



DOI: 10.13476/j.cnki.nsbdtqk.2017.05.019

宋超, 王攀, 韩贵琳, 等. 黄土塬区浅层地下水化学特征及其碳循环意义[J]. 南水北调与水利科技, 2017, 15(5): 121-126. SONG Chao, WANG Pan, HAN Guilin, et al. The hydrochemical characteristics of shallow groundwater in loess tableland and its implication to carbon cycle[J]. South to North Water Transfers and Water Science & Technology, 2017, 15(5): 121-126. (in Chinese)

黄土塬区浅层地下水化学特征及其碳循环意义

宋超^{1,2}, 王攀¹, 韩贵琳², 石迎春¹

(1. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 石家庄 050061; 2. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083)

摘要: 对甘肃省灵台县独店镇秋射村黄土剖面浅层地下水的水化学组成、溶解无机碳(DIC)、溶解有机碳(DOC)、颗粒有机碳(POC)等进行了取样分析, 对其 $\delta^{13}C_{DIC}$ 和 $\delta^{13}C_{POC}$ 的特征及其控制因素进行了探讨, 并评估了降雨补给过程中的碳酸盐风化碳汇强度。结果表明, 研究区地下水的水化学类型为 $HCO_3^- \cdot Ca \cdot Mg$ 型, 其方解石饱和指数 SI_c 大于0, 已经饱和, 但尚未达到大规模沉淀的程度。研究区黄土浅层地下水的DIC变化范围为5.25~5.45 mmol/L, DOC含量为0.59~0.62 mg/L, 明显低于地表水体; 而POC稍高, 这是因为黄土颗粒物的混入造成。泉水和井水的 $\delta^{13}C_{DIC}$ 变化范围在-9.19‰~-8.90‰之间, 其较高的 $\delta^{13}C$ 与碳酸盐风化-沉积过程中反复的碳同位素交换有关。而 $\delta^{13}C_{POC}$ 变化范围在-19.99‰~-18.87‰之间, 与黄土有机碳同位素特征基本一致。地下水中的 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来源于碳酸盐的化学风化。根据风化反应的离子平衡关系, 计算得到研究区的风化碳汇为2.82 mmol/L, 即每有1 L的降水入渗到零通量面以下, 就会产生2.82 mmol的碳汇。

关键词: 黄土; 地下水; 泉水; 水化学; 无机碳; 碳循环

中图分类号: P641, X142 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-1683(2017)05-0121-06

The hydrochemical characteristics of shallow groundwater in loess tableland and its implication to carbon cycle

SONG Chao^{1,2}, WANG Pan¹, HAN Guilin², SHI Yingchun¹

(1. The Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, China; 2. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: We analyzed the hydrochemical composition, dissolved inorganic carbon (DIC), dissolved organic carbon (DOC), particulate organic carbon (POC) in the shallow groundwater of a loess profile in Qiushe village, Dudian town, Lingtai county, Gansu province of Northwestern China, discussed the characteristics and controlling factors of the $\delta^{13}C_{DIC}$ and $\delta^{13}C_{POC}$, and assessed the CO_2 consumption of carbonate weathering during rainfall recharge. The results showed that the hydrochemical type of the groundwater in the study area was the $HCO_3^- \cdot Ca \cdot Mg$ type. The saturation index of calcite (SI_c) was above 0, indicating full saturation but no massive precipitation yet. The DIC concentration in the shallow groundwater of the loess area was 5.25~5.45 mmol/L and the DOC concentration was 0.59~0.62 mg/L, which were lower than those in surface water. The POC concentration was high due to the mixture of loess particle matter. The $\delta^{13}C$ of DIC in spring water and well water ranged from -9.19‰ to -8.90‰. This might be associated with the repeated exchange of C isotope during the process of carbonate weathering and precipitation. The $\delta^{13}C_{POC}$ ranged from -19.99‰ to -18.87‰, which was consistent with the isotope ratio of the organic carbon in loess. The HCO_3^- , Ca^{2+} and Mg^{2+} in groundwater mainly came from the weathering of carbonate in loess. According to the ion balance of carbonate weathering reaction, we calculated the CO_2 sink by carbonate weathering in the study area to be 2.82 mmol/L. In other words, 2.82 mmol CO_2 can be absorbed by carbonate weathering when every 1 L rainfall infiltrates be

收稿日期: 2016-08-11 修回日期: 2017-01-20 网络出版时间: 2017-08-29

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/13.1334.TV.20170829.1929.020.html>

基金项目: 自然科学基金项目(41403107; 41325010); 地科院水环所基本科研业务费项目(SK201208); 中国地质调查项目(12120113005900)

Funds: National Natural Science Foundation of China (41403107; 41325010); Basic Science Research Fund from the Institute of Hydrogeology and Environmental Geology (SK201208); China Geological Survey Projects (12120113005900)

作者简介: 宋超(1982-), 男, 甘肃灵台人, 博士研究生, 主要从事环境地球化学方面的研究。E-mail: chaosong@qq.com

low the zero flux plane.

Key words: loess; groundwater; spring water; hydro chemistry; inorganic carbon; carbon cycle

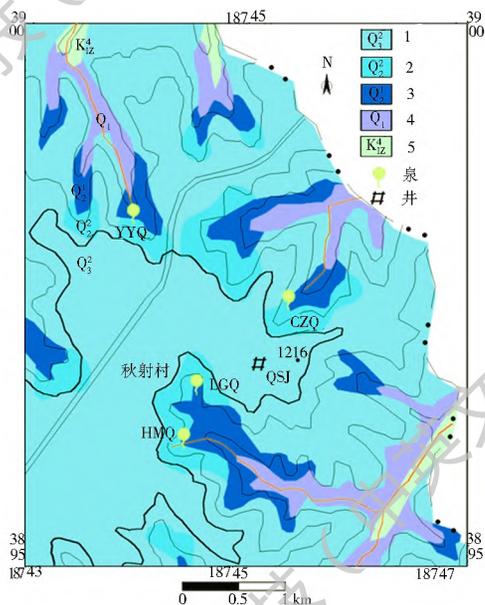
我国北方黄土高原面积达 64 万 km², 典型部位的黄土覆盖厚度达 200 m 以上, 与南方岩溶区一样, 同属巨大的碳库^[1], 在区域甚至全球碳循环中扮演着重要角色。在未经后期风化淋滤的黄土中, CaCO₃ 的含量大于 12%, 甚至高达 16.1%, 钙结核淀积层的含量变化范围为 49%~62%^[2]。文启忠等的研究表明, 原生方解石在黄土碳酸盐中所占比例仅为 2%~20.8%, 平均为 10.3%, 大部分都为次生碳酸盐^[3]; 另一方面, 黄土地区大量的地表水/地下水水化学资料^[4-10] 表明黄土地区水体中的主要阴离子是 HCO₃⁻。这两方面均表明黄土碳酸盐的溶解沉积过程是黄土中的主要地球化学过程, 且该过程中所涉及的碳的迁移与转化对于区域/全球碳循环具有重要的科学意义。

泉水作为地下水的天然露头, 通常被用于捕获水、岩石(土壤)、大气、微生物各个圈层中碳循环机制及其碳通量的信息^[11-15]。但截止目前, 与我国南方喀斯特地区较为深入的研究程度相比, 黄土地区以碳循环为视角对泉水进行类似的研究还不多见。赵景波等^[16-18] 先后报道了陕西秦岭翠华山泉(片麻岩、混合岩裂隙出露)、水秋池泉(片麻岩、混合岩裂隙出露)、镇安县渔洞河村灰岩岩溶泉以及长安县杨万村黄土泉(第5层黄土中出露)的泉水化学特征。但这些研究对于深入理解黄土地区碳循环机制及其碳汇效应还不够。本文以甘肃省灵台县独店镇秋射村黄土剖面出露的泉水为研究对象, 通过取样分析其水化学特征、溶解无机碳(DIC)含量、颗粒有机碳(POC)含量、溶解有机碳(DOC)含量以及 δ¹³C_{DIC} 和 δ¹³C_{POC}, 试图从“水”的角度更好地理解黄土塬区土壤的碳循环过程, 旨在进一步揭示黄土深层碳库, 为黄土碳汇的潜力评估提供科学依据。

1 研究区概况

本研究的黄土剖面位于甘肃省平凉市灵台县独店镇秋射村(107°41′08.79″E; 35°10′08.13″N; 图1), 与陕西省长武县毗邻, 距甘陕交界处仅有 5 km。研究区为宽 1.1~1.5 km 不等的长条形黄土残塬地貌, 塬面比较完整、平坦, 其海拔高度大约 1 240 m。研究区属暖温带半湿润大陆性季风气候, 年均气温 9.2℃; 平均降雨量 605.5 mm, 主要集中在 7 月-9 月 3 个月; 多年平均蒸发度 1 415~1 492

mm。大气降水下渗补给地下水, 然后向塬周围运动, 以下降泉形式向塬边沟谷排泄。整个含水层呈中间部位厚度大、四周薄的缓丘状。研究区残塬中心部位的地下水埋深 56~60 m, 含水层厚度 25 m, 最大涌水量为 199 m³/d^[19], 在塬区周边, 由于沟谷对地下水的疏干作用, 地下水埋深则在 80 m 以上, 含水层厚度也相应变薄。包气带土层较厚, 且夹有多层由古土壤(亚黏土), 致使降雨的入渗速率较慢(33~94 mm/a), 补给周期较长^[20-23]。残塬四周沟内黄土剖面均有常年性泉水出露(LGQ、HMQ、CZQ、YYQ; 图1), 其中 LGQ 的流量为 0.43 L/s^[19]。地下水化学特征较为稳定, 无明显的季节变化等特征(未发表数据, 另文讨论)。本研究区的黄土泉均沿黄土沟流动, 先汇入黑河, 再汇入泾河, 最后汇入渭河。区内井水 QSJ 作为当地居民生活用水(图1)。



(1) 晚更新世黄土(亚砂土); (2) 橙黄色中更新世黄土夹浅红色古土壤; (3) 深黄色中更新世黏土夹钙结核层; (4) 浅红色早更新世黏土夹钙结核层; (5) 黄灰色、棕灰色、棕黄色白垩纪砾状粗砂岩、砾岩

图1 研究区水文地质概况

Fig. 1 The hydrogeological sketch map of the study area

2 样品采集与分析方法

泉水常被用于进行碳酸盐化学风化机制及其碳汇的相关研究^[11-15], 黄土层中由降水-补给-排泄驱动的碳酸盐风化过程可以利用黄土泉水(浅层地下水的天然露头)来加以探索。由于 LGQ、HMQ、CZQ、YYQ 和 QSJ 属于同一含水层, 加之黄土层出露的

泉水在雨季易受雨水冲刷、泉口坍塌、水土流失等因素的干扰,本研究首先选择在干扰因素相对较少的冬季(先后于2012年1月20日和2013年1月15日)对泉水LGQ和井水Q SJ进行了采样分析与研究(图1)。为了解研究区雨水水化学的背景特征和探讨碳酸盐风化碳汇效应,本研究于2012年8月31日对区内雨水进行了一次取样分析。

2.1 现场监测与样品采集

水温、pH值、电导率、溶解氧和氧化还原电位等参数使用便携式水质自动监测仪现场测量。采集的水样在野外利用Whatman GF/F玻璃纤维滤膜过滤。取约40 mL过滤液用6 mol/L盐酸酸化至pH=2,带回实验室用于DOC浓度的测定。取过滤过约10 L水的滤膜,带回实验室,一部分用于POC浓度的测定,另一部分经高温燃烧为CO₂,收集于真空管中纯化用于测 $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ 。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 样品在野外采用“直接沉淀法”密封带回实验室处理。

2.2 实验室分析

阳离子K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺使用电感耦合等离子体发射光谱仪测定。阴离子SO₄²⁻、Cl⁻和NO₃⁻使用离子色谱法测定。HCO₃⁻用酸标准溶液滴定法。水样DOC采用总有机碳/氮分析仪测定。样品的POC浓度利用元素分析仪测定。DIC和POC的 $\delta^{13}\text{C}$ 值利用MAT-253质谱仪进行测定。

3 结果与分析

3.1 水化学特征

地下水及雨水的水化学特征测试结果见表1。由表1可知,泉水(LGQ)与井水(QSJ)的水化学特征基本相似,这是因为它们属于同一含水层^[19]。研究区的地下水pH值约为7.50左右,电导率为505 $\mu\text{s}/\text{cm}$,溶解氧约为80%左右,水温基本在13.5℃上下,氧化还原电位为233.2~273.2 mV。泉水及井水的阴阳离子浓度显示该区地下水的阴离子主要是HCO₃⁻,阳离子主要是Ca²⁺和Mg²⁺。按照水化学的舒卡列夫分类方法,LGQ属于HCO₃⁻-Ca·Mg型水。一般地,地下水中HCO₃⁻主要来源于碳酸盐矿物及土壤CO₂,而Ca及Mg主要来源于碳酸盐矿物。因此,研究区黄土地下水化学主要受控于碳酸盐矿物的化学风化过程。泉水和井水的方解石饱和指数SI_c为0.31~0.40,表明地下水方解石已经饱和,但由于其SI_c较低,说明还没有达到大规模沉淀的趋势。而雨水LTY的SI_c为-3.39,小于0,表明雨水有较强的侵蚀能力。泉水和井水的白云石溶

解指数表明其也基本处于近饱和状态。但石膏没有饱和,还有溶解能力。

表1 泉水、井水和雨水的水化学分析结果

Tab. 1 The results of hydrochemical analysis of spring water, well water, and rainfall

| 泉 | LGQ | Q SJ | LTY | LGQ | Q SJ |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|
| 类型 | 泉水 | 井水 | 雨水 | 泉水 | 井水 |
| 采样日期 | 20120115 | 20120115 | 20120831 | 20130120 | 20130120 |
| pH值 | 7.48 | 7.51 | 6.27 | 7.42 | 7.53 |
| 电导率/ $(\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1})$ | 508.0 | 501.0 | - | 504.0 | 505.0 |
| DO (%) | 78.4 | 79.2 | - | 78.4 | 86.0 |
| T (°C) | 13.1 | 13.2 | - | 13.2 | 13.5 |
| ORP/mv | 284.3 | 265.3 | - | 273.3 | 233.2 |
| K ⁺ / $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | 0.77 | 0.70 | 0.30 | 0.51 | 0.69 |
| Na ⁺ / $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | 22.00 | 21.96 | 0.58 | 22.08 | 23.64 |
| Ca ²⁺ / $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | 64.17 | 61.03 | 1.06 | 70.13 | 69.07 |
| Mg ²⁺ / $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | 19.87 | 20.36 | 0.01 | 21.33 | 21.10 |
| Cl ⁻ / $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | 5.52 | 4.49 | 1.25 | 4.45 | 4.09 |
| SO ₄ ²⁻ / (mg/L) | 12.24 | 4.80 | 3.00 | 7.07 | 7.55 |
| HCO ₃ ⁻ / $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | 320.0 | 317.1 | 5.97 | 320.5 | 332.2 |
| NO ₃ ⁻ / $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | 10.04 | 11.00 | 0.92 | 12.57 | 11.91 |
| NICB | 4.84 | 4.74 | -2.34 | 5.34 | 5.31 |
| SI _c | 0.39 | 0.40 | -3.39 | 0.31 | 0.32 |
| SI _d | 0.63 | 0.68 | -8.46 | 0.29 | 0.30 |
| SI _g | -2.55 | -2.98 | -4.57 | -2.72 | -2.74 |

注:无机电荷平衡标准化NICB=(TZ⁺-TZ⁻)/TZ⁺,TZ⁺=Na⁺+K⁺+2Mg²⁺+2Ca²⁺,TZ⁻=Cl⁻+2SO₄²⁻+HCO₃⁻+NO₃⁻;SI_c为方解石饱和指数;SI_d为白云石饱和指数;SI_g为石膏饱和指数,饱和指数利用Phreeqc软件计算。

3.2 地下水DIC、DOC和POC含量

地下水的DIC、DOC、POC结果见表2。其中LGQ和Q SJ的DIC为5.25 mmol/L和5.45 mmol/L,DOC为0.59 mg/L和0.62 mg/L。LGQ的POC(0.78 mg/L)含量明显低于Q SJ(2.17 mg/L),这是因为LGQ出露于古土壤(亚黏土)层,黄土颗粒物混入较少。而机井Q SJ本身的结构较简单,抽水时均有黄土/古土壤的颗粒物沉淀,导致其POC较高。

表2 地下水DIC、DOC、POC的结果

Tab. 2 The results of groundwater DIC, DOC, POC

| 类型 | 采样日期 | DIC / $(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$ | DOC / $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | POC / $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | DOC/POC | |
|------|------|---|---------------------------------------|---------------------------------------|---------|------|
| LGQ | 泉水 | 20130120 | 5.25 | 0.59 | 0.78 | 0.76 |
| Q SJ | 井水 | 20130120 | 5.45 | 0.62 | 2.17 | 0.24 |

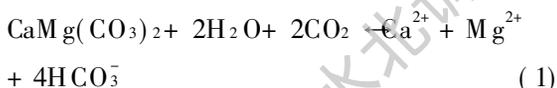
注:DIC=H₂CO₃+HCO₃⁻+CO₃²⁻,但当pH=7~9时,HCO₃⁻是DIC主要存在形式^[24]

黄土浅层地下水DOC远低于地表水。本研究

中发现地下水中的 DOC 含量(0.59~0.62 mg/L)较地表水低(黄河 DOC 1.51~2.88 mg/L, 均值 2.29 mg/L; 长江口 DOC 1.30 mg/L; 世界河流 DOC 背景值 5.0~6.0 mg/L^[7]), 该结论与其他研究得到的结果一致^[25]。Leehneer 等^[26]测定了美国五个不同类型的含水层中地下水, 所有含水层中水体的 DOC 中值都在 0.5~0.7 mg/L 范围内, 远低于地表水 DOC 的量^[27]。实际上, 大多数关于地下水和地表水 DOC 方面的研究都表明, 地下水中 DOC 含量, 尤其是天然出露的泉水中 DOC 含量都小于地表水中 DOC 的量^[28-34]。相对地表水和地下水, 表层土壤水含有较高的 DOC, 但是随着土壤深度的增加, 土壤水 DOC 含量不断减少, 这表明土壤吸附作用等固定了大量的 DOC。因为深层土壤中 DOC 一般受控于土壤吸附与解吸、生物分解排泄、微生物活动消耗以及土壤溶液的水力过程等^[31]。研究区包气带厚达 50 m, 且夹多层古土壤层, 在降水的入渗补给过程中, DOC 极易被古土壤层吸附和微生物分解, 从而使其浓度降低。

3.3 碳同位素

本次研究的泉水和井水的同位素结果见表 3, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 大约在 -9.19‰~ -8.90‰, 而 $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ 大约在 -19.99‰~ -18.87‰ 之间。其中, 偏正 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (-9.19‰~ -8.90‰) 主要是因为黄土含水层的补给周期较长^[20-23], 水体中的 DIC 反复与黄土碳酸盐通过反应(1)进行碳同位素交换所致。



因为黄土碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -9‰~ -6‰。典型黄土剖面土壤有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -24‰~ -18‰^[35], 而相关研究表明黄土地层中土壤 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 在 -11.14‰~ -15.48‰ 之间。在降雨-入渗过程中(雨水在大气过程中的溶解的碳酸盐对地下水无机碳的影响可以不予考虑^[36]), 雨水溶解黄土中的碳酸盐矿物, 造成较为偏正的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 。而由于研究区的地下水的 POC 主要来源于黄土颗粒物, 因此其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ (-19.99‰~ -18.87‰) 主要受黄土有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 的控制。

表 3 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ 的结果

Tab. 3 The results of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$

| 类型 | 日期 | $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (‰) | $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ (‰) |
|--------|----------|--|--|
| LGQ 泉水 | 20130120 | -9.19 | -19.99 |
| QSJ 井水 | 20130120 | -8.90 | -18.87 |

3.4 黄土碳酸盐风化碳汇

黄土地下水由大气降水补给^[20-23, 37-38], 从降雨-入渗-补给过程中, 黄土中碳酸盐的化学风化释放的 HCO_3^- ($\text{HCO}_3^- \text{CaCO}_3$) 与 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 在摩尔数上相等的(如式 1)。水中从土壤或大气中吸收的 CO_2 ($\text{HCO}_3^- \text{CO}_2$) 摩尔数即可通过计算水中 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 摩尔数算出^[39]。即碳酸盐化学风化吸收的 CO_2 计算模型(碳酸盐风化碳汇模型)为:

$$\text{CO}_2 \text{ sink} = \text{HCO}_3^- \text{ total waters} - (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) \text{ total waters} \quad (2)$$

研究区雨水中的主要阴阳离子浓度分别是: Na^+ (0.58 mg/L)、 K^+ (0.30 mg/L)、 Ca^{2+} (1.06 mg/L)、 Mg^{2+} (0.01 mg/L)、 Cl^- (1.25 mg/L)、 SO_4^{2-} (3.00 mg/L)、 NO_3^- (0.92 mg/L), 其主要离子浓度都较低, 可见地下水中的较高的 DIC 不是直接来源于降水, 主要由于(1)所示的反应导致了黄土浅层地下水以 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 为主要阴阳离子的地下水化学特征。在计算时, 通常不考虑降水中溶解的微量 DIC^[24]。

根据 LGQ 与 LTY 水化学数据, 根据碳酸盐风化碳汇模型(2), 计算得到黄土地区碳酸盐风化碳汇强度为:

$$\text{CO}_2 \text{ sink} = 5.20 - (1.53 + 0.85) = 2.82 \text{ mmol/L}$$

但要计算其年碳汇的总量, 需要知道该地区的有效补给量^[40]。但由于黄土地区的降水有效补给量目前还存在争议。因此, 本文暂不做进一步讨论。

4 结论

(1) 研究区的水化学类型为 $\text{HCO}_3^- \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 型。泉水的方解石饱和指数 SIc 都大于 0, 表明其已经饱和, 但其饱和指数的大小显示其尚未达到大规模沉淀的趋势。

(2) 黄土浅层地下水的 DOC 较低(0.59~0.62 mg/L), 明显低于地表水体。而 POC 稍高, 这是因为黄土颗粒物的混入造成。泉水和井水的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 大约在 -9.19‰~ -8.90‰, 其偏正的 $\delta^{13}\text{C}$ 与碳酸盐风化-沉积过程中反复的碳同位素交换有关。而 $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ 大约在 -19.99‰~ -18.87‰ 之间, 表明其主要受黄土有机碳同位素的控制。

(3) 地下水中的 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来源于碳酸盐的化学风化。根据风化反应的离子平衡关系, 计算得到研究区的风化碳汇为 2.82 mmol/L, 即每有 1 L 的降水入渗到零通量面以下, 就会产生 2.82 mmol 的碳汇。

参考文献(References):

- [1] 万国江,王仕禄.我国南方岩溶区和北方黄土区的大气CO₂效应[J].第四纪研究,2000,20(4):305-315.(WAN Guojiang, WANG Shi lu. Effects of the atmospheric CO₂ in karst area of southern and loess area of northern China[J]. Quaternary Sciences, 2000, 20(4): 305-315. (in Chinese))
- [2] 赵景波.陕西长武古土壤深部风化剖面与环境研究[J].中国沙漠,2000,20(3):252-255.(ZHAO Jing bo. Deep weathered section under paleosols and environment in Changwu of Shaanxi[J]. Journal of Desert Research, 2000, 20(3): 252-255. (in Chinese))
- [3] 文启忠.中国黄土地球化学[M].北京:科学出版社,1989,1-285.(WEN Qi zhong. Geochemistry of the Chinese Loess[M]. Beijing: Science Press, 1989, 1-285. (in Chinese))
- [4] 李晶莹,张经.黄河流域化学风化作用与大气CO₂的消耗[J].海洋地质与第四纪地质,2003,23(2):43-49.(LI Jing ying, ZHANG Jing. Chemical weathering processes and atmospheric CO₂ consumption in the yellow river drainage basin[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2003, 23(2): 43-49. (in Chinese))
- [5] 陈静生,王飞越,何大伟.黄河水质地球化学[J].地学前缘,2006,13(1):58-73.(CHEN Jing sheng, WANG Fei yue, HE Da wei. Geochemistry of water quality of the yellow river basin[J]. Earth Science Frontiers, 2006, 13(1): 58-73. (in Chinese))
- [6] 温志超.夏季黄河流域化学风化及无机碳运输研究[D].青岛:中国海洋大学,2009:1-61.(WEN Zhi chao. Study of chemical weathering in the Huanghe drainage basin and transportation character of the dissolved carbon in summer[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2009: 1-61. (in Chinese))
- [7] 徐雪梅.秋季黄河主流碳的输运特征[D].青岛:中国海洋大学,2008:1-65.(XU Xue mei. Study of the carbon content and transportation character of the yellow river in autumn[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2008: 1-65. (in Chinese))
- [8] 苏征,张龙军,王晓亮.黄河河流水体二氧化碳分压及其影响因素分析[J].海洋科学,2005,29(4):41-44.(SU Zheng, ZHANG Long jun, WANG Xiao liang. Influencing factors of partial pressure of CO₂ in Huanghe (Yellow) river[J]. Marine Sciences, 2005, 29(4): 41-44. (in Chinese))
- [9] 潘峰,张清寰,何建华.甘肃董志塬地区第四系地下水补给环境与水化学特征演化[J].干旱区地理,2014,37(1):9-18.(PAN Feng, ZHANG Qing huan, HE Jian hua. Groundwater recharge environment and geochemistry evolution of the quaternary aquifer in the Dunzhiyuan region, Gansu Province[J]. Arid Land Geography, 2014, 37(1): 9-18. (in Chinese))
- [10] 何渊.鄂尔多斯盆地浅层地下水水化学形成规律研究[J].人民黄河,2014,36(8):83-86.(HE Yuan. Hydrochemical distribution and forming analysis of the shallow groundwater in Ordos desert plateau[J]. Yellow River, 2014, 36(8): 83-86. (in Chinese)) DOI: 10.3969/j.issn.1000-1379.2014.08.025
- [11] Jiang Y, Hu Y, Schirmer M. Biogeochemical controls on daily cycling of hydrochemistry and $\delta^{13}C$ of dissolved inorganic carbon in a karst spring-fed pool[J]. Journal of Hydrology, 2013, 478(0): 157-168. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2012.12.001
- [12] Zhao M, Zeng C, Liu Z, et al. Effect of different land use/land cover on karst hydrogeochemistry: A paired catchment study of Chenqi and Dengzhanhe, Puding, Guizhou, SW China[J]. Journal of Hydrology, 2010, 388(1-2): 121-130. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2010.04.034
- [13] Liu Z, Li Q, Sun H, et al. Seasonal, diurnal and storm scale hydrochemical variations of typical epikarst springs in subtropical karst areas of SW China: Soil CO₂ and dilution effects[J]. Journal of Hydrology, 2007, 337(1): 207-223. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2007.01.034
- [14] 刘再华, Wolfgang Dreybrodt.岩溶作用动力学与环境[M].北京:地质出版社,2007:1-236.(LIU Zai hua, Wolfgang Dreybrodt. Karst dynamics and environment[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2007: 1-236. (in Chinese))
- [15] 袁道先.中国岩溶动力学系统[M].北京:地质出版社,2002:1-275.(YUAN Dao xian. Karst dynamic system of China[M]. Beijing: geological publishing house, 2002: 1-275. (in Chinese))
- [16] 肖军,赵景波.黄土岩溶泉岩溶发育特征综合研究[J].中国沙漠,2006,26(2):180-183.(XIAO Jun, ZHAO Jing bo. Comprehensive research on development characteristics of loess karst spring[J]. Journal of Desert Research, 2006, 26(2): 180-183. (in Chinese))
- [17] 赵景波,肖军,李瑜琴,等.陕西秦岭翠华山泉水化学成分研究[J].第四纪研究,2005,25(5):568-572.(ZHAO Jing bo, XIAO Jun, LI Yu qin, et al. Chemical composition of the Cuihua mountain's spring in the Qinling mountains in Shaanxi[J]. Quaternary Sciences, 2005, 25(5): 568-572. (in Chinese))
- [18] 赵景波,袁道先,李胜利,等.陕西长安杨万村黄土岩溶泉研究[J].干旱区研究,2004,21(4):318-322.(ZHAO Jing bo, YUAN Dao xian, LI Sheng li, et al. Study on the karst springs in Yangwan village, Chang'an county, Shaanxi Province[J]. Arid Zone Research, 2004, 21(4): 318-322. (in Chinese))
- [19] 甘肃省地质局水文一队.甘肃省泾川、灵台、崇信三县农田供水水文地质勘查报告[R].1981.(Hydrogeology Team 1 of Gansu Bureau of Geology, Mineral Exploration and Development. Report of hydrogeological exploration for irrigation in Jingchuan, Lingtai, Chongxin counties of Gansu Province[R]. 1981. (in Chinese))
- [20] Gates J B, Scanlon B R, Mu X, et al. Impacts of soil conservation on groundwater recharge in the semi arid Loess Plateau, China[J]. Hydrology Journal, 2011, 19(4): 865-875. DOI: 10.1007/s10040-011-0716-3
- [21] Huang T, Pang Z. Estimating groundwater recharge following land use change using chloride mass balance of soil profiles: a case study at Guyuan and Xifeng in the Loess Plateau of China[J]. Hydrogeology journal, 2011, 19(1): 177-186. DOI: 10.1007/s10040-010-0643-8
- [22] Huang T, Pang Z, Edmunds W M. Soil profile evolution following land use change: implications for groundwater quantity and quality[J]. Hydrological Processes, 2013, 27(8): 1238-1252. DOI: 10.1002/hyp.9302

- [23] Huang T, Yang S, Liu J, et al. How much information can soil solute profiles reveal about groundwater recharge? [J]. *Geosciences Journal*, 2016: 1-8. DOI: 10.1007/s12303-015-0069-3
- [24] Liu Zai hua, Dreybrodt W., Wang Jing, et al. A possible important CO₂ sink by the global water cycle [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2008, 53(3): 407-407. DOI: 10.1007/s11434-008-0096-9.
- [25] 李思亮. 喀斯特城市地下水 C、N 同位素地球化学- 污染物迁移和转化研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2005: 1-117. (LI Si liang. Carbon and nitrogen isotope geochemistry of karst groundwater in city: implication for contamination transportation and transformation[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2005: 1-117. (in Chinese))
- [26] Leenheer J A, Malcolm R L, Mckinley P W, et al. Occurrence of dissolved organic carbon in selected ground-water samples in the United States [J]. *Journal Research U. S. Geological Survey*, 1974, 2(3): 361-369.
- [27] Malcolm R L, Durum W H. Organic carbon and nitrogen concentrations and annual organic carbon load of six selected rivers of the United States[R]. *Organic Substances in Water, Geological Survey Water-supply Paper, 1817-F*. 1976: 1-26
- [28] Fisher S G, Likens G E. Energy flow in Bear Brook, New Hampshire: an integrative approach to stream ecosystem metabolism [J]. *Ecological monographs*, 1973, 43(4): 421-439. DOI: 10.2307/1942301
- [29] Baker C D, Bartlett P D, Farr I S, et al. Improved methods for the measurement of dissolved and particulate organic carbon in fresh water and their application to chalk streams [J]. *Freshwater Biology*, 1974, 4(5): 467-481. DOI: 10.1111/j.1365-2427.1974.tb00109.x
- [30] Medowell W H, Fisher S G. Autumnal processing of dissolved organic matter in a small woodland stream ecosystem [J]. *Ecology*, 1976: 561-569. DOI: 10.2307/1936440
- [31] Neff J C, Asner G P. Dissolved organic carbon in terrestrial ecosystems: Synthesis and a model [J]. *Ecosystems*, 2001, 4(1): 29-48. DOI: 10.1007/s100210000058
- [32] 魏秀国, 李宁利, 沈承德, 等. 西江水体有机碳含量变化及悬浮物碳同位素的意义 [J]. *地理科学*, 2011, 31(2): 166-171. (WEI Xiur guo, LI Ning li, SHEN Cheng de, et al. Riverine organic carbon content and significance of carbon isotopic con-
- position in the Xijiang River, China [J]. *Scientia Geographica Sinica*, 2011, 31(2): 166-171. (in Chinese))
- [33] Thurman E M. *Organic geochemistry of natural waters* [M]. Springer, 1985: 1-497. DOI: 10.1007/978-94-009-5095-5
- [34] 王华, 张春来, 杨会, 等. 利用稳定同位素技术研究广西桂江流域水体中碳的来源 [J]. *地球学报*, 2011, 32(6): 691-698. (WANG Hua, ZHANG Chun-lai, YANG Hui, et al. The application of stable carbon isotope to the study of carbon sources in Guijiang watershed, Guangxi [J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2011, 32(6): 691-698. (in Chinese))
- [35] An Z S, Huang Y S, Liu W G, et al. Multiple expansions of C4 plant biomass in East Asia since 7 Ma coupled with strengthened monsoon circulation [J]. *Geology*, 2005, 33(9): 705-708. DOI: 10.1130/G21423.1
- [36] Grossman E L. Stable carbon isotopes as indicators of microbial activity in aquifers [J]. *Manual of environmental microbiology*, 1997: 565-576.
- [37] 刘心彪, 周斌, 魏玉涛. 基于环境同位素的陇东盆地地下水分析 [J]. *干旱区研究*, 2009(6): 804-810. (LIU Xinbiao, ZHOU Bin, WEI Yutao. Analysis on groundwater based on environmental isotope in the Longdong basin [J]. *Arid Zone Research*, 2009(6): 804-810. (in Chinese))
- [38] 黄天明. 土地利用变化对地下水补给和水质的影响: 以黄土高原为例 [D]. 北京: 中国科学院地球与地球物理研究所, 2011. (HUANG Tianming. Study on groundwater recharge in typical loess plains in the Loess Plateau of China [D]. Beijing: Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, 2011. (in Chinese))
- [39] Perrin A, Probst A, Probst J. Impact of nitrogenous fertilizers on carbonate dissolution in small agricultural catchments: Implications for weathering CO₂ uptake at regional and global scales [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2008, 72(13): 3105-3123. DOI: 10.1016/j.gca.2008.04.011
- [40] 刘再华. 岩溶作用及其碳汇强度计算的“入渗平衡化学法”——兼论水化学径流法和溶蚀试片法 [J]. *中国岩溶*, 2011, 30(4): 379-382. (LIU Zai hua. "Method of maximum potential dissolution" to calculate the intensity of karst process and the relevant carbon sink: with discussions on methods of solute load and carbonate rock tablet test [J]. *Carsologica Sinica*, 2011, 30(4): 379-382. (in Chinese))