

国家自然科学基金资助

“211工程”重点学科建设——地下水资源与地质环境保护学科群资助

同位素水文学理论与实践

万军伟 刘存富 晁念英 王佩仪等编著



中国地质大学出版社

国家自然科学基金资助

“211 工程”重点学科建设——地下水资源与地质环境保护学科群资助

同位素水文学理论与实践

万军伟 刘存富
晁念英 王佩仪
等编著

中国地质大学出版社

内 容 摘 要

本书论述 20 世纪 90 年代以来最新发展的同位素水文学基本理论、测试技术和应用领域,特别是用加速器质谱计(AMS)测试地下水 ^{14}C 、 ^{36}Cl 、 ^{129}I 年龄的技术和用惰性气体质谱计测试 ^3H — ^3He 年龄、 ^4He 年龄和测定古温度的技术;还论述了用激光共振电离质谱计(RIMS)测定 ^{81}Kr 的技术和用带电子捕获检测器(ECD)的气相色谱仪测定地下水 CFC 和 SF_6 年龄的技术。每种测试技术都详细地介绍了应用实例。此外,还论述了稳定同位素 ^{37}Cl 和 ^{15}N 的分馏机理和应用。本书内容丰富、概念明确、技术先进、理论严谨,具有前瞻性,可供同位素地质学、环境地质学、环境生态学、水文学、水文地质学、同位素地球化学等专业的工作者和大专院校有关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

同位素水文学理论与实践/万军伟,刘存富,晁念英,王佩仪等编著. —武汉:中国地质大学出版社,2003.10

ISBN 7-5625-1801-7

I. 同…

II. ①万…②刘…③晁…④王…

III. 同位素水文学-理论-应用

IV. P64

同位素水文学理论与实践

万军伟 刘存富 等编著
晁念英 王佩仪

责任编辑:贾晓青

技术编辑:阮一飞

责任校对:张咏梅

出版发行:中国地质大学出版社(武汉市洪山区鲁磨路 388 号)

邮编:430074

电话:(027)87483101

传真:87481537

E-mail: cbo @ cug. edu. cn

经 销:全国新华书店

开本:787 mm×1092 mm 1/16

字数:700 千字 印张:27.625

版次:2003 年 10 月第 1 版

印次:2003 年 10 月第 1 次印刷

印刷:中国地质大学出版社印刷厂

印数:500 册

ISBN 7-5625-1801-7/G·601

定价:48.00 元

如有印装质量问题请与印刷厂联系调换

《同位素水文学理论与实践》编写成员：

万军伟	刘存富	晁念英	王佩仪
陈刚	周爱国	周炼	毛绪美
罗泽娇	张俊刚	杨琰	王静
王恒纯	蔡鹤生	韩庆之	朱敬毅

前言

同位素水文学是 20 世纪 60 年代发展起来的一门边缘学科。现代经济、技术突飞猛进的发展造成水资源开发规模和水污染的程度空前扩大。随着全球性对环境、人口、资源三大问题的高度关注,水文学正面临着广阔的发展前景。同位素水文学是现代水文学的一个重要组成部分,同位素技术已成为解决许多水循环难题的精确手段,它深化了水文科学工作者对天然水的认识层次,使人们从水的分子结构层次(物理学方法)和原子结构层次(化学方法)深入到原子核结构层次(同位素方法),从而把不同气候期、不同纬度带和不同高程补给的水区别开来,并且能够定量评价地下水、地表水的运动速度和混合作用,测定地下水的年龄,研究地下水与地表水的补排关系,确定水文地质参数,探讨地下水污染的敏感性,研究古气候变化,预报地震、滑坡、矿井涌水等地质灾害,它能使我们在全球水文循环的宏观上和水质点运动的微观上对天然水系统进行深入的研究,同位素技术的不断发展是推动现代水文学发展的重要动力之一。

20 世纪 80 年代以来,同位素水文学在我国得到了长足的发展。80 年代初(1983 年)张人权教授等编译的《同位素方法在水文地质中的应用》将国外的同位素技术较全面地进行了介绍。张之淦研究员的《同位素水文地质概论》(1984,内部资料)和刘存富教授的《环境同位素水文地质学基础》(1984,内部选修课教材)较系统地介绍了同位素水文地质的理论和方法。随着质谱计和液闪仪的大量引进和应用,在国内开展了 ^{18}O 、 D 、 ^3H 、 ^{14}C 、 ^{13}C 、 ^{34}S 等同位素多方面的研究,其中有代表的著作是王恒纯教授主编的《同位素水文地质概论》(1991,地质出版社)和王东升、徐乃安研究员主编的《中国同位素水文地质学之进展》(1993,天津大学出版社),它们标志着我国同位素水文学研究进入一个新阶段。

20 世纪 90 年代以来,在国家自然科学基金委员会的支持下,我国同位素水文学向更高的层次发展,缩小了与国际同位素水文学发展的差距,北京大学开展了 ^{14}C —AMS 的研究(陈铁梅、原思训等),中国原子能科学研究院开展了 ^{36}Cl —AMS 的研究(蒋崧生、姜山、刘存富、黄麒等)。后来广州地球化学研究所又开展 ^{10}Be —AMS 的研究(沈承德等)。在国家自然科学基金的资助下,肖应凯、刘卫国等(1994)和赵志琦(2003)先后进行了 ^{37}Cl 、 ^{11}B 、 ^7Li 同位素的研究工作。赵继昌(1999)、王增银(2003)和马英军(2003)开展了 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的研究;刘存富等(1992)进行了 ^{37}Cl 研究,王佩仪等(1995)进行了 ^{32}Si 的研究;邵益生和焦鹏程等(1992)开展了 ^{15}N 研究;蔡鹤生等(2001)进行了 NO_3^- 中 ^{18}O 同位素的研究;万军伟等(2002)用 ^{36}Cl 研究了灰岩的侵蚀速率;韩庆之和刘存富等(2003)进行 ^3H — ^3He 法研究;蔡鹤生、刘存富等(2003)进行了 ^4He 年龄研究;周爱国等(2003 年)进行了 SF_6 年龄研究;秦大军和庞忠和等(1999)进行了 CFC 年龄研

究。这些研究成果,大大推动了我国同位素水文学的发展。

《同位素水文学理论与实践》是在我们课题组承担的 8 项国家自然科学基金和 1 项原地矿部及 1 项地调局资助的项目基础上编写的。为了使这个成果更具有完整性和前缘性,将 CFC_s、⁸¹Kr、⁸⁵Kr、惰性气体温度计也编入其中。具体写作分工如下:前言由刘存富执笔,第一章由刘存富、周炼、王佩仪编写;第二章由万军伟、晁念英、王佩仪编写;第三章由刘存富、王佩仪、周炼编写;第四章由刘存富、王佩仪、王恒纯编写;第五章由王佩仪、万军伟、晁念英编写;第六章由韩庆之、刘存富、罗泽娇、张俊刚编写;第七章由刘存富、毛绪美、晁念英编写;第八章由周爱国、刘存富、蔡鹤生、毛绪美、张俊刚编写;第九章由晁念英、刘存富、朱敬毅、王静编写;第十章由万军伟、刘存富、晁念英编写;第十一章由万军伟、刘存富、晁念英编写;第十二章由蔡鹤生、刘存富、周爱国编写;第十三章由刘存富、陈刚、晁念英编写;第十四章由刘存富、王佩仪、王静编写;第十五章由蔡鹤生、周爱国、刘存富、杨琰编写。各章节完成后,由万军伟、晁念英和刘存富统稿。

我们感谢国家自然科学基金委员会对我们的大力支持和资助。

由于我们的能力有限,书中的错误在所难免,我们期待读者的批评指正。

《同位素水文学理论与实践》编写组

2003 年 8 月

目 录

第一章 地下水 ³⁶ Cl 年龄	(1)
第一节 概 述	(1)
第二节 ³⁶ Cl 的起源及其分布特征	(3)
第三节 样品采集和样品制备	(6)
第四节 加速器质谱计测试技术	(9)
第五节 河北沧州地区地下水 ³⁶ Cl 年龄初步研究	(11)
参考文献	(22)
第二章 碳酸盐岩侵蚀速率研究	(28)
第一节 概 述	(28)
第二节 碳酸盐岩中 ³⁶ Cl 的起源	(29)
第三节 采样方法和 ³⁶ Cl 测试技术	(32)
第四节 碳酸盐岩侵蚀速率的计算方法	(33)
第五节 实 例	(35)
参考文献	(35)
第三章 地下水和石油 ¹²⁹ I 年龄	(37)
第一节 概 述	(37)
第二节 ¹²⁹ I 的起源	(37)
第三节 样品采集和样品制备	(39)
第四节 加速器质谱计测定	(41)
第五节 应用实例	(42)
参考文献	(46)
第四章 地下水 ¹⁴ C 年龄	(50)
第一节 概 述	(50)
第二节 ¹⁴ C 年龄测定原理和应用条件	(56)
第三节 地下水 ¹⁴ C 年龄衰变计数测定方法	(57)
第四节 地下水 ¹⁴ C 年龄原子计数测定方法	(62)
第五节 现代碳标准	(69)
第六节 地下水 ¹⁴ C 年龄校正	(70)
第七节 应用实例	(77)
参考文献	(83)
第五章 地下水 ³² Si 年龄	(85)
第一节 概 述	(85)
第二节 地下水 ³² Si 年龄衰变计数测定方法	(88)

第三节	地下水 ^{32}Si 年龄加速器质谱计测定方法	(92)
第四节	地下水 ^{32}Si 年龄计算	(96)
参考文献		(97)
第六章	地下水 ^3H — ^3He 年龄	(98)
第一节	概 述	(98)
第二节	^3H — ^3He 年龄原理	(101)
第三节	^3H — ^3He 法实验技术	(104)
第四节	质谱分析	(110)
第五节	应用研究	(112)
参考文献		(122)
第七章	年轻地下水 CFC_s 年龄	(125)
第一节	概 述	(125)
第二节	CFC_s 测试技术	(126)
第三节	CFC 模型补给年龄	(131)
第四节	应用实例	(140)
参考文献		(155)
第八章	年轻地下水 SF_6 年龄	(161)
第一节	概 述	(161)
第二节	SF_6 的起源	(164)
第三节	大气圈中 SF_6 的天然本底浓度	(167)
第四节	SF_6 测试技术	(169)
第五节	天然水中 SF_6 的浓度	(175)
第六节	用 SF_6 测定地下水年龄	(180)
第七节	应用实例	(183)
参考文献		(191)
第九章	地下水氡年龄	(195)
第一节	概 述	(195)
第二节	天然水中氡测定方法	(203)
第三节	同位素数学模型	(212)
第四节	地下水氡年龄计算实例	(226)
参考文献		(239)
第十章	地下水 ^{85}Kr 年龄	(240)
第一节	概 述	(240)
第二节	^{85}Kr 的测试技术	(241)
第三节	应用研究	(257)
参考文献		(267)
第十一章	地下水 ^{81}Kr 年龄	(271)
第一节	概 述	(271)
第二节	RIMS的基本原理	(273)
第三节	样品处理	(273)

第四节	用 RIMS 测定 ⁸¹ Kr	(274)
第五节	应用研究——加拿大、Alberta 南部、Milk 河含水层中的 ⁸¹ Kr 和 ⁸⁵ Kr	(277)
	参考文献	(277)
第十二章	地下水 ⁴ He 年龄	(285)
第一节	概 述	(285)
第二节	地下水中 He 的组成及其来源	(287)
第三节	单独 He 成分的分离	(288)
第四节	数学模型	(293)
第五节	应用研究——简单含水系统中 ⁴ He 年龄与 ¹⁴ C 年龄的对比	(302)
	参考文献	(327)
第十三章	地下水惰性气体温度计	(331)
第一节	概 述	(331)
第二节	地下水惰性气体温度计原理	(331)
第三节	实验方法和数值方法	(337)
第四节	试验研究	(339)
第五节	应用研究	(343)
	参考文献	(355)
第十四章	稳定氯同位素	(361)
第一节	概 述	(361)
第二节	稳定氯同位素测试技术	(362)
第三节	自然界稳定氯同位素的变化	(367)
第四节	稳定氯同位素分馏机理	(371)
第五节	稳定氯同位素在水文地质中的应用	(374)
	参考文献	(389)
第十五章	地下水中 NO ₃ ⁻ 的 ¹⁵ N 和 ¹⁸ O 同位素研究	(390)
第一节	概 述	(390)
第二节	地下水中 NO ₃ ⁻ 的 ¹⁵ N 和 ¹⁸ O 同位素测试技术	(392)
第三节	氮同位素分馏机理	(400)
第四节	应用研究	(407)
第五节	结 论	(426)
	参考文献	(428)

第一章 地下水³⁶Cl 年龄

第一节 概 述

一、自然界中氯同位素特征

氯元素有 2 个稳定同位素,即³⁵Cl、³⁷Cl,19 个放射性同位素,其中³⁶Cl 半衰期较长,为 $(3.01 \pm 0.04) \times 10^5 \text{a}$,衰变常数 $\lambda_{36} = 7.3 \times 10^{-14} \text{s}^{-1}$,衰变时发射 β^- 射线,辐射能量为 0.716MeV。

氯元素在地壳中占 0.017%,具有较强的迁移性能,不易形成难溶矿物,不为胶体所吸附(热带潮湿地区的红壤除外),也不能被生物积累。在自然环境中以阴离子 Cl^- 形式存在,形成多种化合物,如 NaCl 等,其镁、钙盐的溶解度都很大。因此,氯离子具有良好的守恒性和较简单的地球化学性质,在水文地质研究中,是一种非常理想的天然示踪剂。

氯离子是地下水中分布最广的离子,几乎存在于所有的地下水中,其含量的变化范围由每升水中数毫克至百克以上。氯离子的主要来源包括盐岩的沉积层、钾盐矿床、被氯化钠盐化的岩层以及风化的岩浆岩。在岩浆岩中氯存在于某些矿物(如氯磷灰石、方钠石)和氯化物的液态包裹体中,或以分散状态作为阴离子进入硅酸盐结晶格架中。此外,氯在火山喷溢时亦被带到地表。有机来源包括工农业废水、动物及人类排泄物等,含氯的大气降水也是氯离子来源之一。

³⁶Cl 的测试结果可用两种方式表示:

(1) 浓度表示法:每升样品中³⁶Cl 的原子数,即³⁶Cl atom/L;

(2) 原子比值表示法:³⁶Cl 原子数与样品中总氯的比值,即 $\frac{{}^{36}\text{Cl}}{\text{Cl}} \times 10^{-15}$ 。

二、国外³⁶Cl 研究进展

³⁶Cl 半衰期为 $3.01 \times 10^5 \text{a}$,可以用于第四纪研究中几十万年这段时期的测年,测定上限可达 $2.5 \times 10^6 \text{a}$,正好填补¹⁴C 测年上限 $5 \times 10^4 \text{a}$ 以后这段空白。因此,在第四纪更新世年代学研究中有着重要的应用前景。此外,还可以利用³⁶Cl 研究地下水运动模式,蒸发浓缩和淋滤作用机制,追溯地下水中氯来源等。因此,³⁶Cl 很早就引起人们的重视。但由于³⁶Cl 的天然丰度很小,放射性比度低,因而使得方法的推广受到影响。20 世纪 50 年代,Davis 和 Schaeffer(1955)就尝试用荧光计数法测定³⁶Cl,灵敏度很低,³⁶Cl/Cl 比值仅达到 1×10^{-12} ,而一般天然样品中³⁶Cl/Cl 比值为 $1.36 \times 10^{-16} \sim 1.36 \times 10^{-10}$,实际上多数样品³⁶Cl/Cl 接近它的下限。因此,为了提高测试精度,往往需要加大取样量,雨水样需要 4 000~5 000L,地下水样需要 2 500~3 000L。需要如此多的样品,使测试方法显得繁琐。20 世纪 60 年代,Bagge 和 Willkom(1966)使用液体闪烁计数法,灵敏度有所提高,液体闪烁计数法计数样品有两种形式,一是盐酸(2MHCl),二是 SiCl_4 ,其测定方法和¹⁴C 合成苯计数法相似。

1978 年,美国 Rochester 大学核结构实验室的 H. E. Gove, D. Elmore 和 K. H. Purser 等

利用串列式加速器质谱计(MP—Tandem)测定毫克数量级样品的 ^{36}Cl 获得成功,为 ^{36}Cl 应用开创了新时代。加速器质谱计(AMS)法是一种直接记录原子的方法,并采用负离子源,消除了普通质谱测定过程中,存在的大量质量相同的分子和同量异位素的干扰,大大提高了 ^{36}Cl 的测定灵敏度,达到 1×10^{-15} ,比液体闪烁计数法高出两个数量级。截至1990年,全世界已有9个国家能测定 ^{36}Cl ,它们是美国、英国、加拿大、澳大利亚、德国、以色列、意大利、瑞士和中国。美国和澳大利亚测定 ^{36}Cl 加速器端电压分别为11.5MeV和12MeV。

AMS技术的建立是同位素地质年代学研究进程中的一次突破和革命,并使得 ^{36}Cl 在20多个研究领域得到广泛应用。

Phillips等(1983)对美国加州Searles干盐湖岩心KM-3中 ^{36}Cl 进行了测定,其 ^{36}Cl 年龄与用其他方法 ^{14}C 、 ^{230}Th 和古地磁法确定的年龄基本一致。

Bentley等(1986)对澳大利亚大自流盆地“J”含水层的 ^{36}Cl 年龄进行了测定,并与根据水动力学模拟计算出的年龄对比,结果很理想,证明了 ^{36}Cl 测定地下水年龄原理的正确性。

Phillips等(1986)用 ^{36}Cl 法对加拿大Milk河含水层地下水年龄进行了研究。Milk河含水层比澳大利亚大自流盆地的地球化学条件复杂得多,但通过建立计算模式,得到满意的结果。同时,Phillips指出,水动力模型必须依赖假定的高度变化的参数如水力梯度、传导系数,而 ^{36}Cl 年龄是测定地下水或溶质运移年龄的直接方法。 ^{36}Cl 年龄可作为水动力模拟方面的指南,并且是研究很老很复杂地下水地球化学性质的一个有用的工具。

Bentley(1982)指出,核爆 ^{36}Cl 是理想的示踪剂,与氚相比,用 ^{36}Cl 作为示踪剂有如下优点:①半衰期长,短时期内衰减可忽略;② ^{36}Cl 有较强的亲和力,以 Cl^- 形式存在,迁移性能比氚好,此外 ^{36}Cl 核爆峰明显,易于识别;③氚在南北半球分布不均匀,而 ^{36}Cl 则具有分布对称性。同时,用AMS测定 ^{36}Cl 还有取样少、省时等优点。

此外, ^{36}Cl 在研究蒸发浓缩和淋滤作用、识别浅层地下咸水的盐分来源、判别湖水中盐分来源(M. Paul, 1986)、确定区域蒸发强度等方面(M. Mordeckai, 1990)也有广泛的应用。因此, ^{36}Cl 在水文地球化学研究中是一个很有用的工具。

三、国内 ^{36}Cl 研究进展

1989年以前,由于加速器质谱计应用上的限制,我国科学工作者在 ^{36}Cl 的研究上,只局限在理论的探讨。1987年,刘存富报道了 ^{36}Cl 法测定地下水年龄的方法,并在理论上做了初步阐述;1989年,黄麒与美国Rochester大学合作,对青海柴达木盆地盐湖沉积物的 ^{36}Cl 年龄进行了测定,取得满意的结果,但这一切,未达到我国用自己的加速器质谱计独立解决 ^{36}Cl 测年方面问题的程度。1989年7月,我国第一台串联加速器质谱计(AMS)的建立,并对 ^{36}Cl 的初步测定,标志着国内 ^{36}Cl 测定方法的诞生。近年来经过反复改进,目前测定 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比值的灵敏度为 3×10^{-15} ,达到国际先进水平。在国家自然科学基金委员会的资助下,1990—1992年中国原子能科学研究院、中国科学院盐湖研究所和中国地质大学(武汉)三单位合作在我国利用中国原子能科学研究院的串联加速器质谱计开展了环境样品中 ^{36}Cl 测定的研究。对东北连山关铀矿地下水和矿石样品、柴达木盆地斯勒湖石盐样品以及河北沧州地区地下水样品中 ^{36}Cl 进行了测定,其结果涉及用 ^{36}Cl 作示踪剂研究长寿命核素通过地下水的迁移在核废物安全贮存方面的应用,大陆蒸发盐的 ^{36}Cl 断代研究和地下水年龄的研究等,这项研究结果可对我国第四纪地质研究发挥重大作用。1999年,董悦安等在国家自然科学基金资助下对河北平原地下水 ^{36}Cl 年龄做了更深入的研究。2001年,林源贤等在国家地调局的资助下对天津市10个深井地下水

样测定了 ^{36}Cl 年龄。由此可见,有关地下水 ^{36}Cl 年龄的研究在我国已逐步开展起来,正成为地质和水文地质研究的得力工具。

第二节 ^{36}Cl 的起源及其分布特征

一、 ^{36}Cl 的起源

地球上大多数 ^{36}Cl 是由以下三种反应产生的:在 高能宇宙射线作用下,主要是 ^{40}Ar 、 ^{40}K 和 ^{40}Ca 等核素散裂; ^{36}Ar 的慢中子活化以及 ^{35}Cl 的中子活化。宇宙射线经大气圈和岩石圈而减弱,所以前两种反应主要发生在大气圈和地壳的表层,第三种反应主要发生在岩石圈内。

按照成因,地球上 ^{36}Cl 可分为三类:大气成因、表生成因和深部成因。

(一) 大气成因 ^{36}Cl

所谓大气成因,就是宇宙射线和大气组分(O 、 N 、 Ar 等)相互作用产生的 ^{36}Cl 。宇宙射线是赫斯(U. F. Hess)于 1911 年发现的,它是由外层宇宙空间射向地面的粒子流及其次级产物所组成。宇宙射线能量很高,最高能量达 10^{21}eV ,平均能量为 $2\times 10^{21}\text{eV}$ 。宇宙射线有两种:初级宇宙射线和次级宇宙射线。所谓初级宇宙射线是由太阳和星际直接到达地面的粒子流,它们大部分是能量极高的带正电的重粒子,如质子、 α 粒子,而次级宇宙射线是初级射线中高能粒子与大气 N 、 O 等原子相碰撞,产生大量带电和中性的新粒子,如介子(π 、 μ)、中子等。因此,产生 ^{36}Cl 的中子都是宇宙射线的次级部分。实际上,所有大气成因 ^{36}Cl 都是由下列两种反应生成的:一种是 ^{40}Ar 通过 $^{40}\text{Ar}(x, x', \alpha)^{36}\text{Cl}$ 反应发生的宇宙射线散裂;另一种是通过 $^{36}\text{Ar}(n, p)^{36}\text{Cl}$ 反应的中子活化。散裂反应是一种高能核反应,靶核受到能量大于 50MeV 粒子的轰击时,射出许多轻粒子而变得比原核轻的产出核。如用加速到 70MeV 的质子轰击 ^{63}Cu 时,可产生 ^{38}Cl 和许多中子、质子和 α 粒子。由于大气圈中缺少 Cl 、 K 、 Ca 等母体同位素,所以 ^{35}Cl 的中子活化和 K 、 Ca 的散裂是极微弱的。Lal 和 Peters(1967)计算了 ^{40}Ar 散裂可产生 ^{36}Cl 的沉降速率为 11 个原子/ $\text{m}^2 \cdot \text{s}$,而 Oeschger 等(1969)根据太阳黑子周期算出 ^{36}Cl 沉降速率在 $17\sim 36$ 个原子/ $\text{m}^2 \cdot \text{s}$ 之间。

(二) 表生成因 ^{36}Cl

由于地表岩石圈,海水表面 Ar 丰度不高,故 ^{40}Ar 散裂和 ^{36}Ar 中子活化不是 ^{36}Cl 的主要来源, ^{36}Cl 主要由大量的 K 、 Ca 散裂和 ^{35}Cl 中子活化所产生。虽然地表岩石中 ^{35}Cl 含量较少,但因为它有较大的活化截面,所以仍然可产生能测出的 ^{36}Cl 含量。地球表面有两个最大的中子源,一是由宇宙射线散裂产生的蒸发中子;二是 U 、 Th 衰变系列内,元素的各种衰变过程中产生的中子。Lal 和 Peters(1967 年)计算表明,在海水表层由宇宙射线相互作用而产生的热中子俘获速率等于 3×10^{-2} 中子/ $\text{kg}(\text{岩石}) \cdot \text{s}$,这个值比 U 、 Th 衰变系列中元素衰变而产生的中子速率大约高两个数量级。因此,表生成因的 ^{36}Cl 主要是由地表岩石和表面海水中的 ^{40}K 、 ^{40}Ca 和 ^{40}Ar 与高能量的次级宇宙射线发生散裂反应而形成,其次是 ^{35}Cl 与热中子发生 $^{35}\text{Cl}(n, \gamma)^{36}\text{Cl}$ 反应而形成。这种成因 ^{36}Cl 主要与岩石的化学组分、纬度、海拔高度及岩石裸露在大气中时间有关。

(三) 深部成因 ^{36}Cl

大多数宇宙射线,在地下随深度增大能量逐渐减小。大约在距地表 30m 以下,主要由 U 、 Th 衰变而产生的热中子及次生中子,可引起 ^{35}Cl 活化生成 ^{36}Cl 。所以,由宇宙射线散裂反应形

成的 ^{36}Cl ,在地层深处并不重要, ^{36}Cl 主要由 ^{35}Cl 热中子活化产生。地下中子流测量指出,其值可达 10^{-4} 中子/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$,约是高程为零的海平面中子流的 $1/10$ 。尽管地下深处大多数岩石中 ^{35}Cl 含量很少,但因为 ^{35}Cl 有较大的活化截面,故也可产生能够测量出来的 ^{36}Cl ,这一事实在地下水 ^{36}Cl 年龄计算中具有重大意义。

二、自然界中 ^{36}Cl 分布特征

(一) 大气成因 ^{36}Cl 的分布特征

根据 Oeschger 等(1969)资料,大气成因的 ^{36}Cl 大约有 40% 存在于对流层中,60% 存在于平流层中。在混合过程中,平流层中的 ^{36}Cl 可进入到对流层中,对流层也会含有由海平面漂移过来的稳定氯化物。 ^{36}Cl 通常吸附在大气微粒($<1\mu\text{m}$)上, ^{36}Cl 的悬浮微粒与稳定氯化物的混合物很快被清洗出对流层或与悬浮微粒一起落下来,降落到地表,其平均滞留时间大约为一周(Turekian 等,1977)。大气成因的 ^{36}Cl 分布具有以下特征。

1. 纬度效应

大气成因 ^{36}Cl 的散落物分布随纬度而变化,最密集 ^{36}Cl 的散落物位于南北半球的中纬度上。这一点与氙的纬度效应分布不同, ^{36}Cl 分布具有半球分布对称性,即南北半球分布是对称的(Lockart 等,1959)。Lal 和 Peters 等(1967)发现,大气成因的 ^{36}Cl 沉降速率随纬度而变化(图 1-1)。

2. 大陆效应

大气 ^{36}Cl 和稳定的氯化物散落物的沉降数量是从沿海地区向大陆内部呈指数形式减小,局部由于山脉和强大气流影响而有些改变,称之为大陆效应(Eriksson, 1960),其主要原因是由于沿海表面水的交换吸收和蒸气稀释作用造成的。因此,任何地方大气散落物中 ^{36}Cl 和总氯平均比值 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 都可以预测,由于氯浓度随着离开海岸线向陆地的距离增大而呈指数减少,所以, $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比值就随之而增大,Bentley 和 Davis(1982)计算了美国境内这一比值变化(图 1-2)。

3. 季节变化

平流层中 ^{36}Cl 经过休止层而进入对流层,可引起 ^{36}Cl 季节变化,这一形成机理与氙形成机理有些相似。

4. 核爆影响

1953—1964 年进行核试验期间, ^{36}Cl 的沉降速率急剧增加,可达 $70\,000$ 原子/ $\text{m}^2 \cdot \text{s}$ 。在中纬度这种脉冲是暂时的,至 20 世纪 70 年代初,大气核试验基本停止, ^{36}Cl 沉降速率又恢复到了天然状态。

(二) 地球上 ^{36}Cl 的分布

据 Lal 和 Peters(1967)估算,全球 ^{36}Cl 的库存量为 15t ,其中 70% 分布于海洋中,但是他们没有考虑地下的 ^{36}Cl 产量。事实上,地下总库存量是难以计算的,因为大部分氯存在于地幔中,而地幔中氯浓度却不知道,Mason(1958)估算地幔中氯浓度大约为 $1\,000 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$ 。

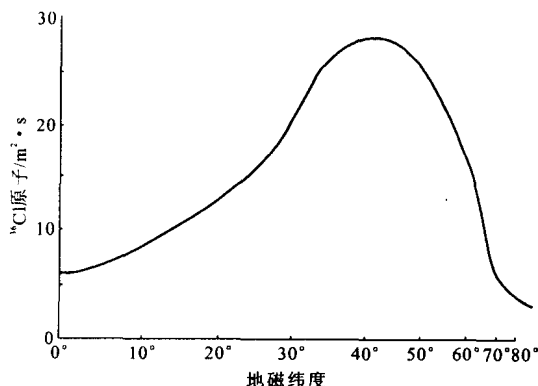


图 1-1 大气 ^{36}Cl 沉降速率随纬度的变化
(据 Lal 和 Peters, 1967; Onufrier, 1968)

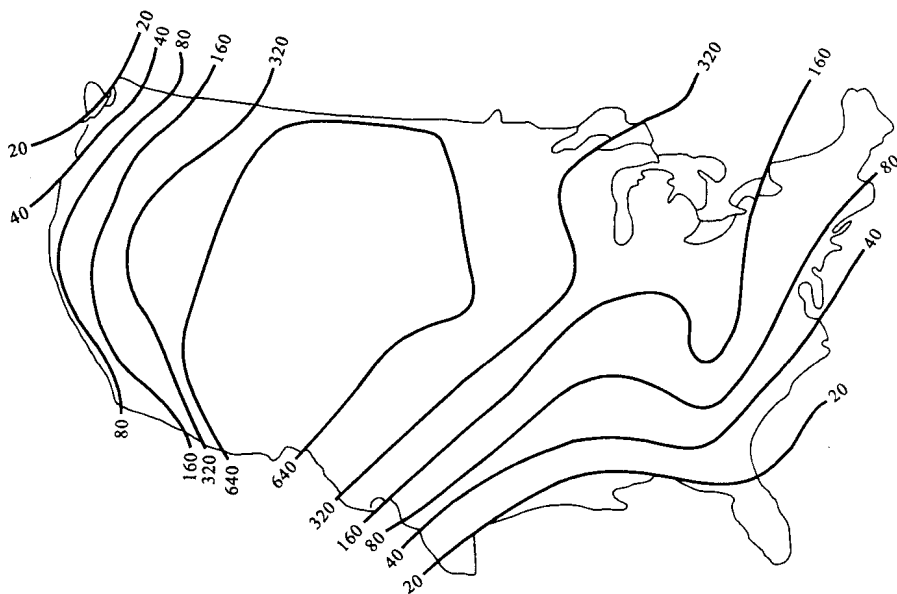


图 1-2 美国核试验前计算的地下水的 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}(\times 10^{-15})$ 比值
(据 Bentley 和 Davis, 1982)

此外,与地下深处 ^{36}Cl 成因有关的铀、钍含量也不清楚。Roger(1978)假定铀为 0.1×10^{-6} ,钍为 0.2×10^{-6} ,与之平衡的 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比值大约为 5×10^{-16} 。由此计算出地下 ^{36}Cl 总库存量为 $300 \sim 3\,000\text{t}$ (假定地幔中氯浓度为 $1\,000 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$)。相反,海洋中 ^{36}Cl 总库存量只有 10t 左右。Lal 和 Peters(1967)估算并没有指明,大多数地表岩石已经达到由宇宙射线平衡后所计算的 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比值,所以,他们认为陆地表面 ^{36}Cl 库存量为 50t 是偏低的。

从大气圈到陆地, ^{36}Cl 总流量大约为 4g/a (假定散落物平均沉降速率为 15 原子/ $\text{m}^2 \cdot \text{s}$)。用这个数字除以大气氯化物向海洋的流量 $1.06 \times 10^{14}\text{g}$ (Meybeck, 1979),就可算出平均径流的 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比值为 40×10^{-15} 。根据风化作用速度,可以得到残余氯化物向海洋流量为 $1.15 \times 10^{14}\text{g/a}$ 。假定其中一半来自 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比值小于 10^{-16} 的海底蒸发岩,另一半来自 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比值为 10^{-13} 近地表岩石,那么,风化作用生成的 ^{36}Cl 向海洋流量约为 6g/a 。全球 ^{36}Cl 库存量和流量

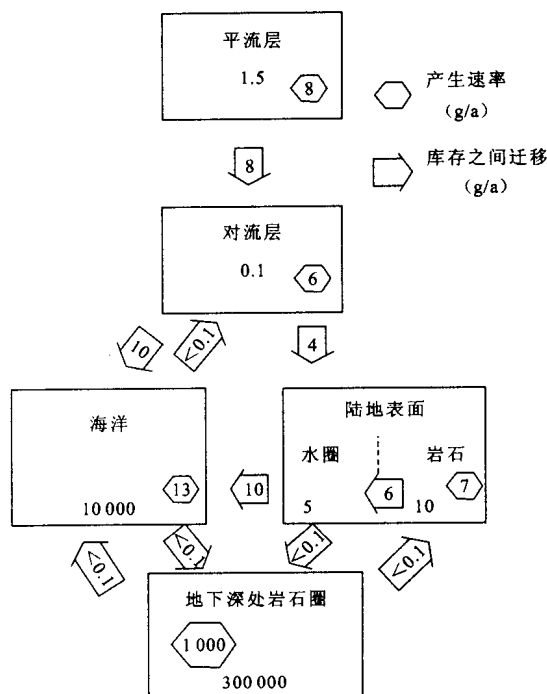


图 1-3 估算 ^{36}Cl 总库存量和流量示意图
(据 Bentley, 1986)

可概括在图 1-3 中。

第三节 样品采集和样品制备

一、样品采集

为了满足加速器质谱计测定 ^{36}Cl 的精度,需保证一定量的氯含量。AMS测定样品需要40mg左右的AgCl固体。采样时,首先用滴定法或离子色谱法,确定水样中的氯离子含量,然后根据图1-4,确定所需水样的体积。一般需要1~5L水样。大气降水最好用雨量计收集,不要利用房檐接水,以减少污染。

地下水样要分层分段抽水取样,并且在含水层的补给区、承压区和排泄区分别布点。若地下水含有硫化物、亚硫酸盐或硫代硫酸盐,则在每1000mL水样中加入10~30mL H_2O_2 煮沸15min,冷却后过滤分离沉淀。如果是冰样,首先用18M Ω 去离子水冲洗数次,并除去表面的污染物,然后将冰块置于玻璃烧杯中,盖好,在电热板上融化备用。

对于岩石样品,首先劈去表皮,用去离子水冲洗干净,烘干备用。然后,将岩样研磨成小于100目的粉末,再用去离子水洗涤数次以除去大气成因氯,接着将岩样放在坩埚中和适量碳酸盐混合,并在马福炉中熔融,冷却后溶解在去离子水中,待用。

本研究重点是河北沧州地区,为了适应 ^{36}Cl 研究的需要,采样时注意到以下几点:

- (1) 在地下水的补给区石家庄一带采集了黄壁庄水库水为代表;
- (2) 在沧州至井陉,天津至北京两个剖面上采集了大气降水样;
- (3) 在沧州市分层分组采集了地下水样,以便研究 ^{36}Cl 随深度的变化情况。

二、样品制备

(一) 制样要求

用串联加速器质谱计测定 ^{36}Cl ,要求以AgCl固体形式进样,为了保证测定精度,制备过程以及制备的样品必须满足以下条件:

1. 消除 ^{36}S 的干扰

^{36}S 是 ^{36}Cl 同量异位素,在AMS测定过程中,对 ^{36}Cl 干扰很大,例如样品中若含有 1×10^{-6} 的纯硫化物,则会在 10^{-10} 数量级上产生干扰。为了减少 ^{36}S 的干扰,本次实验中采取了以下措施:

- (1) ^{36}Cl 样品制备应当在超净化室内进行,以便减少空气中硫的污染;
- (2) 所用的化学试剂必须经过亚沸蒸馏进行纯化;
- (3) 配制化学试剂的去离子水要达到18M Ω ,保证水中无氯离子和硫离子;
- (4) 所用的玻璃和塑料器皿必须进行严格处理;

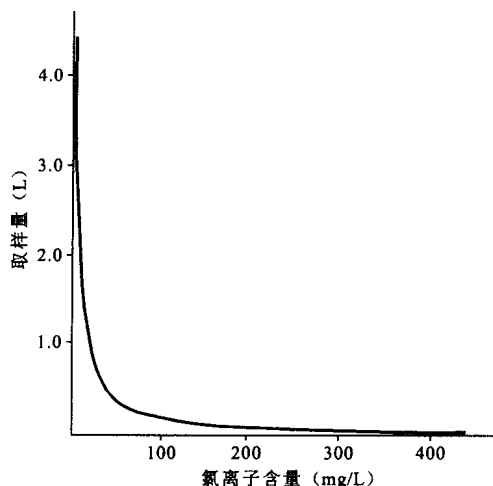


图 1-4 地下水氯离子含量与取样量关系

(5) 操作者必须穿超净工作服,戴手套、口罩进行操作;

(6) 在 AMS 测定时选择合适材料制作靶锥。据国外资料,铝制品干扰较大,单晶硅不易加工,选择纯度为 99.95% 的金属钽可保证较好的精度。使用过的钽轮,重新使用前,要用稀氨水、去离子水反复处理;

(7) 选用纯度达 99.99% 的金粉作为 AgCl 靶物质的混合剂,以便减少³⁶S 的干扰;

(8) 尽管应用上述完善化学处理以及合适的靶材料、混合剂,但样品中³⁶S 往往仍不能完全消除。因此,在加速器质谱计上必须使用 $\Delta E-E$ 离子探测器来消除³⁶S 的影响。

通过上述处理,制备的 AgCl 样品在加速器质谱计上取得令人满意的结果,³⁶S 的计数率较低,在离子色谱计上 SO_4^{2-} 检测不出来(表 1-1),达到了 AMS 的要求。

表 1-1 样品处理前后对比表

参 数 取样地点	处理前 SO_4^{2-} 含量	处理后 SO_4^{2-} 含量	AMS 上 ^{36}S 计数率(次/s)
黄壁庄水库	57.1	<0.001	8
七队 1 号井	333.3	<0.001	17
七队 2 号井	195.6	<0.001	22
沧农 3	150.6	<0.001	72

注: SO_4^{2-} 含量用离子色谱测定,单位 mg/L。

2. 提高回收率

在化学处理过程中,氯化物 AgCl 可能由于反复再沉淀而损失。如果 AgCl 固体不足 40mg,会影响 AMS 测定³⁶Cl 的精度。因此,在制样过程中要认真操作,以便提高化学回收率。

3. 稳定³⁶Cl 离子流的保证条件

为了保证 AMS 测定时有稳定的³⁶Cl 离子流,除了消除³⁶S 干扰外,还需注意以下几点:

- (1) 化学处理过程中生成的 NH_4NO_3 必须清洗掉;
- (2) AgCl 样品要在 100°C 的干燥箱内,放置 24h 以上;
- (3) AgCl 样品不能少于 40mg。

(二) 样品制备流程

样品制备流程如下:

(1) 从所取水样中取出一份(50~100mL)样品,用滴定法或离子色谱法测定氯离子、 SO_4^{2-} 含量。根据氯离子含量,取一定量水样。如果样品体积较大,为了制样操作方便,可通过蒸发使其体积减少至 250mL 左右。

(2) 在水样中,加入几滴 HNO_3 (经过纯化),酸化样品,使 $\text{pH}=1$ 。

(3) 根据水样中 SO_4^{2-} 量,慢慢加入一定量的 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 饱和溶液(经过纯化),并不断用玻璃棒搅动,然后置于电热板上煮沸,静置 2h 左右,使形成的 BaSO_4 沉淀下来。

(4) 用漏斗过滤水样,在滤液中慢慢加入过量 30% 的 AgNO_3 溶液,搅动,置于水浴中,AgCl 沉淀形成,静置 5~6h。

(5) 离心溶液,弃去上层清液,用 0.01M 稀 HNO_3 反复洗涤 AgCl 沉淀数次,弃去清液。

(6) 在 AgCl 沉淀中加入 5mL NH_4OH 溶液,摇动,直至 AgCl 完全溶解。加入几滴 HNO_3 ,少许去离子水,并在水浴中加热,直至 NH_4OH 挥发完全(用 pH 试纸指示),又出现 AgCl 沉

淀。离心,弃去上层清液。如此,反复 2~3 次,不断纯化 AgCl 沉淀。

(7) 将纯化后的 AgCl 固体转到离心管中,用铝箔密封好,置于烘箱中,在 100℃ 条件下保持 24h 以上。

(三) 影响因素讨论

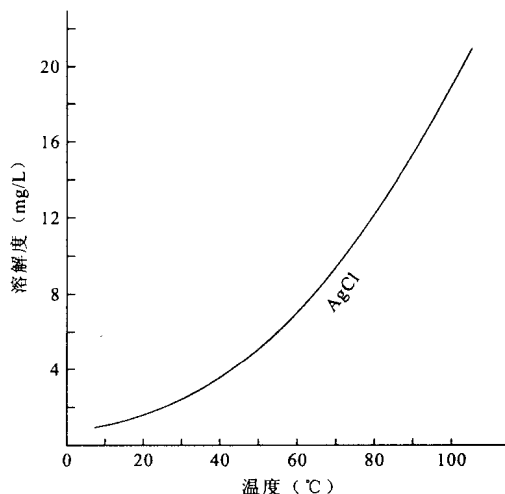
AgCl 是一种凝乳状沉淀,其性质介于晶形沉淀和无定形沉淀之间,在电子显微镜下,其颗粒大小在 0.1~0.02 μm 之间。对于常量分析,一般的沉淀条件就能满足需要,但对于 AMS 测定的数量级的 ^{36}Cl 来说,任何外来的沾污都会直接影响 ^{36}Cl 的测试精度。因此,在样品制备过程中,除了选择适当的实验步骤外,还要改善沉淀条件,减少其沉淀过程中其他离子掺合到 AgCl 中。下面就此进行讨论。

1. pH 值的控制

AgCl 沉淀是由许多沉淀颗粒聚集而成,结构疏松,体积庞大,表面吸附非常严重,又容易形成胶溶。为了提高 AgCl 纯度,在硝酸介质中,通过加热并搅拌,可使微粒水化程度大为减少,得到结构紧密的沉淀,这样较易洗涤,减少其他离子的掺合。通过大量实验证实,先加入 1mL 1:1HNO₃,再进行沉淀,效果较好。

2. 温度的选择

沉淀过程中温度的选择很重要。一般沉淀的溶解度随温度升高而增大(图 1-5),但吸附反应是放热反应,沉淀吸附杂质量随温度升高而减少。AgCl 在一定温度下进行沉淀,能促进微粒的凝聚,防止沉淀表面对杂质的吸附。本次实验沉淀温度为 50℃。



3. AgCl 沉淀洗涤

如果用纯水洗涤 AgCl 固体,会产生胶溶,用稀硝酸反复洗涤可有效地防止胶体溶液的形成,中和微粒的电荷,降低水化程度,而且,稀硝酸容易挥发,避免其他杂质的介入,从而保证 ^{36}Cl 在用 AMS 测定时有较稳定离子流。硝酸洗液浓度不宜大于 0.01M,否则,使得 AgCl 溶解度增大。

图 1-5 AgCl 在水中的溶解度与温度的函数关系

4. 避光操作

曝光的 AgCl 固体会慢慢地分解成 Ag 和氯,残留的胶质银分散在 AgCl 中,氯则大部分从固体中逸出来,从而大大降低 ^{36}Cl 回收率,这个分解过程在强光下,甚至漫散日光下非常快,因此操作过程必须避免日光,而应在红光下操作。本次实验制样结果见表 1-2。

表 1-2 样品的采样量、AgCl 质量及回收率

项 目 样品号	样品类型	采样量(mL)	Cl ⁻ (mg/L)	使用样量(mL)	AgCl 质量(mg)	回收率(%)
黄壁庄水库	地表水	2 000	15.38	1 800	66.90	72.00
七队 1 号井	地下水	1 000	372.00	46	62.60	88.57
七队 2 号井	地下水	1 000	170.30	102	44.72	62.85
沧农 3	地下水	1 000	525.30	35	35.96	51.40