than accelerator mass-spectrometry, it is easier to control the atmospheric CO_2 pollution during sample preparation, and the ^{14}C dating results of ancient groundwater are more reliable.

Key words: ground water; ^{14}C dating; deviation; atmospheric CO_2 pollution; sampling method; measurement method; upper limit of dating; Hebei Plain

0 引言

自德国水文地质学家 Münnich 于 1952 年首次将 ^{14}C 测年方法用于测定地下水年龄后^[1], 地下水 ^{14}C 测年方法在地下水形成历史、运动速率和古气候变迁等诸多研究领域取得了一系列具有重要理论与应用价值的成果^[2-11], 并被国际原子能机构确定为研究地下水形成历史的一种有效方法^[12]。中国自 1982 年开始建立地下水 ^{14}C 测年实验室, 之后相关应用研究工作全面展开, 取得了一系列研究成果^[13-23]。然而, 比较同一地区(例如河北平原)取得的地下水 ^{14}C 表观年龄(未校正年龄)资料, 发现不同时期或不同研究者取得的测年结果常存在很大差异。尤其对古老地下水, 在同一区域(甚至同一采样井)取得的同一含水层组 ^{14}C 表观年龄的重复测量结果, 其偏差大多超过由制样和测量方法评估的 ^{14}C 测年结果的扩展不确定度, 而偏差超过 10×10^3 年的重复测量结果屡见不鲜。因此, 有理由怀疑以往采用的由国际原子能机构推荐的地下水 ^{14}C 测年沉淀法采样程序^[24-25]对古老地下水测年的适用性。本文在分析国际原子能机构推荐的沉淀法采样程序可能存在的大气 CO_2 污染途径及影响因素的基础上, 提出了一种融入多种大气 CO_2 污染控制技术的沉淀法采样程序, 并设计了采样装置。在河北平原沿石家庄—衡水—沧州—渤海湾一线研究程度较成熟的同位素水文地质剖面重新采集 ^{14}C 测年水样, 同一井孔重复采集的古老地下水样品的 ^{14}C 测年结果证实, 新采样程序使大气 CO_2 污染得到充分控制。

当以测量程序中的影响量(本底计数率、本底和样品计数时间及计数样品量)评估的测年上限不超过 50×10^3 年时, 由大气 CO_2 污染引入的偏差以测年上限及其扩展不确定度作考量可忽略不计。与以往 ^{14}C 测年结果进行比较分析, 发现地下水越古老, 以往 ^{14}C 测年结果产生的负偏差越大。例如, 由新采样程序获得的沧州市区以东第四系第三含水层组地下水 ^{14}C 表观年龄皆超过了 ^{14}C 测年上限, 而以往获得的滨海平原同一含水层组地下水 ^{14}C 表观年龄基本小于 35×10^3 年, 个别测年结果甚至小于 15×10^3 年^[13-21]。因此, 有必要对以往取得的古老地下水 ^{14}C 测年结果及由此得出的研究结论是否可靠重新进行评估。

20 世纪 70 年代末建立的加速器质谱 ^{14}C 测年技术^[26-27]只需毫克量级的碳样, 拓展了 ^{14}C 测年方法的应用范围, 加之测量效率极大提升, 因而受到广泛推崇。然而, 到目前为止, 加速器质谱 ^{14}C 测年精度并未超越传统放射性测量法。对采样量不受限制的地下水 ^{14}C 测年而言, 采用放射性测量法需要的样品量千倍于加速器质谱 ^{14}C 测年, 使得样品制备程序中的大气 CO_2 污染更易得到有效控制, 使古老地下水 ^{14}C 测年结果更具可靠性。沉淀法采样新程序的推出使传统放射性测量法在延伸测年上限方面的优势得以显现。为拓展地下水 ^{14}C 测年范围, 较之对加速器质谱 ^{14}C 测年技术的持续研发投入, 着眼于放射性测量技术的进一步完善更有可能取得突破, 技术研发的重点应是有效控制乃至消除由采样和制样程序引入的偏差。

本文依据目前 ^{14}C 测年技术所能达到的测年上

限(约 50×10^3 年)及其扩展不确定度,给出能使偏差得以忽略的采样程序大气 CO_2 污染限值,并据此考量沉淀法采样装置和采样程序设计,以简捷的操作方式实现对大气 CO_2 污染的有效控制。通过运用试验研究给出的一种大气 CO_2 清洗技术,向沉淀罐中快速充入无 CO_2 空气,所形成的顶空允许水样在沉淀罐中产生剧烈震荡,从而加速试剂溶解和晶体沉淀颗粒生长,缩短采样时间;以开盖方式加入试剂,与大气组成和密度相近的顶空气体可有效抑制浓差扩散和气体对流,减小大气 CO_2 混入量。本文对采样装置组件规格和制作工艺做出描述,可帮助有意采纳新采样程序的研究人员完成采样装置的复制。

1 大气 CO_2 污染对¹⁴C测年结果的影响

1.1 ¹⁴C测年结果偏差对测年上限的影响及控制原则

¹⁴C衰变规律由负指数函数描述,衰变率随时间推移逐渐降低。换言之,随着时间的推移,产生相同数量的¹⁴C衰变所需要的时间逐渐延长,据此可解释¹⁴C比活度测量不确定度和偏差(以放射性测量法为例)分别对¹⁴C测年结果不确定度和偏差的影响规律。

(1)虽然¹⁴C比活度测量不确定度随测量值减小而减小(由放射性衰变服从泊松分布的特性所决定),但对应的¹⁴C测年结果不确定度却逐渐增大,且增大幅度逐渐加快。在¹⁴C年龄接近9倍¹⁴C半衰期(约 51×10^3 年)时,¹⁴C比活度测量不确定度的极小变化即可对¹⁴C测年结果不确定度产生显著影响。

(2)相同大小的¹⁴C比活度偏差传递给¹⁴C测年结果的偏差随¹⁴C年龄增大而增大,且增大幅度逐渐加快。当¹⁴C年龄接近9倍¹⁴C半衰期(约 51×10^3 年)时,极小的¹⁴C比活度偏差(例如采样装置或制样系统渗入大气 CO_2)有可能使¹⁴C测年结果产生不容忽视的偏差。例如,一个真实¹⁴C年龄为 55×10^3 年的样品,若现代碳百分数(Percent Modern Carbon, PMC)产生偏差 0.1%,则引入¹⁴C测年结果偏差约为 -4.8×10^3 年。

大多数实验室把¹⁴C测量方法的测年上限目标值设定为 50×10^3 年。虽然通过降低本底计数率、延长本底和样品计数时间、增大计数样品量可进一步提高测年上限,但对诸如大气 CO_2 污染、记忆效应等偏差来源的控制要求亦在提高,技术上已具有一定的挑战性,评估测年上限的统计学方法未考虑

偏差的存在。因此,在实际应用中,确定测年上限还应考虑控制偏差的技术能力。以测年上限及其扩展不确定度做考量,偏差必须足够小,不应因偏差的存在而使报出的接近测年上限的测年结果“失真”,从而对研究人员产生误导。当控制偏差的技术能力不足时,正确的做法是:合理控制本底和样品计数时间及计数样品量,使测年上限评估结果达到一个合理的目标值,即在保证报出的测年结果不因偏差存在而“失真”的前提下允许达到的测年上限最大值,实现对测量效率和试验成本的合理控制。

1.2 大气 CO_2 污染对¹⁴C测年结果偏差的影响及控制原则

大气吸收宇宙射线中子而产生的天然¹⁴C最终以 CO_2 形式存在于大气中,作为¹⁴C测年方法建立前提的一条基本假设,其放射性水平不随时间和空间发生变化^[28]。始于1948年的大气核爆试验曾导致大气 CO_2 的¹⁴C比活度增加了近1倍,但自1968年限制大气层核试验后,其逐步向正常水平回落,但仍高于1950年(国际通用¹⁴C计年起点)大气 CO_2 的¹⁴C比活度(规定值为 $13.56 \text{ dpm} \cdot \text{g}^{-1}$)。表1给出的“大气 CO_2 污染对¹⁴C测年结果的影响”评估值是以大气 CO_2 的¹⁴C比活度为 $13.56 \text{ dpm} \cdot \text{g}^{-1}$ 计算给出的,这样略微低估了大气 CO_2 污染的实际影响,但却能保证评估结论的可信度。

表1显示,对较年轻的地下水,大气 CO_2 污染

表1 大气 CO_2 污染对¹⁴C测年结果的影响

Tab. 1 Impacts of Atmospheric CO_2 Pollution on ¹⁴C Dating Results

样品真实表观年龄/年	真实 PMC 值/%	不同程度的大气 CO_2 污染对应的 ¹⁴ C 表观年龄/年		
		1%	5%	10%
1×10^3	88.600 00	0.99×10^3	0.95×10^3	0.89×10^3
5×10^3	54.600 00	4.93×10^3	4.66×10^3	4.34×10^3
10×10^3	29.800 00	9.81×10^3	9.08×10^3	8.25×10^3
15×10^3	16.300 00	14.60×10^3	13.10×10^3	11.60×10^3
20×10^3	8.900 00	19.20×10^3	16.60×10^3	14.20×10^3
30×10^3	2.650 00	27.40×10^3	21.40×10^3	17.30×10^3
40×10^3	0.790 00	33.30×10^3	23.60×10^3	18.50×10^3
50×10^3	0.240 00	36.30×10^3	24.40×10^3	18.90×10^3
100×10^3	0.000 56	38.10×10^3	24.80×10^3	19.00×10^3
$+\infty$	0.000 00	38.10×10^3	24.80×10^3	19.00×10^3

注:不同程度(1%、5%、10%)是指由大气 CO_2 污染引入的碳量占样品总碳量的质量分数或摩尔分数;¹⁴C表观年龄采用¹⁴C半衰期 5 730 年计算。

对测年结果的影响较之地下水 ^{14}C 测年理论与方法本身的不完善所引入的偏差常可忽略。例如,对于真实表观年龄分别为 5×10^3 年和 10×10^3 年的地下水,1%大气 CO_2 污染将导致测年结果分别偏低1.4%和1.9%。地下水越古老,同样程度的大气 CO_2 污染引入 ^{14}C 测年结果的偏差越大。当真实表观年龄为 40×10^3 年时,1%大气 CO_2 污染可使测年结果偏低16.8%(偏差为 -6.70×10^3 年);而对真实表观年龄大于 100×10^3 年的地下水,1%大气 CO_2 污染即可导致测年结果比 ^{14}C 测年上限(例如 50×10^3 年)低 11.90×10^3 年,报出约为 38.10×10^3 年的错误结果。由采样装置和采样程序缺陷导致的大气 CO_2 污染程度显然是不可控的,不仅在地下水 ^{14}C 测年结果中引入偏差,而且使 ^{14}C 测年结果无法再现。

大气 CO_2 污染不可能完全消除,但可以通过完善采样装置设计及制定合理的采样程序,将样品中来自大气 CO_2 污染的碳摩尔分数控制在某个规定的限值(x_{\max})之内。确定 x_{\max} 的原则应是:对本底碳样品,若来自大气 CO_2 污染的碳量小于 x_{\max} ,则能以较高的置信概率(P)避免报出小于测年上限(L_{up})的测年结果。按此原则,若规定 $P\geq 97.5\%$,以 U_L 表示 ^{14}C 测年上限的扩展不确定度(包含因子为2),则在 ^{14}C 表观年龄计算公式^[17,24]中,与 ^{14}C 表观年龄($L_{\text{up}}+U_L$)对应的现代碳摩尔分数即为 x_{\max} 。根据目前大多数 ^{14}C 实验室的技术能力,假设($L_{\text{up}}+U_L$)= 60×10^3 年,可得 $x_{\max}=7.05\times 10^{-4}$ 。若流入采样装置中的大气所含 CO_2 全部形成对样品的污染,以大气 CO_2 体积分数为0.04%计算,则对应于2.5 g碳样的污染大气体积限值(V_{\max})为8.22 L。 V_{\max} 对采样装置设计和采样程序制定具有指导作用。

对于真实表观年龄介于($L_{\text{up}}-U_L$)和($L_{\text{up}}+U_L$)的样品,其测年结果表达形式为“ $>L_{\text{up}}$ ”或“ $y\pm U_L$ ”。而对真实表观年龄小于($L_{\text{up}}-U_L$)的样品,一般获得的测年结果表达形式为“ $y\pm U$ ”。采用本文制定的采样程序,实际污染大气体积远小于 V_{\max} 。对真实表观年龄小于 L_{up} 的样品,以“ $y\pm U$ ”形式报出的测年结果有时可能偏年轻,但偏差并不大,一般小于标准不确定度的1/5,偏差被不确定度所“掩盖”而不可辨识。其中, y 为表观年龄测定值。

2 大气 CO_2 污染途径、影响因素及控制技术

2.1 污染途径和影响因素

目前常用的地下水 ^{14}C 测年样品采集方法有沉

淀法^[12,17,24-25]和 CO_2 吸收法^[25]。 CO_2 吸收法虽适用于各类地下水,但因采样设备携带不便或操作程序复杂,只在高盐水采样中被采用,本文不做讨论。采用最多的沉淀法是通过碱化水样使溶解无机碳(CO_2 、 H_2CO_3 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-})全部转化为 CO_3^{2-} ,然后加入氯化钡($\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)或氯化锶($\text{SrCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)使之生成碳酸钡(BaCO_3)或碳酸锶(SrCO_3)沉淀(下文以采用氯化钡为例进行讨论)。其间加入絮凝剂硫酸亚铁($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)和聚丙烯酰胺以加速沉淀物的沉降。图1是国际原子能机构设计并推荐使用的 ^{14}C 测年沉淀法采样装置。该装置因自身设计缺陷,或因与之配套的采样程序对关键操作细节强调说明不够充分,使操作者不能准确理解,常通过以下3个途径引入大气 CO_2 污染。

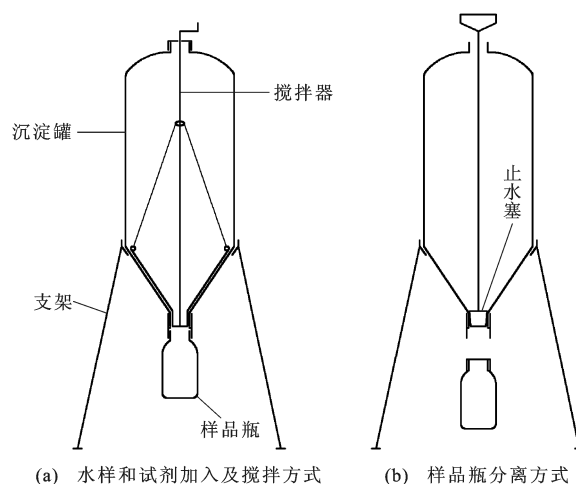


图1 国际原子能机构推荐的 ^{14}C 测年沉淀法采样装置
Fig.1 Precipitation Method Sampling Devices of ^{14}C Dating Recommended by IAEA

污染途径一是碱化后的水样对大气 CO_2 的吸收。凡对水样与大气的隔绝程度和沉淀物沉降时间有影响因素,皆应进行控制。这些因素包括:①采样装置的密闭性,图1给出的采样装置使水样始终与大气连通;②试剂加入方式,加入试剂时应只短暂打开投料口,把氯化钡预先溶解于原水之后再加到碱化水样中,可减小均相成核作用,有利于形成大颗粒沉淀物,缩减沉淀物沉降时间;③晶体沉淀颗粒生长过程中的搅动强度,图1给出的采样装置不能强烈搅动水样,强烈搅动水样有利于晶体沉淀颗粒的快速生长;④水样矿化度,水样密度或浮力与矿化度呈正相关关系,矿化度越高,沉淀物沉降速率越慢。

污染途径二是用于碱化水样的氢氧化钠(NaOH)对大气 CO_2 的吸收。无论固体 NaOH 还是 NaOH 溶液皆会吸收大气 CO_2 生成 Na_2CO_3 。

不能有效去除 Na_2CO_3 的 NaOH 加入方式皆引入大气 CO_2 污染。其主要加入方式有:直接加入固体 NaOH 或非饱和 NaOH 浓溶液;加入 Na_2CO_3 未完全沉降分离的饱和 NaOH 溶液;加入未能充分隔绝大气的饱和 NaOH 溶液。

污染途径三是与沉淀物一同收集于样品瓶中的碱性水样对大气 CO_2 的吸收。从采样到实验室制样持续的时间至少以天计,此污染途径不容忽视。其影响因素包括:①塑料样品瓶的透气性,选用高密度塑料以及增加瓶壁厚度可降低透气性;②瓶口的密闭性,图1给出的大口径样品瓶不利于保证瓶口的密闭性,瓶口的密闭性对样品允许保存时间有较大影响;③样品瓶与制样程序的有效衔接,图1给出的样品瓶未考虑与制样程序的衔接,需要样品转移步骤;④样品保存时间,应尽快完成制样和测量,缩短样品保存时间。

2.2 控制技术

控制大气 CO_2 污染应从上述3个污染途径全面着手,针对各影响因素提出技术上可行的控制方案。

(1)污染途径一影响因素的控制:沉淀罐中的碱化水样除短暂加入试剂和连接样品瓶的操作外,应始终与大气隔离;处理水样前预先将试剂按规定量分装于适当容器中,以缩短水样处理时间;采用样品瓶预先将氯化钡溶解于原水后再将其加入碱化水样中,以利于形成大晶体沉淀颗粒;以震荡(而非搅拌)方式使试剂快速溶解并促进晶体沉淀颗粒快速生长;采用洗去 CO_2 的空气在沉淀罐中形成震荡水样所需

预留的顶空;将窄口样品瓶预先注满原水后再连接至沉淀罐,以减少沉淀罐中大气 CO_2 混入量。

(2)污染途径二影响因素的控制:根据 Na_2CO_3 不溶于 NaOH 饱和溶液且在高密度 NaOH 饱和溶液中沉降缓慢的特性,至少在使用前1个月完成 NaOH 饱和溶液的配制,储存于带密封盖的窄口低透气性塑料瓶中;在不早于采样工作启动的前一天,将静置1个月以上的 NaOH 饱和溶液的上层清液按需要量分装于带密封盖的低透气性塑料小瓶中;小瓶体积应只略大于分装的碱液体积。

(3)污染途径三影响因素的控制:采用专门设计的能与制样系统连接(不需转移样品)的窄口、低透气性塑料样品瓶;采用耐碱密封垫(或密封圈)封闭瓶口,在规定时限内完成样品制备。

3 采样装置设计与采样程序改进

3.1 采样装置设计

所设计的采样装置由沉淀罐、洗气瓶、储气管、样品瓶、支架及连接管件等组成(图2)。

(1)沉淀罐主体为圆柱形设计,以便加入每种试剂后能以滚动方式(而非摇动或搅拌方式)使水样产生震荡。下部的锐角锥形设计有利于沉淀物快速沉降至窄口(26 mm)样品瓶中。

(2)沉淀罐容积为25 L,一次实际处理20 L水样,在保证一次处理尽量多水样的前提下使一般操作者容易搬动(设计有两个对称的扣手)。留有5 L顶空以通过滚动沉淀罐使水样产生剧烈振荡。

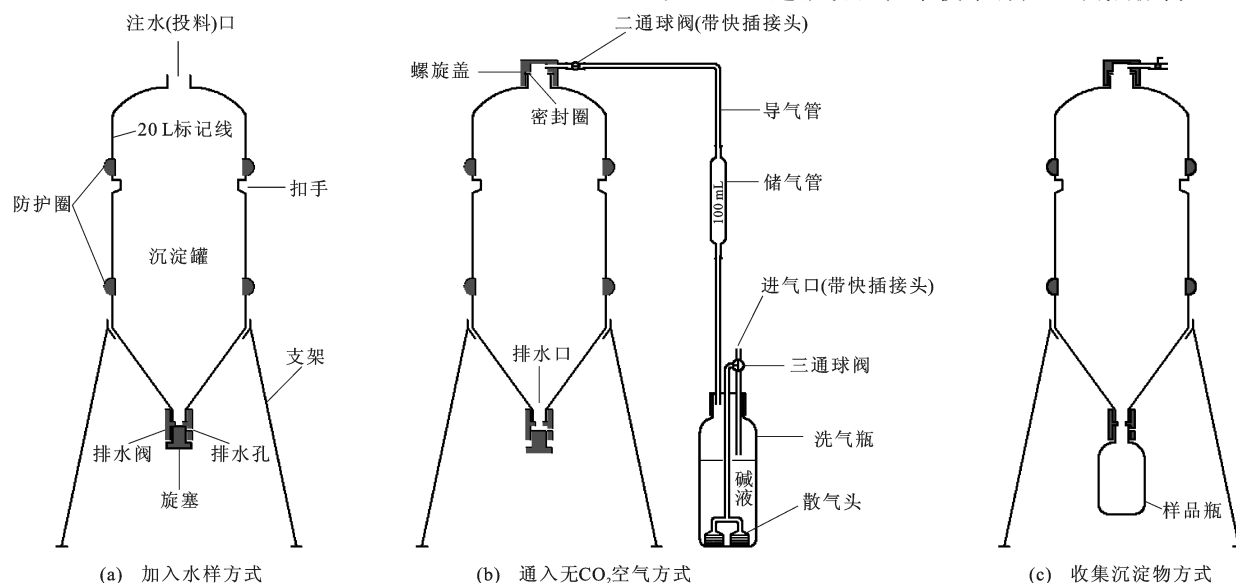


图2 设计的采样装置

Fig. 2 Designed Sampling Devices

(3)沉淀罐主体采用约 1 400 g 高密度聚乙烯以吹塑工艺制作,在保证透明度足以观察到水样液面和沉淀物沉降面的前提下最大限度地增加壁厚,以降低透气性和提高罐体强度。注水(投料)口顶面和排水口底面用铣床加工至平整光滑。

(4)沉淀罐外壁镶有两个注塑成形的丁腈橡胶圈,以避免沉淀罐在滚动时因与地面接触而损伤。

(5)注水口螺旋盖和安装于排水口的排水阀采用具有良好机械性能的尼龙制作,以使装有水样的沉淀罐能够直立于地面,便于操作。螺旋盖和排水阀的安装密封面衬有耐碱硫化氟橡胶圈,以保证采样装置的密闭性。

(6)排水阀侧面有一直径 8 mm 排水孔,可通过上下移动旋塞使其关闭或打开。取下旋塞后的排水阀可连接样品瓶。

(7)样品瓶容积为 1 L,可容纳从高矿化度水样中析出的全部沉淀(包括 BaSO_4 沉淀)。瓶型采用外凸弧形设计,用约 170 g 高密度聚乙烯以吹塑工艺制作,可保证连接至真空制样系统时不变形。瓶口顶面用铣床加工至平整光滑,以实现与沉淀罐或真空制样系统的密闭连接。通过专门设计的连接件将样品瓶连接到真空制样系统上(图 3)。瓶盖由高密度聚乙烯注塑成形,内衬硫化氟橡胶垫,保证样品保存期至少达 1 个月。

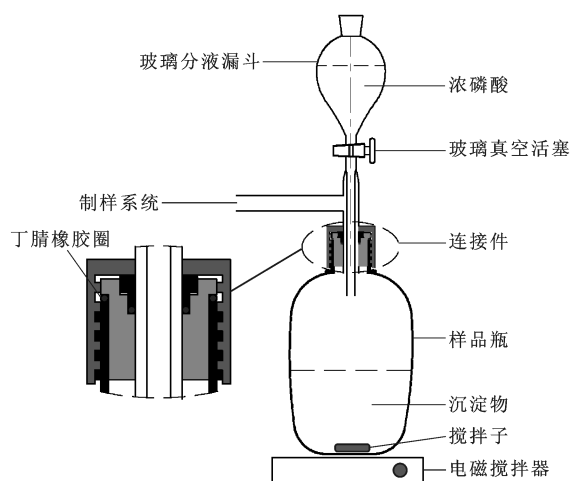


图 3 样品瓶与制样系统连接方式

Fig. 3 Connection Method Between Sample Bottle and Sample Preparation System

(8)进水口螺旋盖侧面装有一个带快插接头的二通球阀,通过导气管(内径为 5.5 mm 或 6.5 mm 的聚氨酯管)与碱液洗气瓶连接。洗气瓶与二通球阀间串联一个容积为 100 mL 的储气管。

(9)洗气瓶为一个 2 L 聚乙烯瓶(外径约为 100 mm,

高度大于 260 mm),装有 1.5 L 初始质量浓度为 $300 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液。深入至碱液面之下的进气管装有两个塑料散气头,各有至少 200 个直径为 0.5 mm 的散气孔。三通球阀用于洗气和非洗气两种进气方式的转换。

3.2 采样程序改进

通过试验和理论计算确定了新采样装置的操作条件,制定了新的采样程序。

(1)自采样并抽出约 3 倍井管体积的滞水后,连续测量水温、pH 值、电导率和溶解氧等参数,直至读数达到稳定(不再持续升高或降低)。

(2)根据已知的或现场测定的 HCO_3^- 含量(或 $\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^-$ 含量)估算获得 2.5 g 碳所需水样体积,以比计算值至少多出 25% 的量确定所需沉淀罐个数(或处理水样的次数)。

(3)根据已知的或现场测定的 HCO_3^- 含量(或 $\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^-$ 含量)和 SO_4^{2-} 含量确定氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)加入量(比理论计算值多 60 g)。将称取的氯化钡加入装有约 800 mL 原水的样品瓶中,注满原水后加盖摇动,使其完全溶解。

(4)按图 2(a)组装采样装置。用塑料导水管把水样从提水泵的排水管引至沉淀罐注水口,用水样清洗沉淀罐 3 次,然后将导水管出水口置于罐底并注入水样,直至产生至少 10 L 溢流,缓缓取出导水管,快速拧紧螺旋盖(其上的二通球阀为关闭状态)。

(5)将插接在洗气瓶进气口的导气管一端按图 2(b)所示转接至二通球阀,然后打开二通球阀。旋转三通球阀使洗气瓶进气口只与散气头连通。旋转排水阀旋塞使之下移至排水孔完全打开,至水面下降至 20 L 标记线时再将其拧紧。缓慢旋转三通球阀使洗气瓶进气口与碱液面顶空连通,释放残存负压。

(6)关闭二通球阀。从二通球阀上拔下导气管并转接至洗气瓶进气口。

(7)打开沉淀罐投料口螺旋盖,依表 2 给出的顺序和用量加入预先完成分装的试剂。每加入一种试剂后皆迅速拧紧螺旋盖,然后把沉淀罐平置于地面,以小振幅大频率往复滚动,使水样产生剧烈震荡,直至达到指定时间。

(8)将沉淀罐倒置于地面,拧下排水阀上的旋塞后迅速装上预先充满原水的样品瓶。按图 2(c)所示将沉淀罐置于支架上,观察沉淀物沉降过程。

(9)待沉淀物全部沉降于样品瓶后,在排水孔的背面用一只手握紧排水阀,用另一只戴一次性塑料

表 2 试剂加入量和震荡时间
Tab. 2 Reagent Dosage and Shaking Duration

试剂名称	加入量	震荡时间
FeSO ₄ · 7H ₂ O	2 g	≥1 min
饱和 NaOH 溶液	16 mL	≥0.5 min
BaCl ₂ 溶液		≥3 min
5 g · L ⁻¹ 聚丙烯酰胺溶液	15 mL	≥2 min

注:游离 CO₂ 含量高的水样应补加一定量饱和 NaOH 溶液;
BaCl₂ 溶液加入量见改进的采样程序步骤(3)。
手套的手取下样品瓶,迅速拧紧瓶盖(不可倾倒瓶中上层清水)。

(10)打开二通球阀,使沉淀罐中的清水快速排出。用原水冲洗沉淀罐内壁 3 次,或以盐酸溶液(1+10)进行更彻底的清洗。

3.3 采样程序制定依据

制定采样程序的部分依据已在第 3.1 节叙及,以下追述 3 条:

(1)向沉淀罐中充入无 CO₂ 空气而非某种高纯气,是为有效降低试剂加入步骤引入的大气 CO₂ 污染而采取的一项技术措施。高纯气缺失空气的主要组分并与空气存在密度差,打开投料口后发生的浓差扩散和气体对流将使更多的大气 CO₂ 进入沉淀罐。

(2)洗气瓶中的碱液柱(高度约为 190 mm)将导致充入沉淀罐中的无 CO₂ 空气残存一定的负压,在打开投料口之前应通过补充无 CO₂ 空气使其获得释放,否则在试剂加入的步骤会从投料口流入

约 95 mL 空气。在沉淀罐和洗气瓶之间串接一个容积约为 100 mL 的储气管,当旋转三通球阀经由洗气瓶顶空释放残存负压时,仅储气管和连接管路中的无 CO₂ 空气流入沉淀罐。

(3)采用 KOH 溶液而非 NaOH 溶液清洗空气中的 CO₂,是因为 KOH 溶液对 CO₂ 的吸收效率更高(瞬间完成的不可逆“飞速反应”)。综合考虑溶液对 CO₂ 的吸收速率及溶液黏度对气膜和液相传质速率的影响,以 300 g · L⁻¹ 作为初始质量浓度。试验表明,当 KOH 质量浓度为 100~300 g · L⁻¹ 时,在规定操作条件下大气 CO₂ 可被完全去除。按图 4 组装大气 CO₂ 清洗效果试验装置。在洗气瓶 1(与图 2 中的洗气瓶规格相同)中装入 100 g · L⁻¹ 或 300 g · L⁻¹ KOH 溶液 1.5 L,在洗气瓶 2 中装入 1 × 10⁻⁴ mol · L⁻¹ KOH 溶液(pH=10)1 L 并加入酚酞指示剂使溶液略显紫红色。用隔膜真空泵以大约 2 L · min⁻¹ 的流量抽气 4 h(流过约 480 L 空气),未发现洗气瓶 2 中的溶液颜色消退。计算表明,使 1 L 该溶液完全褪色需吸收大约 0.1 mmol CO₂,即流过的 480 L 空气中 CO₂ 残留量小于 0.1 mmol。若进一步换算为处理 1 罐水样(体积为 20 L)相当于引入的污染大气体积,其值小于 58 mL,远小于 8.2 L 的限值(见第 1.2 节)。采用 100 g · L⁻¹ 和 300 g · L⁻¹ KOH 溶液可得出相同结论,因此,若 KOH 溶液的初始浓度为 300 g · L⁻¹,连续采样时不需更换 KOH 溶液。

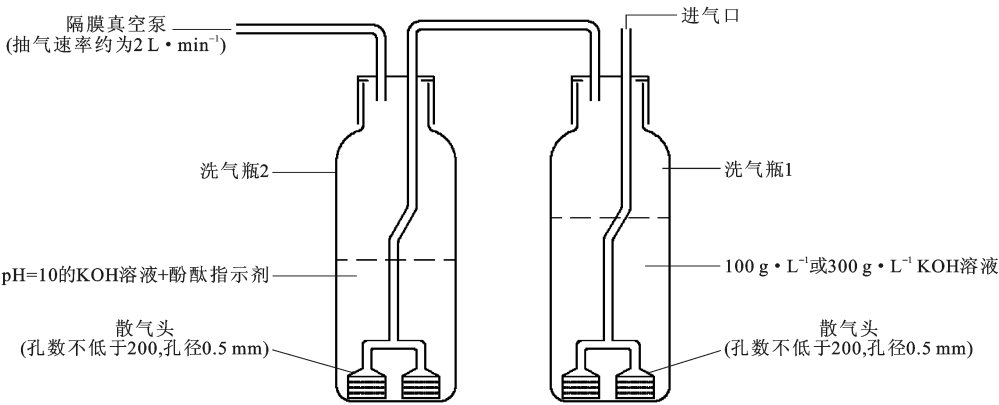


图 4 大气 CO₂ 清洗效果试验装置

Fig. 4 Test Device for Atmospheric CO₂ Removal Effect

4 大气 CO₂ 污染控制效果及对以往测年结果可靠性的评估

1984 年,采用国际原子能机构制定的¹⁴C 测年沉淀法采样程序,在河北省黄骅市冯家堡村民用供水井(38°19′38.7″N,117°45′05.4″E)采集水样,井深

560 m,测得¹⁴C 表观年龄为 21.4 × 10³ 年。2008 年 5 月在该民用供水井以新研发的采样程序平行采集了 9 个水样,测得的¹⁴C 表观年龄(表 3)皆超过测量方法(液体闪烁计数法)给出的测年上限。两种采样程序导致¹⁴C 测年结果产生巨大偏差。经调查,其间未对该井进行改造,亦未洗井,不应怀疑两次采集

表 3 黄骅市冯家堡民用供水井地下水 ^{14}C 测年结果
Tab. 3 ^{14}C Dating Results of Groundwater from a Water-supply Well in Fengjiabao of Huanghua City

样品编号	PMC 测定值/%	PMC 报出值/%	^{14}C 表观年龄测定值/年	^{14}C 表观年龄报出值/年
FJP01-08	0.260	<0.33	49.1×10^3	$>47 \times 10^3$
FJP02-08		<0.34		$>47 \times 10^3$
FJP03-08		<0.33		$>47 \times 10^3$
FJP04-08	0.094	<0.33	57.6×10^3	$>47 \times 10^3$
FJP05-08	0.056	<0.34	61.9×10^3	$>47 \times 10^3$
FJP06-08	0.210	<0.40	51.0×10^3	$>45 \times 10^3$
FJP07-08	0.300	<0.35	47.9×10^3	$>46 \times 10^3$
FJP10-08		<0.32		$>47 \times 10^3$
01FJP-08	0.150	<0.33	54.0×10^3	$>47 \times 10^3$

注:测量值大于测年上限时,以“>测年上限”报出测年结果;样品 FJP02-08、FJP03-08 和 FJP10-08 的 PMC 测定值为本底碳;采样时间为 2008 年 5 月。

的水样来自不同含水层。长期抽水引起的同层地下水汇集对 ^{14}C 年龄影响不应很大,支持该结论的证据是,2008 年 6 月从该井和西部相距约 30 km 的胡庄子村民用供水井($38^\circ 23' 12.9''\text{N}$, $117^\circ 24' 25.7''\text{E}$)采集水样,井深 500m,测得的 ^{14}C 表观年龄皆超过

测年上限(表 4)。若因过量开采使地下水流系统发生巨大变化,形成漏斗,可能产生的浅层地下水越流补给只能导致 ^{14}C 年龄变小。没有理由怀疑采样、样品保存和制样程序中会发生导致 ^{14}C 测年结果偏高的本底碳污染,即使发生,其对古老地下水 ^{14}C 表观年龄的影响也是微不足道的。计算结果表明,即使引入高达 20% 的本底碳污染,真实表观年龄为 20×10^3 年的样品也只增大至 21.7×10^3 年。两种采样程序对大气 CO_2 污染控制效果的不同应是测年结果产生巨大偏差的唯一合理解释。

表 3 中的 ^{14}C 测年结果是在相同测量条件下(同一测量批次,而且样品、本底和标准计数时间皆为 1 000 min)给出的,因各样品可提供计数测量的碳量不同而具有不同的测年上限。当提供计数测量的碳量为 2.5 g 时,评估的测年上限约为 50×10^3 年,这是目前各实验室所能达到的较高水平。9 个样品测年结果皆大于测年上限的事实足以说明新采样程序(及与之有效衔接的制样程序)控制大气 CO_2 污染的有效性。换言之,采用新研发的采样程序测量 ^{14}C 年龄接近测年上限的地下水时,由大气 CO_2 污染引入的偏差远小于 ^{14}C 表观年龄测定结果的扩展不确定度。

表 4 石家庄—渤海湾地区第四系地下水 ^{14}C 测年结果
Tab. 4 ^{14}C Dating Results of Quaternary Groundwater in Shijiazhuang-Bohai Gulf Area

样品编号	采样地点	地理坐标	井深/m	^{14}C 表观年龄/年
FJP07	黄骅市冯家堡	($38^\circ 19' 38.7''\text{N}$, $117^\circ 45' 05.4''\text{E}$)	560	$>50.00 \times 10^3$
HZZC08	黄骅市胡庄子村	($38^\circ 23' 12.9''\text{N}$, $117^\circ 24' 25.7''\text{E}$)	500	$>42.00 \times 10^3$
LTM09	沧州市李天木村	($38^\circ 20' 35.7''\text{N}$, $117^\circ 03' 11.6''\text{E}$)	470	$>41.00 \times 10^3$
BLZ	沧州市八里庄	($38^\circ 20' 38.4''\text{N}$, $116^\circ 50' 03.3''\text{E}$)	350	$>45.00 \times 10^3$
02XDZX	沧县小狄庄西	($38^\circ 16' 13.3''\text{N}$, $116^\circ 47' 18.2''\text{E}$)	200	$>43.00 \times 10^3$
05-CERZ	沧县崔尔庄	($38^\circ 17' 18.9''\text{N}$, $116^\circ 32' 45.6''\text{E}$)	280	40.00×10^3
ZTGC12	河间市张天官村	($38^\circ 24' 49.9''\text{N}$, $116^\circ 12' 28.6''\text{E}$)	320	32.00×10^3
CZ16	武强县常庄养鸡场	($38^\circ 03' 18.8''\text{N}$, $115^\circ 57' 28.2''\text{E}$)	350	35.00×10^3
07-DZ	深州市董庄	($37^\circ 54' 30.4''\text{N}$, $115^\circ 41' 22.3''\text{E}$)	400	36.00×10^3
08-TW1	中国地质科学院水文地质环境地质研究所衡水试验场	($37^\circ 54' 23.7''\text{N}$, $115^\circ 40' 47.8''\text{E}$)	560	36.00×10^3
XXW17	辛集市西小王村	($37^\circ 48' 11.5''\text{N}$, $115^\circ 12' 17.3''\text{E}$)	320	28.00×10^3
XAZQ02	藁城市兴安镇兴安村	($38^\circ 01' 58.6''\text{N}$, $114^\circ 54' 59.2''\text{E}$)	110	3.80×10^3
XAZ01	藁城市兴安镇新兴小区	($38^\circ 02' 03.9''\text{N}$, $114^\circ 54' 29.4''\text{E}$)	350	12.00×10^3
GXC03	藁城市岗上镇故献村	($38^\circ 02' 07.0''\text{N}$, $114^\circ 44' 41.6''\text{E}$)	200	3.30×10^3
NYZ04	石家庄市南村镇南杨庄小学	($38^\circ 03' 41.1''\text{N}$, $114^\circ 39' 08.9''\text{E}$)	80	2.50×10^3
DTC06	鹿泉市杜童村	($38^\circ 08' 41.0''\text{N}$, $114^\circ 24' 33.4''\text{E}$)	40	0.80×10^3
MSC05	鹿泉市马山村	($38^\circ 12' 42.0''\text{N}$, $114^\circ 16' 56.0''\text{E}$)	28	0.95×10^3

注:测量值大于测年上限时,以“>测年上限”报出测年结果;采样时间为 2008 年 6 月。

为进一步评估以往¹⁴C 测年结果的可靠性,于 2008 年 5 月至 7 月间在河北省沧州、衡水和石家庄地区选择 17 个井孔(井深 28~560 m),以新采样程序采集¹⁴C 测年样品,获得的石家庄—渤海湾地区第四系地下水¹⁴C 表观年龄(表 4)从西向东呈增大趋势,但普遍高于刘存富等早期在同一区域取得的测年结果^[14,17-20],其中沧州市区以东第四系第三含水层组地下水¹⁴C 表观年龄超过了¹⁴C 测年上限。表 5 给出的沧州地区早期取得的 18 个典型地下水¹⁴C 测年结果与表 4 给出的¹⁴C 测年结果进行比较,所呈现的负偏差应归结于采样程序(或许还包括制样程序)引入的大气 CO₂ 污染。

表 5 河北平原部分(沧州地区)地下水¹⁴C 测年结果

Tab. 5 ¹⁴C Dating Results of Groundwater from Part of Hebei Plain (Cangzhou Area)

样品编号	采样地点	取样段 (含水组)	PMC 值/ %	¹⁴ C 表观 年龄/年
NC-38	沧州七队	约 350 m(Ⅲ)	6.40	22.7×10 ³
七队 2 号井	沧州市	150~250 m(Ⅲ)	10.60	18.6×10 ³
沧 28-4	谢官厅	284~375 m(Ⅲ)	7.91	21.0×10 ³
沧农 3	沧州市	241.5~456.0 m(Ⅳ)	14.70	15.8×10 ³
641-5	沧州市	835~942 m(Ⅴ)	6.43	22.7×10 ³
河 15-32	河间市	314~394 m(Ⅲ)	8.02	20.9×10 ³
03017		约 500 m	14.80	15.8×10 ³
03015		约 260 m(Ⅲ)	12.60	17.1×10 ³
04015		约 350 m(Ⅳ)	6.50	22.6×10 ³
7	沧州市区以东	约 360 m	7.25	21.5×10 ³
6	沧州市区以东	约 350 m	10.30	18.6×10 ³
5	沧州市区以东	约 378 m	11.10	18.0×10 ³
4	沧州市区以东	约 380 m	18.50	13.8×10 ³
3	沧州市区以东	约 412 m	10.30	18.6×10 ³
2	沧州市区以东	约 437 m	14.10	16.1×10 ³
1	沧州市区以东	约 500 m	2.44	30.7×10 ³
227(热水)	任丘市	(Ⅴ)	11.49	17.9×10 ³
228(热水)	河间市张天官村	(Ⅴ)	9.33	19.6×10 ³

注:取样段中Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ为含水层组编号。

另外,用新采样程序采集了两个地下热水样品(河北省任丘市政府招待处和河间市张天官村地热井),测得的¹⁴C 表观年龄皆大于 50×10³ 年,而早期测得的¹⁴C 表观年龄分别为 17.9×10³ 年和 19.6×10³ 年(表 5),分别比测年上限低 32.1×10³ 年和 30.4×10³ 年。这一结果不仅印证了新采样程序对大气 CO₂ 污染的控制效果,而且提示原有采样程序对高矿化度和(或)低溶解无机碳的地下水会产生更

严重的大气 CO₂ 污染。显然,高矿化度水样因密度较大(因而浮力较大)而使沉淀物沉降速度变慢,溶解无机碳含量低则要求处理更多的水样。采用非密闭性采样装置,任何延长采样时间的影响因素都将加重大气 CO₂ 污染,这应是河北平原同一区域矿化度较高的深层地下水及同一含水层组近海岸高矿化度地下水测得的¹⁴C 年龄往往更年轻的合理解释,而不应成为得出其他研究结论的证据。

5 结 语

(1)国际原子能机构推荐的地下水¹⁴C 测年沉淀法采样程序未能有效控制大气 CO₂ 污染,使古老地下水¹⁴C 测年结果产生较大的负偏差,有必要对早期取得的¹⁴C 测年结果及研究结论是否可靠重新进行评估。

(2)新研发的地下水¹⁴C 测年沉淀法采样装置制作成本低,操作简捷,与之配套的采样程序易于理解掌握。相对当前技术能力所能达到的¹⁴C 测年上限,该采样装置和采样程序可使大气 CO₂ 污染得到充分控制,适于推广普及。

(3)河北平原沧州市区以东第四系第三含水层组地下水¹⁴C 表观年龄超过了¹⁴C 测年上限,¹⁴C 测年方法不再适用,有必要探索进一步提高¹⁴C 测年方法测年上限的技术途径,开发具有更高测年上限或更宽测年范围的其他测年方法。

(4)无论采用放射性测量法还是加速器质谱法,制约¹⁴C 测年上限提高的技术瓶颈皆是对偏差来源的控制,尤其是对大气 CO₂ 污染的控制水平。加速器质谱法的优势在于实现了小样品量测年和更高的测量效率。放射性测量法因样品量千倍于加速器质谱法,更易实现对大气 CO₂ 污染的有效控制,使古老地下水¹⁴C 测年结果更具可靠性。对于样品量不受限制的地下水¹⁴C 测年,放射性测量法在设备投资、测量成本、测年精度、测年范围等诸多方面具有优势。两种方法具有互补性,而非取代关系。

(5)以沉淀法采集地下水¹⁴C 测年样品,主要不足在于碱性样品不能实现长期保存。另外,采样操作的劳动强度和采样装置的便携性亦有待改善。研发以正压 CO₂ 形式保存样品的便携式采样装置,对大气 CO₂ 污染的控制将更加有效,预期样品保存期将达到若干年,届时放射性测量法的优势将更加突出。通过进一步控制制样系统的记忆效应,有可能使测年上限超过 60×10³ 年,乃至达到 75×10³ 年,从而可与⁸¹Kr 法或³⁶Cl 法(预期测年范围为(5~

100)×10⁴ 年)、³⁹Ar 法或³²Si 法(预期测年范围为 50~1 000 年)及其他年轻地下水测年方法共同构建完整的地下水测年体系。

参考文献:

References:

- [1] MÜNNICH K O. Heidelberg Natural Radiocarbon Measurements I[J]. Science, 1957, 126: 194-199.
- [2] TAMERS M A. Carbon-14 Dating with the Liquid Scintillation Counter: Total Synthesis of Benzene Solvent[J]. Science, 1960, 132: 668-669.
- [3] VOGEL J C. Carbon-14 Dating of Groundwater[C]// IAEA. Isotope Hydrology 1970. Vienna: IAEA, 1970: 239-255.
- [4] SMITH D B, DOWNING R A, MONKHOUSE R A, et al. The Age of Groundwater in the Chalk of the London Basin[J]. Water Resources Research, 1976, 12(3): 392-404.
- [5] SONNTAG C, THORWEIHE U, RUDOLPH J, et al. Paleoclimatic Evidence in Apparent ¹⁴C Ages of Saharian Groundwaters[J]. Radiocarbon, 1980, 22(3): 871-878.
- [6] BUCKAU G, ARTINGER R, GEYER S, et al. ¹⁴C Dating of Gorleben Groundwater[J]. Applied Geochemistry, 2000, 15(5): 583-597.
- [7] CHEN Z Y, QI J X, XU J M, 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.
- [8] KREUZER A M, ROHDEN C N, 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.
- [9] YANG Q, XIAO H L, ZHAO L J, et al. Hydrological and Isotopic Characterization of River Water, Groundwater, and Groundwater Recharge in the Heihe River Basin, Northwestern China[J]. Hydrological Processes, 2011, 25(8): 1271-1283.
- [10] 胡 玥, 刘传琨, 卢粤晗, 等. 环境同位素在黑河流域水循环研究中的应用[J]. 地球科学进展, 2014, 29(10): 1158-1166.
HU Yue, LIU Chuan-kun, LU Yue-han, et al. Application of Environmental Isotopes in Understanding Hydrological Processes of the Heihe River Basin[J]. Advances in Earth Science, 2014, 29(10): 1158-1166.
- [11] ALAMGIR H, COOPER S, LEVIN J. Identification and Characterization of Data Sources for Logger Injuries and Fatalities[J]. Journal of Agromedicine, 2014, 19(2): 201-202.
- [12] 李大通, 张之淦. 核技术在水文地质中的应用指南[M]. 北京: 地质出版社, 1990.
LI Da-tong, ZHANG Zhi-gan. Guide for the Application of Nuclear Technology in Hydrogeology[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1990.
- [13] 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[J]. 水文地质工程地质, 1987(4): 1-6.
ZHANG Zhi-gan, ZHANG Hong-ping, SUN Ji-chao, 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.
- [14] 刘存富. 地下水¹⁴C 年龄校正方法: 以河北平原为例[J]. 水文地质工程地质, 1990(5): 4-8.
LIU Cun-fu. Correction Methods of ¹⁴C Ages of Groundwater: With the Hebei Plain as Example[J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 1990(5): 4-8.
- [15] 张宗祜, 施德鸿, 任福弘, 等. 论华北平原第四系地下水系统之演化[J]. 中国科学: D 辑, 地球科学, 1997, 27(2): 168-173.
ZHANG Zong-hu, SHI De-hong, REN Fu-hong, et al. Evolution of Quaternary Groundwater System in North China Plain[J]. Science in China: Series D, Earth Sciences, 1997, 27(2): 168-173.
- [16] 陈宗宇, 张光辉, 聂振龙, 等. 中国北方第四系地下水同位素分层及其指示意义[J]. 地球科学, 2002, 27(1): 97-104.
CHEN Zong-yu, ZHANG Guang-hui, NIE Zhen-long, et al. Groundwater Isotopic Stratification and Its Implications in Northern China[J]. Earth Science, 2002, 27(1): 97-104.
- [17] 万军伟, 刘存富, 晁念英, 等. 同位素水文学理论与实践[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 2003.
WAN Jun-wei, LIU Cun-fu, CHAO Nian-ying, et al. Theory and Practice of Isotope Hydrology[M]. Wuhan: China University of Geoscience Press, 2003.
- [18] 武金博, 周爱国, 蔡鹤生, 等. 河北平原地下水¹⁴C 年龄新认识[J]. 水文地质工程地质, 2007(5): 43-45, 62.
WU Jin-bo, ZHOU Ai-guo, CAI He-sheng, et al. New Understanding of ¹⁴C Age of Groundwater in the Hebei Plain[J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 2007(5): 43-45, 62.
- [19] 郭 娇, 石建省, 王 伟. 华北平原地下水年龄校正[J]. 地球学报, 2007, 28(4): 396-404.
GUO Jiao, SHI Jian-sheng, WANG Wei. Age Correction of the Groundwater in North China Plain[J]. Acta

- Geoscientica Sinica, 2007, 28(4): 396-404.
- [20] 毛绪美, 梁 杏, 王凤林, 等. 华北平原深层地下水 ^{14}C 年龄的 TDIC 校正与对比[J]. 地学前缘, 2010, 17(6): 102-110.
MAO Xu-mei, LIANG Xing, WANG Feng-lin, et al. Calibrating Deep Groundwater ^{14}C Ages of North China Plain with TDIC and a Comparative Study[J]. Earth Science Frontiers, 2010, 17(6): 102-110.
- [21] 卫 文, 陈宗宇, 赵红梅, 等. 河北平原第四系承压水 ^4He 和 ^{14}C 年龄对比[J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2011, 41(4): 1144-1150.
WEI Wen, CHEN Zong-yu, ZHAO Hong-mei, et al. Comparison of ^4He and ^{14}C Dating of Groundwater from Quaternary Confined Aquifers in Hebei Plain [J]. Journal of Jilin University: Earth Science Edition, 2011, 41(4): 1144-1150.
- [22] 邢国章, 王立发, 袁春鸿, 等. 北京市平原区地下水循环特征的同位素研究[J]. 城市地质, 2013, 8(1): 23-27.
XING Guo-zhang, WANG Li-fa, YUAN Chun-hong, et al. Isotopic Study on the Groundwater Circulation Features of the Area of Beijing[J]. Urban Geology, 2013, 8(1): 23-27.
- [23] 阮云峰, 赵良菊, 肖洪浪, 等. 黑河流域地下水同位素年龄及可更新能力研究[J]. 冰川冻土, 2015, 37(3): 767-782.
RUAN Yun-feng, ZHAO Liang-ju, XIAO Hong-lang, et al. The Groundwater in the Heihe River Basin: Isotope Age and Renewability[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2015, 37(3): 767-782.
- [24] 刘存富. 地下水 ^{14}C 年龄测定方法[J]. 水文地质工程地质, 1984(2): 55-58.
LIU Cun-fu. Method of Determining ^{14}C Age of Groundwater [J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 1984(2): 55-58.
- [25] 陈以健. 地下水放射性碳年龄测定[J]. 水文地质工程地质, 1982(4): 40-45.
CHEN Yi-jian. Radiocarbon Dating of Groundwater [J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 1982(4): 40-45.
- [26] MULLER R A. Radiocarbon Dating with a Cyclotron [J]. Science, 1977, 196: 489-494.
- [27] 仇士华. 碳十四断代的加速器质谱计数方法[J]. 考古, 1987(6): 562-567.
QIU Shi-hua. Carbon-14 Dating by Accelerator Mass Spectrometry[J]. Archaeology, 1987(6): 562-567.
- [28] LIBBY W F. Atmospheric Helium-three and Radiocarbon from Cosmic Radiation[J]. Physical Review, 1946, 69(11/12): 671-672.

欢迎访问《地球科学与环境学报》编辑部唯一官方网站
(<http://jese.chd.edu.cn/>)

亲爱的作者朋友:

近期,《地球科学与环境学报》编辑部陆续接到一些作者的反馈,有不法公司和个人冒用《地球科学与环境学报》编辑部的名义,在网站上传虚假的投稿须知、投稿咨询类文档,提供虚假的投稿邮箱骗取作者投稿,并进一步向作者骗取发表费。

鉴于此,编辑部提醒作者朋友注意:《地球科学与环境学报》编辑部唯一官方网站为 <http://jese.chd.edu.cn/>,且编辑部汇款账户为公户,户名为:长安大学杂志社,任何以私人名义开设的汇款账户都不是编辑部官方账户。

请广大作者在投稿时辨明真伪,切勿向任何个人户头的账号汇款,谨防上当受骗。

《地球科学与环境学报》编辑部