

# 影响地下水 CFCs 定年的主要因素<sup>\*</sup>

秦大军

中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029

**摘要** 现代大气降水都溶解有一定数量的 CFCs (Chlorofluorocarbons), 接受现代补给的地下水中也存在可检测到的 CFCs. 通过测试地下水中 CFCs 浓度, 将其与历史时期大气 CFCs 浓度对比是获得地下水年龄参数的一种新的重要途径. 利用地下水 CFCs 定年方法可以确定出地下水系统中近 50 a 以来的新水, 识别出地下水系统中发生的混合, 它可为确定有现代水补给的地下水径流方向和路径提供有价值的信息, 同时也是研究地表水和地下水相互关系的有效方法. 地下水中 CFCs 浓度受多种因素的影响, 确定影响地下水 CFCs 浓度的主要因素是正确使用该技术的前提. 文中介绍了影响地下水 CFCs 的 6 个主要因素, 并有相关实例加以说明.

**关键词** 地下水 CFCs 示踪 定年

20 世纪 70 年代末 Thompson 等<sup>[1]</sup> 开始利用 CFCs 作为示踪剂研究地下水. 90 年代以后, 一些学者进行了较系统的地下水 CFCs 定年研究<sup>[2~5]</sup>. 目前 CFCs 方法在水资源评价研究中的作用已得到日益广泛的重视, 并初步达到应用的阶段, 被认为是确定 50 a 以来地下水年龄的有用工具<sup>[6~9]</sup>.

CFCs 是稳定的化合物, 在自然条件下可以存在较长时间. 其主要特点为:

- (1) 人工合成的有机化合物, 无自然形成物;
- (2) 化学性质稳定、毒性低、不易燃和非腐蚀性;
- (3) CFCs 在平流层催化链式反应导致臭氧层空洞;
- (4) CFCs 吸收红外线, 是产生温室效应的气体.

地下水 CFCs 定年是假定地下水中的 CFCs 与大气(或不饱和带土壤空气)CFCs 达到了平衡. 即在补给区水与(不饱和带)大气中 CFCs 已经达到平衡. 大气中 CFC 浓度变化已进行了较为详细的研究, 在空间方面已经按南北半球、经度、地理位置、地

形、垂直高度, 在时间上按日、周、季、年的周期分析了局部大气 CFCs 浓度变化<sup>[7, 10, 11]</sup>. 但是在地下水系统中一些因素仍然会对溶解的 CFCs 产生一定影响, 引起地下水中 CFCs 浓度变化. 因此地下水中影响 CFCs 浓度变化的因素是评价 CFCs 数据所必须要考虑的因素. 引起地下水 CFCs 浓度发生变化的主要因素为补给温度<sup>[12, 13]</sup>、过量空气<sup>[14]</sup>、不饱和带的厚度<sup>[15]</sup>、土壤吸附(土壤中 CFCs 浓度、土壤湿度、土壤有机质含量)、生物降解和污染等.

## 1 影响地下水 CFCs 定年的一些因素

### 1.1 补给温度

进行地下水 CFCs 定年时, 补给温度是重要的计算参数, 是 CFCs 表观年龄的影响因素之一. 地下水中的 CFCs 受补给温度的影响. CFC-11, CFC-12, CFC-113 的溶解度取决于形成地下水时的温度, 并随温度的升高而下降. 补给温度相差 2 °C 时, 会使 70 年代以前补给的地下水有 1 a 误差, 70~90

2004-02-20 收稿, 2004-04-09 收修改稿

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 40372115)和国家“九七三”(G1999043602)资助项目

年代补给的地下水会有 3 a 误差, 90 年代以后补给的地下水误差会更大一些<sup>[6]</sup>.  $N_2$ -Ar 和惰性气体方法可较准确地确定地下水的补给温度<sup>[6]</sup>.

### 1.2 过量空气

饱和带中空气气泡溶解而引起地下水中空气过量可改变地下水 CFCs 表观年龄<sup>[4]</sup>, 这更可能发生于半干旱地区的细粒沉积物中. 过量空气使地下水的 CFCs 表观年龄变小, 对 CFC-12 的表观年龄的影响大于对 CFC-11 表观年龄的影响, 尤其是在补给温度高的情况下更为明显. 但是在 Delmarva 地下水的溶解气的研究中, 当地下水补给温度确定时, 地下水的空气过量  $0 \sim 3 \text{ cm}^3/\text{kg}$ , 对 CFCs 年龄的影响程度为 CFC-12 表观年龄偏小 0.5 a, 而对 CFC-11 年龄影响检测不出来.

### 1.3 不饱和带厚度

CFCs 通过不饱和带时, 受不饱和带的阻滞, 随不饱和带深度增加 CFCs 的浓度将降低, 会引起地下水年龄偏老. 已有的研究表明, 当不饱和带深度约为 10 m 时, 不饱和带对地下水年龄影响不足 1 ~ 2 a, 若不饱和带深度大, 会引起较大的误差, 可使地下水的年龄偏老 10 a 以上<sup>[15-17]</sup>. 在不饱和带非常厚 ( $> 50 \text{ m}$ ) 地方, 用 CFCs 方法测地下水年龄会遇到困难. 干旱半干旱地区, 不饱和带很厚的地方地下水几乎没有补给<sup>[2]</sup>. 不饱和带厚度对 CFC-11, CFC-12, CFC-113 的影响程度不同, 一般 CFC-12 受到的影响较弱.

### 1.4 土壤吸附

土壤矿物吸附 CFCs 的量较小, 尤其是当土壤矿物颗粒较大时, 土壤吸附可以忽略<sup>[18]</sup>. 当土壤中含较高有机质时, 土壤可对 CFCs 造成较高的吸附, 在这些地方使用该方法有时会遇到一些困难. Russell 等<sup>[19]</sup>的实验结果表明, CFC-11 和 CFC-12, 尤其是 CFC-11, 每个 CFC 分子中氟含量非常少, 能被干的有机质吸附. 土壤吸附性与土壤有机质含量正相关, 而与土壤湿度反相关.

### 1.5 生物降解

生物降解实验表明, 在厌氧环境下, CFC-11 和 CFC-12 会发生降解, 而且 CFC-11 降解的速度快

于 CFC-12<sup>[20]</sup>, 但在未被污染的、还原的地下水环境中, CFC-11 和 CFC-12 发生生物降解的过程较缓慢. 在厌氧产生甲烷的土壤中, CFC-11 和 CFC-12 可能会降解. 在加热消毒或氧化加热消毒沉积物中未发现有 CFCs 降解现象, 另外在有氧环境下未发现有 CFCs 降解现象. 由于在厌氧环境下, CFCs 容易发生降解, 因此确定研究区地下水的氧化还原环境十分重要.

### 1.6 污染

全球范围内 CFCs 相对均一地分布于大气中<sup>[21]</sup>, 但也发现局部地区大气中 CFCs 浓度异常<sup>[7, 22, 23]</sup>. CFCs 在土壤中的分子扩散, 减弱了大气 CFCs 异常对地下水 CFCs 浓度的影响. 污染的河水入渗到地下水系统中, 使靠近河水的地下水受到污染, 是地下水 CFCs 污染的一个主要因素<sup>[2, 24, 25]</sup>.

地下水污染使水中 CFCs 浓度偏离与大气平衡时的浓度, 一般表现为一个或多个 CFCs 浓度偏高, 这时该样品一般不再用于定年. 地下水中 CFCs 受污染的程度取决于污染源 CFCs 种类和含量, 以及作用和发生的时间. CFCs 的可能污染源为聚氯乙烯 (PVC) 材料、橡胶、塑料、取样设备、样品容器、农药和工业、生活排放污染物、废物填埋场、河水取样过程不严格混入了现代大气等. 同时测量地下水中多个 CFCs 的优点是, 如果样品中有一个 CFCs 受到污染, 其他的 CFCs 不一定受到污染, 可以利用未受到污染的 CFCs 确定地下水的年龄.

影响地下水测年结果的因素较多, 因此需要对研究区实际水文地质环境, 取样条件, 各种可能影响因素进行预先了解, 通过现有的一些方法可以去掉主要因素的干扰, 充分发挥该方法的优点. 在不同研究区, 不同因素的影响程度不同. 但这些因素一般仅影响 CFC-11, CFC-12 和 CFC-113 中的一个, 有时两个, 少数情况下 3 个 CFCs 组分都受到影响.

## 2 地下水 CFCs 定年方法的若干应用

探索 CFCs 方法的可靠性的文献比较多<sup>[3, 26, 27]</sup>, 但是也有越来越多的文章介绍利用 CFC 方法进行水文调查过程中所取得很好的应用效果.

### 2.1 确定降水垂直入渗速率

潜水面附近地下水与不饱和带底部空气通过分子交换而趋于平衡, 已有的研究表明不饱和带空气中的 CFCs 会随深度的增加而逐渐下降. 当降雨通过不饱和带时, 水中 CFCs 会与不饱和带中空气 CFCs 发生交换, 而达到新平衡, 导致水中 CFCs 含量降低. 当水达到潜水面后, 水-空气间 CFCs 交换停止. 潜水面附近的地下水保留了较多的与不饱和带底部空气 CFCs 平衡时的浓度. 测量潜水面附近地下水 CFCs 浓度并与地表空气对比, 可以获得降水入渗速率的定量信息. 图 1 定性的给出了由地下水和空气中 CFCs 浓度值确定出的 3 种降水入渗关系.

### 2.2 量化和示踪补给到岩溶含水层中的河水

以美国 Georgia 州, Valdosta 河床附近的渗漏

带的研究为例,  $Cl^-$ ,  $^3H$ , CFCs, DOC, DO,  $H_2S$ ,  $CH_4$ ,  $^{18}O$  和  $^{14}C$  用于确定补给条件和示踪含水层中年轻地下水<sup>[28, 29]</sup>. 在含水层中受溶解的粒状有机碳的影响, 导致水具有形成  $H_2S$  和  $CH_4$  的还原条件. 含水层的厌氧环境使 CFC-11, CFC-113 几乎全部被微生物降解, 或吸收, CFC-12 在两种还原条件下有时可保持相对的稳定. 含水层中河水所占的比例由  $\delta^{18}O$  和  $Cl^-$  关系来确定, 新水的年龄由 CFC-12 来确定(经过稀释校正, 假定 CFC-12 完全来自于河水, 并假设河水与空气达到了溶解平衡), 而且与  $^3H$  和  $^3H/^3He$  的年龄一致. 由此也计算出在渗漏区河水的流速在  $0.4 \sim 8.2 m \cdot d^{-1}$ . 判定为无 CFCs 的老水与  $^{14}C$  年龄数据一致. 这一实例说明在一些不利于使用 CFCs 的地质条件下, CFCs 方法仍可发挥其独特的作用.

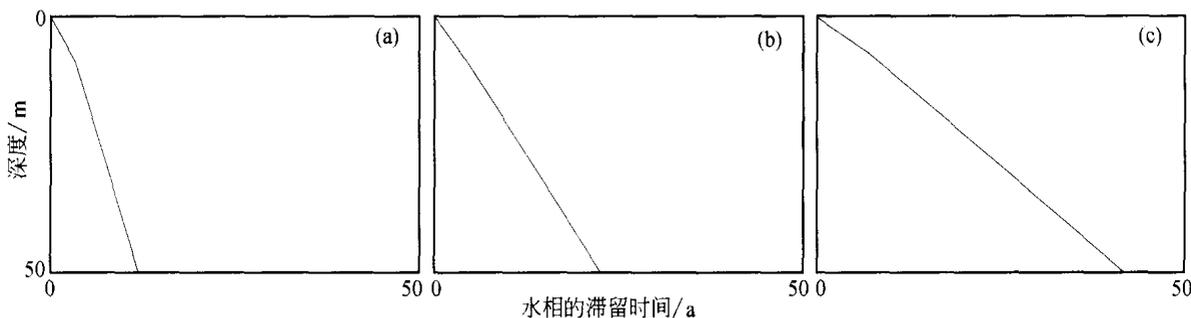


图 1 孔隙界质不饱和带中水的滞留时间与降水入渗速率关系  
(a) 高入渗速率; (b) 中等入渗速率; (c) 低入渗速率

### 2.3 农业灌溉对地下水系统的影响评价

在 Idaho 中部偏南, 农作物都是用地表水灌溉, 水来自于 Snake 河, 并由网状分布的水渠将水输送到农田, 而在一些地形起伏大的地方也采用一些地下水灌溉<sup>[4]</sup>. 在灌区下面含水层接受了大量回补的农灌水. 用 O, H, CFCs,  $^3H/^3He$  方法确定出该区有两组水: (1) 区域性的老水, 未受灌溉和农药、化肥的影响, (2) 农灌水与区域性老水的混合水. 靠近河北岸的样品 CFC-11 和 CFC-12 浓度高于与现代空气平衡时的浓度, 远离河岸侧低于与现代空气平衡时的浓度. 靠近河的地下水受到较明显的污染. CFCs 年龄受回水的影响, 经过了与大气二次平衡过程. 部分水中的 CFCs 受到一些污染源的污染. 灌

区水有异常高的 CFC-11, 偶尔 CFC-12 偏高, 可能是由于该区内使用的杀虫剂中有 CFC-11 和/或 CFC-12, 受到污染的河水补给到含水层中去了. 许多地下水样品中 CFC-113 一般达到或接近与空气平衡, 明显未受到污染, 可提供有价值的年龄信息.

许多灌溉水或灌溉水与含水层中的老水的混合, 都含有较高的  $^3H$  和  $^3H/^3He$  值, 但是利用  $^3H/^3He$  年龄方法又受引入过量陆源 He 的影响. ESRPA 含水层中有过量  $^4He$  分布,  $^4He$  高表明有较多现代水进入含水层. 大部分 CFCs 年龄与  $^3H/^3He$  年龄一致, 少部分则比  $^3H/^3He$  法测出的年龄多出 5 ~ 10 a, 可能是由于 CFCs 与不饱和带中低 CFCs 空气发生交换的结果.

## 2.4 受点污染源影响的地下水范围的确定

垃圾填埋场会有许多含 CFCs 的废物, 如绝缘泡沫, 塑料, 喷雾气罐, 其上空大气和相邻土壤中 CFCs 的含量都有升高<sup>[30]</sup>, 与填埋场大气平衡的地下水中 CFC 会遭受污染. 污染地下水即使被稀释至 1/4000, 其中的 CFCs (CFC-12) 仍然高于与现代大气平衡的浓度<sup>1)</sup>. 因此可以利用 CFCs 来圈定受污染的地下水的范围. 在污染的地下水中, CFCs 作为示踪剂指示地下水来源的意义大于定年.

## 3 结论

CFCs 方法是一种新的确定有近 50 a 以来补给的地下水年龄的方法, 是对现有较成熟方法(如<sup>3</sup>H 法)的补充. 它可以较好地确定 1950~1990 年补给的地下水年龄. 地下水 CFCs 定年受诸多因素影响, 如计算年龄所需的 CFCs 输入函数, 即 CFCs 在大气中的历史曲线、还原环境下的退变和污染等因素. 在污染的地下水系统中, 即使不能用 CFCs 来确定地下水的年龄, CFCs 却可以作为示踪剂来确定污染源位置, 以及受到污染的地下水的范围. 正确地使用 CFCs 方法需要综合分析研究区所处的水文地质环境, 以及各种影响 CFCs 浓度的可能因素. CFCs 法已成为水文学中一个重要的研究手段, 并受到广泛关注.

## 参 考 文 献

- 1 Thompson G M, et al. Trichlorofluoromethane in groundwater: A possible tracer and indicator of groundwater age. *Water Resources Research*, 1979, 15: 546
- 2 Busenberg E, et al. Use of Chlorofluoromethanes (CCl<sub>3</sub>F and CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) as hydrologic tracers and age-dating tools: Example- The alluvium and terrace system of Central Oklahoma. *Water Resources Research*, 1992, 28: 2257
- 3 Dunkle S A, et al. Chlorofluorocarbons (CCl<sub>3</sub>F and CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) as dating tools and hydrologic tracers in shallow ground water of the Delmarva Peninsula, Atlantic Coastal Plain, United States. *Water Resources Research*, 1993, 29 (12): 3837
- 4 Plummer L N, et al. Age of irrigation water in groundwater from the Snake River Plain aquifer, South-Central Idaho. *Ground Water*, 2000, 38: 264
- 5 秦大军. 用氟里昂(CFC)数据确定地下水的补给年龄. *地质论评*, 2002, 48 (增刊): 210
- 6 Plummer L N, et al. Environmental tracers for age-dating young groundwater. In: *Regional Groundwater Quality*, Alley W M (Ed), New York: Van Nostrand, 1993. Chapter 11, 255
- 7 Oster H, et al. Groundwater age dating with chlorofluorocarbons. *Water Resour Res*, 1996, 32(10): 2989
- 8 Cook P G, et al. Recent advances in dating young groundwater: Chlorofluorocarbons, <sup>3</sup>H/<sup>3</sup>He and <sup>85</sup>Kr. *J Hydrol*, 1997, 191: 245
- 9 Plummer L N, et al. Chlorofluorocarbons: Tools for dating and tracing young groundwater. In: *Environmental Tracers in Subsurface Hydrogeology*, Cook P et al. (Eds), Boston: Kluwer, 1999. Chapter 15, 441
- 10 Prinn R G, et al. A history of chemically and radiatively important gases in air deduced from ALE/GAGE/AGAGE. *J Geophys Res*, 2000, D14, 105: 17751
- 11 Walker S J, et al. Reconstructed histories of the annual mean atmospheric mole fractions of the halocarbons CFC-11, CFC-12, CFC-113 and carbon tetrachloride. *Jour Geophys Res*, 2000, 105 (C6): 14285
- 12 Wamer M J, et al. Solubilities of chlorofluorocarbons 11 and 12 in water and seawater. *Deep-Sea Res* 1985, 32: 1485
- 13 Bu X, et al. Solubility of chlorofluorocarbon 113 in water and seawater. *Deep-Sea Res*, 1995, 42(7): 1151
- 14 Heaton T H E, et al. "Excess air" in groundwater. *Jour Hydrol*, 1981, 50: 201
- 15 Cook P G, et al. Chlorofluorocarbons as tracers of groundwater transport processes in a shallow, silty sand aquifer. *Water Resour Res* 1995, 31(3): 425
- 16 Aeschbach-Hertig W, et al. Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters. *Water Resources Research*, 1999, 35: 2779
- 17 Weeks E P, et al. Use of atmospheric fluorocarbons F-11 and F-12 to determine the diffusion parameters of the unsaturated zone in the Southern High Plains of Texas. *Water Resour Res* 1982, 18: 1365
- 18 Jackson R E, et al. Estimating the fate and mobility of CFC-113 in groundwater: Results from the Gloucester landfill project. In: *Groundwater Contamination and Analysis at Hazardous Waste Sites*, eds Lesage S et al. 1992, New York: Marcel Dekker
- 19 Russell A D, et al. Mechanism leading to enrichment of the atmospheric fluorocarbons CCl<sub>3</sub>F and CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> in groundwater. *Water Resour Res*, 1983, 19(1): 57
- 20 Lovley D R, et al. Consumption of Freon CFC-11 and CFC-12 by Anaerobic sediments and soils. *Environ Sci Technol*, 1992, 26: 925
- 21 Cunnold D M, et al. Global trends and annual releases of CCBF and CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> estimated from ALE/GAGE and other measurements from July 1978 to June 1991. *J Geophys Res*, 1994, 99: 1107

1) Bateman A. Chlorofluorocarbons in groundwater. Ph D thesis, University of East Anglia, 1998

22 Wang J L, et al. Concentration variability of anthropogenic halocarbons and applications as internal reference in volatile organic compound measurements. *Environ. Sci Technol*, 2000, 34: 2243

23 Chang C C, et al. Concentration variability of halocarbons over an electronics industrial park and its implication in compliance with the Montreal protocol. *Environ. Sci Technol*, 2001, 35: 3273

24 Clark J F, et al. Chlorofluorocarbons in the Hudson estuary during summer months. *Water Resour Res*, 1995, 31: 2553

25 Bohlke J K, et al. Groundwater record of halocarbon transport by the Danube River. *Environ. Sci Technol*, 1998, 31: 3293

26 Plummer L N, et al. Flow of river water into a karstic limestone aquifer-2. Dating the young fraction in groundwater mixtures in the Upper Floridan aquifer near Valdosta, Georgia. *Applied Geochemistry*, 1998b, 13(8): 1017

27 Ekwuzel B, et al. Dating of shallow groundwater: Comparison of the transient tracers  $^3\text{H}/^3\text{He}$ , chlorofluorocarbons and  $^{85}\text{Kr}$ . *Water Resources Research*, 1994, 30 (6): 1693

28 Szabo Z, et al. Age-dating of shallow groundwater with chlorofluorocarbons tritium/helium 3, and flow path analysis, southern New Jersey coastal plain. *Water Resources Research*, 1996, 32(4): 1023

29 Plummer L N, et al. Flow of river water into a karstic limestone aquifer-1. Tracing the young fraction in groundwater mixtures in the Upper Floridan aquifer near Valdosta, Georgia. *Applied Geochemistry*, 1998a, 13(8): 995

30 Allen M, et al. Trace organic compounds in landfill gas at seven UK waste disposal sites. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 1054

工程学 1993—2003 年被引频率位列前 20 位的期刊

排序	期刊名称	论文数	总被引	平均被引
1	J Anal Atom Spectrom	2342	29552	12.62
2	J Mech Phys Solids	1006	11917	11.85
3	IEEE Trans Patt Anal Mach Int	1366	15436	11.30
4	Proc IEEE	1230	12944	10.52
5	IEEE Trans Med Imaging	1130	11893	10.52
6	J Fluid Mech	3960	39975	10.09
7	Rapid Commun Mass Spectrom	3311	30679	9.27
8	Spectrochim Acta Pt B-At Spec	1770	15526	8.77
9	IEEE Trans Neural Networks	1399	11235	8.03
10	Talanta	2838	22105	7.79
11	Appl Spectrosc	2878	22168	7.70
12	Combust Flame	1872	14390	7.69
13	IEEE Electron Dev Lett	1974	14767	7.48
14	Electroanal	2330	16419	7.05
15	IEEE Trans Electron Devices	3938	27103	6.88
16	IEEE Trans Biomed Eng	1815	11971	6.60
17	IEEE Trans Geosci Remot Sen	2261	14092	6.23
18	Int J Numer Method Eng	2604	16080	6.18
19	Ind Eng Chem Res	6663	41031	6.16
20	IEEE Trans Signal Process	2988	18168	6.08

(摘自《英语科技论文撰写与投稿》)