

地下水中的惰性气体古气候研究进展

卫文,陈宗宇

(中国地质科学院水文地质环境地质研究所,河北 石家庄 050061)

摘要:鉴于地下水中溶解的惰性气体是恢复地下水入渗补给时期温度和湿度信息的理想介质,简述惰性气体古温度计的原理,介绍了 3 种主要的惰性气体解释模型(UA 模型、PR 模型和 CE 模型),重点论述了地下水中溶解的惰性气体在国内外古气候(温度和湿度)研究方面取得的进展和存在的主要不足,指出惰性气体古气候研究工作今后应在模型解释和地下水测年方面进行改进和完善。

关键词:地下水;惰性气体;古气候;过量空气;气候变化

中图分类号:P641 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-7647(2016)06-0008-07

A review of paleoclimate records inferred from noble gas in groundwater//WEI Wen, CHEN Zongyu (*Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, China*)

Abstract: Noble gases dissolved in groundwater have been used as an ideal medium for reconstructing the records of paleo-temperature and paleo-humidity when the groundwater is recharged. This paper briefly introduced the principle of a noble gas thermometer and three interpretative models used for noble gases in groundwater. The advances and major disadvantages of paleoclimate research (on temperature and humidity) of noble gases in China and abroad were addressed in detail, including the necessity of improvement of calibrating models and groundwater dating in the future.

Key words: groundwater; noble gas; paleoclimate; excess air; climate variation

气候变化是当今人类所面临的重大问题之一。近几十年来,温室效应与全球变暖、土地荒漠化、淡水资源缺乏、生物多样性减少等全球气候变化引起的环境问题严重制约了人类的生存和发展。20 世纪 80 年代起,国际学术界开展了一系列全球气候变化研究:包括国际地圈-生物圈计划(IGBP)、世界气候研究计划(WCRP)、过去气候变化计划(PAGES)和气候变率与可预测性研究计划(CLIVAR)等国际计划,目的是了解地球系统过去的状况和揭示气候变化的原因、机制以及为未来气候变化预测提供科学的依据。由于缺乏历史时期气候变化的直接观测资料,科学家们通过提取与气候变化相关的代用指标进行古气候的恢复研究。目前,已在冰岩芯、深海沉积物、黄土、湖泊沉积物和树木年轮等地质载体上间接地获得了大量历史时期的古气候及自然环境演化记录^[1-5]。近年来,一些学者从全球范围内大型沉积盆地含水层中的惰性气体(noble gas)直接定量恢复了晚更新世末期以来的古温度记录,尤其是在识别末次盛冰期与全新世时期的古温度变化上具有明显优势,为古气候学研究和校验全球大气环流模型

(GCMs)作出了突出贡献。

1 惰性气体古温度计原理

惰性气体主要通过水与空气的交换溶解进入到地下水当中,由于在流动过程中几乎不与其他物质发生反应,因此,惰性气体是水文地质研究中理想的环境示踪剂,常被用来进行地下水测年以及古温度恢复研究^[6-13]。一般来说,地下水中的惰性气体主要由 3 种成分组成:①平衡状态时水中所溶解的气体,可用来重建地下水入渗补给时的温度^[14];②由放射性衰变产生的 He^[15],其中,氦成因的³He 可用于年轻地下水的测年研究^[16-20],原地聚集产生的放射性成因⁴He 可用于年老地下水的⁴He 测年研究^[21-24];③过量空气,用来校正惰性气体浓度以及指示古气候(降水或湿度)变化^[25-26]。

1.1 Henry 定律

水中的惰性气体主要来源于水对空气的溶解,根据 Henry 定律,水中溶解的气体含量与平衡状态下该气体气相的分压成正比,表达式为

$$C_i = K_i P_i \tag{1}$$

式中: C_i 为平衡状态时水中溶解的惰性气体成分 i (i 分别为 He、Ne、Ar、Kr、Xe) 的含量; K_i 为气体 i 的亨利系数; P_i 为气体 i 的分压。

水中溶解的惰性气体含量是指在标准温度 (273.15K) 和 1 个标准大气压条件下,惰性气体与潮湿空气达到平衡状态时单位质量溶液中所溶解的气体体积。空气中惰性气体^[27] 的体积占比如下:He 占 $(5.24 \pm 0.05) \times 10^{-6}$, Ne 占 $(18.18 \pm 0.4) \times 10^{-6}$, Ar 占 $(9.34 \pm 0.01) \times 10^{-3}$, Kr 占 $(1.14 \pm 0.01) \times 10^{-6}$, Xe 占 $(87 \pm 1) \times 10^{-9}$ 。

1.2 惰性气体溶解度

地下水中惰性气体的溶解度 (Bunsen 系数) 是关于温度 T 、盐度 S 和压力 P 的函数。关于惰性气体在淡水和海水中的溶解度函数可参阅文献[28-32],溶解度随温度的变化曲线见图 1。

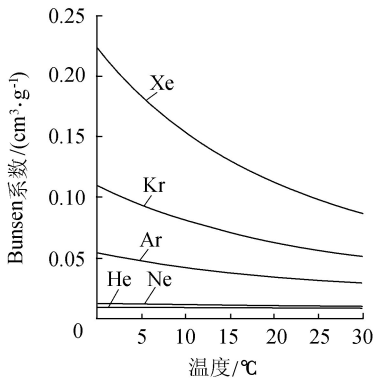


图 1 惰性气体溶解度 (Bunsen 系数) 随温度的变化曲线

惰性气体溶解度的计算公式如下^[33-35]:

$$\ln(C_i^{\text{eq}}(T, S, P_0)) = \left\{ A_1 + A_2 \frac{100}{T} + A_3 \ln\left(\frac{T}{100}\right) + A_4 \frac{T}{100} + S \left[B_1 + B_2 \frac{T}{100} + B_3 \left(\frac{T}{100}\right)^2 \right] \right\} / 1000 \tag{2}$$

式中: $C_i^{\text{eq}}(T, S, P_0)$ 为 1 个标准大气压下地下水中溶解的惰性气体成分 i 的含量, cm^3/g ; T 为绝对温度, K; S 为盐度, 10^{-3} ; $A_1, A_2, A_3, A_4, B_1, B_2, B_3$ 为计算参数,其取值见表 1。

表 1 计算惰性气体溶解度的参数

惰性气体	A_1	A_2	A_3	A_4	B_1	B_2	B_3
He	-167.218	216.3442	139.2032	-22.6202	-0.04478	0.023541	-0.00343
Ne	-170.602	225.1946	140.8863	-22.6290	-0.12711	0.079277	-0.01291
Ar	-178.173	251.8139	145.2337	-22.2046	-0.03873	0.017171	-0.00213
Kr	-112.684	153.5817	74.4690	-10.0189	-0.01121	-0.001840	0.00112
Xe	-74.739	105.2100	27.4664	0	-14.13380	21.87720	6.55270

1.3 过量空气

在天然状态下,地下水中溶解的惰性气体含量通常都超出其在溶解平衡时的含量,这部分气体被称为过量空气^[7]。目前认为,过量空气产生的原因

主要是地下潜水面的波动或者地下水快速补给过程中所捕获的空气气泡,在静水压力升高时,这些气泡部分或者完全溶解而带入到地下水当中^[6,10,13,35]。一般用每克水中所捕获的干燥气体的体积来表述过量空气的含量,表述式如下:

$$C_i^{\text{ex}} = A_d Z_i \tag{3}$$

式中: C_i^{ex} 为过量空气中惰性气体成分 i 的含量; A_d 为每克水中捕获的干燥空气的体积; Z_i 为惰性气体成分 i 在空气中的体积占比。

在实际应用中,由于惰性气体中 Ne 的来源相对较单一,因此,常用 Ne 的相对过剩来表示过量空气:

$$\Delta C_{\text{Ne}}^{\text{ex}} = \frac{C_{\text{Ne}}^{\text{meas}} - C_{\text{Ne}}^{\text{eq}}}{C_{\text{Ne}}^{\text{eq}}} \tag{4}$$

式中: $C_{\text{Ne}}^{\text{meas}}$ 为实测的水样中溶解的惰性气体成分 Ne 的含量; $C_{\text{Ne}}^{\text{eq}}$ 表示平衡状态下水样中溶解的惰性气体成分 Ne 的含量。

2 地下水中惰性气体样品的采集与测试

惰性气体样品的采集方法根据取样容器的不同,可分为铜管取样法、真空不锈钢容器取样法和真空阀玻璃瓶取样法^[36]。真空不锈钢和玻璃瓶取样分别受到材料的密封性以及易碎性等的制约,未能普及。铜管取样法由于采样相对方便且可靠性高,已被国内外研究学者所认可,是目前普遍采用的惰性气体取样方法。该方法的操作要点是,用循环的方式将 20 mL (或 40 mL) 的水样装入到铜管中,管子末端装有调节阀门,并接有一根透明的塑料管以监测气泡。当观测到无气泡时使用特制的钳子将铜管两头夹封,以防反弹漏气漏水。需要注意的是,通常要求在每个取样点至少平行采集两三个样品,以避免样品在运输或测试过程中意外损坏而受影响,而且能够进行重复测定。

目前,能够测定惰性气体的质谱仪可概括为两种,一种为四级杆质谱仪,另一种为惰性气体同位素质谱仪,如 MM5400、Noblesse 等^[37-40]。

3 地下水中溶解的惰性气体解释模型

为了解释地下水中的过量空气现象,科学家们先后提出了几种数学物理模型,如未分馏过量空气 (UA) 模型、过剩空气再平衡 (PR) 模型与扩散脱气 (PD) 模型、封闭系统平衡 (CE) 模型等。模型原理简要介绍如下:

3.1 UA 模型

在 UA 模型^[6] 中,假设过量空气是由土壤孔隙中所捕获的小空气气泡的完全溶解所形成的。该模

型的数学表达式为

$$C_i(T, S, P, A) = C_i^{\text{eq}}(T, S, P) + A_d Z_i \quad (5)$$

式中: $C_i^{\text{eq}}(T, S, P)$ 表示平衡条件下惰性气体成分 i 的含量。

3.2 PR 模型、PD 模型

在地下水中,某些条件下可能会发生所捕获的过量气体不能完全溶解的现象,或者由于惰性气体各成分的扩散能力差异而导致气体在穿过地下水面时发生重惰性气体成分的富集现象。由此,Stute 等^[41]提出了过剩空气再平衡模型即 PR 模型用于解释这种现象,模型的数学表达式为

$$C_i(T, S, P, A_d, R) = C_i^{\text{eq}}(T, S, P) + A_d Z_i e^{-RD_i/D_{\text{Ne}}} \quad (6)$$

式中: $C_i(T, S, P, A_d, R)$ 为惰性气体成分 i 在水中溶解的含量; R 为再平衡程度的参数; D_i 为惰性气体成分 i 的分子扩散系数; D_{Ne} 为惰性气体成分 Ne 的分子扩散系数。

取样过程中地下水中溶解的高浓度气体(例如 CH_4 和 CO_2)可能会促使溶解的气泡产生脱气作用,脱气的程度受到各种气体扩散系数的影响。扩散脱气(PD)模型的数学表达式为

$$C_i(T, S, P, A_d, R) = \left[(C_i^{\text{eq}}(T, S, P) + A_d Z_i) e^{-RD_i/D_{\text{Ne}}} \right] \quad (7)$$

需要注意的是,取样时发生脱气的温度可能会与入渗补给时的平衡温度不同,因此,在应用 PD 模型时应该指定取样温度并计算分子扩散系数 D_i 。

3.3 CE 模型

CE 模型^[12-13]的基本假设是:在封闭的地下水系统中以及静水压力保持稳定的条件下,初始的空气-饱和水与后来所捕获的有限体积的空气重新达到了溶解平衡。CE 模型的数学表达式为

$$C_i(T, S, P, A_e, F) = C_i^{\text{eq}}(T, S, P) + \frac{(1 - F)A_e Z_i}{1 + A_e F Z_i / C_i^{\text{eq}}(T, S, P)} \quad (8)$$

其中 $F = v/q$

式中: A_e 为单位质量的水中捕获空气的初始体积; F 为分馏参数; v 为最终状态和初始状态所捕获的气体体积比; q 为捕获气体中干燥气体的压力与大气圈气压的比值。

3.4 模型拟合结果评价

Aeschbach-Hertig 等^[12]首先提出了用误差-权反演方法来描述惰性气体样品的模型模拟含量与实测含量之间的差异,根据实测含量与模拟含量的加权平方偏差的总和 χ^2 来评价模拟结果的优劣:

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(C_i^{\text{meas}} - C_i^{\text{mod}})^2}{\sigma_i^2} \quad (9)$$

式中: C_i^{meas} 为实际测量的水中溶解的惰性气体含量(i 分别为 Ne、Ar、Kr、Xe); C_i^{mod} 为模型模拟的水中溶解的惰性气体含量; σ_i 为实验误差。

一般来说, χ^2 值越小,说明模拟的含量与实测含量越接近。需要注意的是,由于地下水中的 He 元素存在多种来源,除大气成因外,还包括放射性成因和地壳地幔来源,因此,评价模型拟合结果时通常不考虑 He 元素的影响。

4 惰性气体古气候研究进展

4.1 惰性气体古温度恢复研究

利用平衡状态下地下水中溶解的惰性气体含量能够直接获取地下水入渗时的补给温度信息,为地下水古气候恢复研究奠定了重要的理论基础^[14]。

Andrews 等^[6]最先利用惰性气体在英格兰 Bunter 砂岩含水层进行了古温度恢复研究,结果显示地下水年龄大于 20 000 a 的古水比 10 000 a 以来补给的地下水温度要低 5 ~ 7℃。在此之后,惰性气体古气候研究开始在非洲、欧洲和美洲的一些大型沉积盆地承压含水层中逐渐展开,Stute 等^[9]回顾了早期惰性气体古气候研究的一些成果;Edmunds^[26]系统总结了在非洲^[42-46]、欧洲^[11,47-48]、南美洲^[41]以及亚洲^[49]等地取得的重要进展,发现全球气温在末次盛冰期或进入末次盛冰期之前(距今 20 000 ~ 30 000 a)平均变冷了 5 ~ 7℃;Stute 等^[10,48]在匈牙利 GHP 平原发现年龄在 10 000 ~ 20 000 a 的地下水相比大于 20 000 a 的地下水补给温度存在明显差异,温度分别比现今低 8.6℃ 和 5℃,表明在末次盛冰期期间仍有补给发生,同位素信号显示这可能是由于雪水融化而引起。近些年来,随着新测试技术的开发和分析精度的提高,惰性气体联合稳定同位素和水文地球化学方法已经成功地应用于中低纬度和亚热带、半干旱地区古气候和古环境条件的重建^[50-55],这些研究成果充分表明了地下水中的惰性气体是古气候研究的重要信息载体之一^[56-59],对于全球气候变化研究以及大气环流模型的校验具有重要的科学意义。

我国地下水惰性气体古气候的研究工作开展较晚,受技术条件的限制,2005 年以前主要是基于地下水中的环境示踪剂¹⁸O 记录进行古温度或古环境的恢复研究^[60-62]。2005 年陈宗宇在国家自然科学基金的资助下与德国海德堡大学 Werner 教授合作,在华北平原首次利用地下水中的惰性气体重建了过去 40 000 a 以来的古温度变化及季风演变特征。马

金珠^[63]在中英合作项目和国家自然科学基金的资助下,从我国西北民勤盆地地下水的惰性气体中提取了晚更新世以来的古气温变化信息。这些研究开拓了惰性气体技术在我国水文地质和古气候研究相关领域的应用和发展。

4.2 过量空气与古降水或古湿度研究

对于过量空气的成分及其形成机理目前还存有争议,一般认为过量空气由地下水位的波动所捕获气泡溶解形成。在气候干旱地区,地下水位的快速波动可能指示了干旱时期的强降雨事件^[64-66],这种效应在受季风影响的半干旱地区表现得尤为明显。因此,过量空气可能反映了历史时期的古降水或古湿度条件^[67-68]。

4.3 地下水惰性气体测年研究

地下水惰性气体古气候研究与地下水年代标尺的建立是密不可分的,测年结果的可靠性直接决定了地下水古气候恢复研究的可信度。目前,在地下水测年方面,按年龄的大小通常可划分为年轻地下水和年老地下水。年轻地下水,主要采用的是³H 测年方法,可用于估算近 50 年以来补给的地下水平均滞留时间,然而随着大气核试验的禁止和氚的自然放射性衰减,应用³H 测定年轻地下水的年龄已经逐渐被用³H-³He、⁸⁵Kr 及环境示踪剂 CFCs 和 SF₆ 所替代。对于年老地下水,仍主要采用¹⁴C 测年手段,然而受¹⁴C 测年方法本身以及水岩作用等因素的影响,测年结果存在分辨率不高以及不确定性大的问题,这在一定程度上影响了惰性气体古气候恢复结果的可靠性。随着测试方法和技术的进步,许多惰性气体同位素也被用来测定地下水年龄,例如:³H-³He、⁸⁵Kr、³⁹Ar、⁴He、⁸¹Kr 等^[69-72]。在实际的地下水定年研究中,联合多种环境示踪剂测年手段可以有效提升地下水测年结果的可靠性。

5 结语与展望

利用气候代用指标进行古温度的恢复研究是科学家们在全球气候变化研究中所追求的目标。目前,惰性气体古气候研究取得了大量的成果,主要体现在以下几个方面:

- a. 在古温度恢复研究方面,惰性气体具有能够直接重建古温度的特性,尤其是在识别末次盛冰期与全新世时期的古温度变化上具有明显优势,为全球气候变化研究以及大气环流模拟作出了重要贡献。
- b. 在地下水测年方面,氦成因的³He 成分可用于年轻地下水的³H-³He 测年,摆脱了传统的³H 测年的不确定性,以及需要长时间序列大气降水氡输入浓度数据的限制,在适用性和测年精度上都有很

大提高;放射性成因的⁴He 成分可用于年老地下水的测年,测年范围为 10² ~ 10⁸ a,与传统的¹⁴C 测年(测年范围 5 000 ~ 35 000 a)相比,其不受地下水岩作用的影响,而且极大地延伸了地下水测年的尺度范围。

c. 过量空气是由于地下水位上下波动而捕获了包气带中的气泡,在静水压力升高时溶解所形成。因此,过量空气与历史时期降水量或湿度具有密切关系,这可能反映了地下水补给时期的古降水(或古湿度)条件。

目前,地下水惰性气体古气候研究中亟待改进的两方面工作包括:①改进惰性气体以及过量空气校正模型。CE 模型已被证明是目前古气候恢复研究中相对有效的数据解释模型,但对于某些脱气作用或生物和细菌作用下的地下水中的惰性气体数据解释结果不够理想;另外,地下水中过量空气的形成机理研究相对薄弱,其古气候指示意义也不够明确。②提高地下水测年结果的可靠度。古气候研究与年代标尺的建立是分不开的,传统的¹⁴C 定年方法受地下水的混合作用、水岩交互作用、基质扩散以及生物作用等的影响,¹⁴C 测年结果的分辨率和可靠度受到了很大的制约。⁴He、³⁶Cl 和⁸¹Kr 是近些年发展起来的古地下水测年手段,开展多种环境示踪剂的测年对比研究或许能够有效提升地下水定年结果的可靠度。

综上所述,地下水中的惰性气体具有直接定量恢复古温度和指示古降水或湿度条件的独特优势,同时,地下水中的氦成因 He 成分可用于年轻地下水³H-³He 定年,放射性成因 He 成分可用于年老地下水⁴He 定年,因此,可以认为地下水中的惰性气体在古气候研究领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

[1] 姚檀栋, THOMPSON L G, 施雅风, 等. 古里雅冰芯中末次间冰期以来气候变化记录研究[J]. 中国科学: 地球科学, 1997, 27 (5): 447-452. (YAO Tandong, THOMPSON L G, SHI Yafeng, et al. Climate variation since the last interglaciation recorded in the Guliya ice core[J]. Science in China: Earth Science, 1997, 27(5): 447-452. (in Chinese))

[2] 施雅风, 崔之久, 苏珍, 等. 中国第四纪冰川与环境变化[M]. 石家庄: 河北科学技术出版社, 2006.

[3] EMILIANI C. Pleistocene temperatures[J]. The Journal of Geology, 1955, 63(6): 538-578.

[4] 刘东生. 中国的黄土堆积[M]. 北京: 科学出版社, 1965.

[5] EPSTEIN S, YAPP C J. Climatic implications of the D-H ratio of hydrogen in C-H groups in tree cellulose [J].

- Earth & Planetary Science Letters,1976,30(2):252-261.
- [6] ANDREWS J N,LEE D J. Inert gases in groundwater from the Bunter Sandstone of England as indicators of age and palaeoclimatic trends [J]. Journal of Hydrology, 1979,41 (3/4):233-252.
- [7] HEATONTH E,VOGEL J C. “Excess air” in groundwater [J]. Journal of Hydrology, 1981,50:201-216.
- [8] FONTES J C,STUTE M,SCHLOSSER P,et al. Aquifers as archives of paleoclimate [J]. Eos Transactions American Geophysical Union,1993,74(2):21-22.
- [9] STUTE M,SCHLOSSER P. Principles and applications of the noble gas paleo-thermometer [C]//SWARTPK, LOHMANN K C,MCKENZIE J,et al. Climatic Change in Continental Isotopic Records. Washington D. C. : American Geophysical Union,1993: 89-100.
- [10] STUTE M, SCHLOSSER P. Atmospheric noble gases [C]//COOK P G,HERCZEG A L. Environmental Tracers in Subsurface Hydrology. Boston: Kluwer Academic Publishers,2000:349-377.
- [11] BEYERLE U,PURTSCHERT R,AESCHBACH-HERTIG W,et al. Climate and groundwater recharge during the last glaciation in an ice-covered region [J]. Science,1998,282: 731-734.
- [12] AESCHBACH-HERTIG W,PEETERS F,BEYERLE U,et al. Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters [J]. Water Resources Research, 1999,35 (9):2779-2792.
- [13] AESCHBACH-HERTIG W,PEETERS F,BEYERLE U,et al. Palaeotemperature reconstruction from noble gases in ground water taking into account equilibration with entrapped air [J]. Nature,2000,405:1040-1044.
- [14] MAZOR E. Paleotemperatures and other hydrological parameters deduced from noble gases dissolved in groundwaters: Jordan Rift Valley,Israel [J]. Geochimicaet Cosmochimica Acta,1972,36:1321-1336.
- [15] LEHMANN E, PURTSCHERT R. Radioisotope dynamics:the origin and fate of nuclides in groundwater [J]. Applied Geochemistry,1997,12(6):727-738.
- [16] JENKINS W J,CLARKE W B. The distribution of ^3He in the Western Atlantic Ocean [J]. Deep Sea Research, 1976,23:481-494.
- [17] TORGERSEN T, CLARKE W B, JENKINS W J. The tritium/helium-3 method in hydrology [C]//Isotope Hydrology 1978(II). Vienna: IAEA,1979:917-930.
- [18] SCHLOSSER P,STUTE M,DORR H,et al. Tritium/ ^3He dating of shallow groundwater [J]. Earth and Planetary Science Letters,1988,89(3/4):353-362.
- [19] PLUMMER L N,BUSENBERG E,BOHLKE J K,et al. Groundwater residence times in Shenandoah National Park,Blue Ridge Mountains, Virginia,USA: a multi-tracer approach [J]. Chemical Geology,2001,179(1):93-111.
- [20] KRALIK M, HUMER F, FANK J, et al. Using $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^3\text{H}/^3\text{He}$, ^{85}Kr and CFC_s to determine mean residence times and water origin in the Grazer and Leibnitzer Feld groundwater bodies (Austria) [J]. Applied Geochemistry,2014,50:150-163.
- [21] ANDREWS J N,GILES I S,KAY R,et al. Radioelements, radiogenic helium and age relationships for groundwaters from the granites at Stripa, Sweden [J]. Geochimicaet Cosmochimica Acta,1982,46(9):1533-1543.
- [22] TORGERSEN T,CLARKE W B. Helium accumulation in groundwater I: an evaluation of sources and the continental flux of crustal ^4He in the Great Artesian Basin,Australia [J]. Geochimicaet Cosmochimica Acta, 1985,49(5):1211-1218.
- [23] CASTRO M C,STUTE M,SCHLOSSER P. Comparison of ^4He ages and ^{14}C ages in simple aquifer systems: implications for groundwater flow and chronologies [J]. Applied Geochemistry,2000,15(8):1137-1167.
- [24] TOLSTIKHIN I, WABER H N, KAMENSKY I, et al. Production, redistribution and loss of helium and argon isotopes in a thick sedimentary aquitard-aquifer system (Molasse Basin, Switzerland) [J]. Chemical Geology, 2011,286(1/2):48-58.
- [25] AESCHBACH-HERTIG W, BEYERLE U, KIPFER R. Excess air in groundwater as a proxy for paleo-humidity [J]. Geochimicaet Cosmochimica Acta, 2002, 66 (Supl): 8.
- [26] EDMUNDS W M. Groundwater as an archive of climatic and environmental change [C]//Isotopes in the Water Cycle. Berlin:Springer,2005:341-352.
- [27] OZIMA M,PODOSEK F A. Noble gas geochemistry [M]. Cambridge: Cambridge University Press,1983.
- [28] WEISS R F. The solubility of nitrogen,oxygen and argon in water and seawater [J]. Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts,1970,17(4):721-735.
- [29] WEISS R F. Solubility of helium and neon in water and seawater [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1971,16(2): 235-241.
- [30] WEISS R F,KYSERT K. Solubility of krypton in water and sea water [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1978,23(1):69-72.
- [31] CLEVER H L. Helium,neonsolubilities [C]//KERTES A S. Solubility Data Series (1). Oxford: Pergamon Press. 1979.
- [32] CLEVER H L. Krypton,xenon and radon gas solubilities [C]//Solubility Data Series (2). Oxford: Pergamon Press,1979.
- [33] GILL A E. Atmosphere ocean dynamics [M]. San Diego: Academic Press,1982.
- [34] SMITH S P,KENNEDY B M. The solubility of noble gases in water and in NaCl brine [J]. Geochem Cosmochim Acta,1983,47(3):503-515.
- [35] KIPFER R. Noble gases in lakes and ground waters [J].

- Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2002, 47 (1) : 615-700.
- [36] 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.
- [37] BEYERLE U. Groundwater dynamics, paleocliamte and noble gases [D]. Zurich: ETH Zurich, 1999.
- [38] BEYERLE U, AESCHBACH-HERTIG W, IMBODEN D M, et al. A mass spectrometric system for the analysis of noble gases and tritium from water samples [J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34: 2042-2050.
- [39] FRIEDRICH R. Grundwassercharakterisierung mit umweltracern: erkundung des grundwassers der Odenwald-Region sowie implementierung eines neuen Edelgas-Massenspektrometer systems [D]. Heiderberg: University of Heidelberg, 2007.
- [40] WIESER M. Imprints of climatic and environmental change in a regional aquifer system in an arid part of India using noble gases and other environmental tracers [D]. Heidelberg: University of Heidelberg, 2011.
- [41] STUTE M, FORSTER M, FRISCHKORN H, et al. Cooling of tropical Brazil (5°C) during the last glacial maximum [J]. Science, 1995, 269: 379-383.
- [42] LEGALLASALLE C. Circulation des eaux souterraines dans l' aquifère captif du continental terminal bassin des illumeden, niger [D]. Orsay: Univ Paris Sud, 1992.
- [43] FAYE A, TANDIA A A, TRAVI Y, et al. Apport des isotopes de l' environnement à la connaissance des aquifères de Casamance [C] // Les Ressources en Eau au Sahel. Vienna: IAEA, 1993: 123-132.
- [44] GUENDOZ A, MOULLA A S, Edmunds W M, et al. Palaeoclimatic information contained in groundwaters of the Grand Erg Oriental, North. Africa [C] // Isotope Techniques in the Study of Past and Current Environmental Changes in the Hydrosphere and Atmosphere. Vienna: IAEA, 1997: 555-571.
- [45] STUTE M, TALMA S. Glacial temperatures and moisture transport regimes reconstructed from noble gases and $\delta^{18}\text{O}$, Stampriet Aquifer, Namibia [C] // Isotope Techniques in the Study of Past and Current Environmental Changes in the Hydrosphere and Atmosphere. Vienna: IAEA, 1998: 307-318.
- [46] EDMUNDS W M, FELLMAN E, GONI B, et al. Lakes, groundwater and palaeohydrology in the Sahel of NE Nigeria, evidence from hydrogeochemistry [J]. Journal of the Geological Society, 1999, 156 (3) : 345-355.
- [47] CARREIRA P M, SOARESAM M, MARQUES D S, et al. Application of environmental isotope methods in assessing groundwater dynamics of an intensively exploited coastal aquifer in Portugal [C] // Isotopes in Water Resources Management. Vienna: IAEA, 1996: 45-58.
- [48] STUTE M, DEAK J. Environmental isotope study (^{14}C , ^{13}C , ^{18}O , D, noble gases) on deep groundwater circulation systems in Hungary with reference to palaeoclimate [J]. Radiocarbon, 1989, 31 (3) : 902-918.
- [49] WEYHENMEYER C E, BURNS S J, WABER H N, et al. Cool glacial temperatures and changes in moisture source recorded in Oman groundwaters [J]. Science, 2000, 287: 842-845.
- [50] FARRERA I, HARRISON S P, PRENTICE I C, et al. Tropical climates at the Last Glacial Maximum: a new synthesis of terrestrial palaeoclimate data I: vegetation, lake-levels and geochemistry [J]. Climate Dynamics, 1999, 15 (11) : 823-856.
- [51] AESCHBACH-HERTIG W, STUTE M, CLARK J F, et al. A paleo temperature record derived from dissolved noble gases in groundwater of the Aquia Aquifer (Maryland, USA) [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66 (5) : 797-817.
- [52] BEYERLE U. Evidence for periods of wetter and cooler climate in the Sahel between 6 and 40 kyr BP derived from groundwater [J]. Geophysical Research Letters, 2003, 30 (4) : 1173.
- [53] KLUMP S, GRUNDL T, PURTSCHERT R, et al. Groundwater and climate dynamics derived from noble gas, ^{14}C , and stable isotope data [J]. Geology, 2008, 36 (5) : 395-398.
- [54] KREUZERA M, 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) : 168-180.
- [55] CASTRO M C, WARRIER R B, HALL C M, et al. A late Pleistocene-Mid-Holocene noble gas and stable isotope climate and sub glacial record in Southern Michigan [J]. Geophysical Research Letters, 2012, 39 (19), L19709.
- [56] HALL C M, CASTRO M C, LOHMANNK C, et al. Noble gases and stable isotopes in a shallow aquifer in Southern Michigan: implications for noble gas paleotemperature reconstructions for cool climates [J]. Geophysical Research Letters, 2005, 32 (18), L18404.
- [57] CASTRO M C, HALL C M, PATRIARCHE D, et al. A new noble gas paleoclimate record in texas-basins assumptions revisited [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2007, 257 (1/2) : 170-187.
- [58] ARSLAN S, YAZICIGIL H, STUTE M, et al. Environmental isotopes and noble gases in the deep aquifer system of Kazan Trona Ore Field, Ankara, central Turkey and links to paleoclimate [J]. Quaternary Research, 2013, 79 (2) : 292-303.
- [59] ABOUELMAGD A, SULTAN M, STURCHIO N C, et al. Paleoclimate record in the Nubian Sandstone Aquifer, Sinai Peninsula, Egypt [J]. Quaternary Research, 2014, 81 (1) : 158-167.
- [60] 姚足金. 华北地热水 3 万年以来的古气候记录 [J]. 地

- 球科学(中国地质大学学报),1995,20(4):383-388.
(YAO Zujin. Paleoclimate record of geothermal water for last 0.03Ma in North China[J]. Earth Science(Journal of China University of Geosciences),1995,20(4):383-388. (in Chinese))
- [61] 刘存富,王佩仪,周炼. 河北平原地下水氢、氧、碳、氯同位素组成的环境意义[J]. 地质前缘,1997,4(1/2):267-274. (LIU Cunfu, WANG Peiyi, ZHOU Lian. The environment significance of H, O, C and Cl isotopic composition in groundwater of Hebei Plain[J]. Earth Science Frontiers,1997,4(1/2):267-274. (in Chinese))
- [62] 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.
- [63] 马金珠. 从民勤盆地地下水的惰性气体中提取晚更新世以来古气温变化信息[C]//中国地理学会2006年学术年会论文摘要集. 北京:中国地理学会,2006.
- [64] HEATON T H E, TALMA A S, VOGEL J C. Origin and history of nitrate in confined groundwater in the Western Kalahari[J]. Journal of Hydrology,1983,62(1/2/3/4):243-262.
- [65] AESCHBACH-HERTIG W, BEYERLE U, HOLOCHER J, et al. Excess air in groundwater as a potential indicator of past environmental changes[C]//Study of Environmental Change Using Isotope Techniques. Vienna: IAEA, 2002: 174-183.
- [66] KULONGOSKI J T. Noble gases dissolved in groundwater: techniques for exploring groundwater dynamics and paleoclimate variability [D]. San Diego: University of California,2003.
- [67] WILSON G B, MCNEILL G W. Noble gas recharge temperatures and the excess air component[J]. Applied Geochemistry,1997,12(6):747-762.
- [68] ZHU C, KIPFER R. Noble gas signatures of high recharge pulses and migrating jet stream in the late Pleistocene over Black Mesa, Arizona, United States[J]. Geology,2010,38(1):83-86.
- [69] ROZANSKI K, FLORKOWSKI T. Krypton-85 dating of groundwater[C]//Isotope Hydrology 1978 (II). Vienna: IAEA,1979:949-961.
- [70] LOOSLI H H. A dating method with ^{39}Ar [J]. Earth Planet Science Letters,1983,63(1):51-62.
- [71] LOOSLI H H, LEHMANN B E, BALDERER W. Argon-39, argon-37 and krypton-85 isotopes in stripa groundwaters [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1989,53(8):1825-1829.
- [72] 廖小青,刘贯群,袁瑞强,等. 同位素测年新发展: ^{81}Kr 测定古老地下水年龄理论[J]. 工程勘察,2006(2):31-33. (LIAO Xiaoqing, LIU Guangqun, YUAN Ruiqiang, et al. Advance in isotope dating: principle of ^{81}Kr dating for old groundwaters [J]. Geotechnical Investigation & Surveying,2006(2):31-33. (in Chinese))
- (收稿日期:2015-09-05 编辑:骆超)
- +++++
- (上接第7页)
- [33] GHAYOOMI M, KHOSRAVI A, MCCARTNEY J S, et al. Challenges in prediction earthquake-induced settlements of partially saturated sands [C]//Proceedings of GeoFlorida 2010: Advances in Analysis, Modeling and Design. Orlando: ASCE,2010: 3052-3061.
- [34] GHAYOOMI M, MCCARTNEY J S, KO H. Empirical methodology to estimate seismically induced settlement of partially saturated sand[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering,2013,139(3):367-376.
- [35] NIEMUNIS A, WICHTMAN T, TRIANTAFYLIDIS T. A high-cycle accumulation model for sand [J]. Computers and Geotechnics,2005,32(4):245-263.
- [36] 吴世明. 土动力学[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2000.
- [37] 陈青生,高广运, GREEN R, 等. 砂土震陷分析中多维地震荷载等效循环分析周数计算[J]. 世界地震工程,2010,26(增刊1):6-12. (CHEN Qingsheng, GAO Guangyun, GREEN R, et al. Computation of equivalent number of uniform strain cycles seismic compression of sand subjected to multi-directional earthquake loading [J]. World Earthquake Engineering,2010,26(Sup1):6-12. (in Chinese))
- [38] SEED H B, IDRISS I M, ARANGO I. Evaluation of liquefaction potential using field performance data[J]. Journal of Geotechnical Engineering,1983,109(3):458-482.
- [39] SEED H B, IDRISS I M. Simplified procedure for evaluating soil liquefaction potential[J]. Journal of Soil Mechanics & Foundations Division,1971,97(9):1249-1273.
- [40] 陈青生,熊浩,高广运. 基于 R-N 非线性疲劳损伤累积模型的砂土震陷计算方法[J]. 岩土工程学报,2013,35(12):2203-2211. (CHEN Qingsheng, XIONG Hao, GAO Guangyun. Procedure for evaluating seismic compression sands based on R-N cumulative damage fatigue nonlinear model[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2013,35(12):2203-2211. (in Chinese))
- [41] 殷宗泽,钱家欢. 土工原理与计算[M]. 2版. 北京:中国水利水电出版社,1996.
- (收稿日期:2015-10-28 编辑:骆超)