

不同地质背景水库区夏季水-气界面温室气体交换通量研究

李建鸿^{1,2}, 蒲俊兵^{1*}, 孙平安¹, 袁道先^{1,2}, 刘文^{1,2}, 张陶^{1,2}, 莫雪^{1,2}

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所/国土资源部、广西岩溶动力学重点实验室, 桂林 541004; 2. 西南大学地理科学学院, 重庆 400715)

摘要: 岩溶水库水化学特征受碳酸盐岩溶蚀风化产物所控制, 形成“富钙偏碱高溶解无机碳”的特殊环境, 其水-气界面温室气体交换特征、过程及影响因素与其他非岩溶水库存在较大差异。为揭示不同地质背景控制下典型水库水-气界面温室气体交换的特征及控制机制, 选取广西三座不同地质背景的水库[大龙洞水库(岩溶水库)、五里峡水库(半岩溶水库)、思安江水库(非岩溶水库)], 同时运用静态箱法(FC)和模型计算法(TBL)对其水-气界面温室气体(CO_2 、 CH_4)交换通量进行比较研究。结果表明: ①两种方法获得的结果均显示, 大龙洞水库库区和出库水体均为大气 CO_2 、 CH_4 的源; 五里峡水库库区总体上为大气 CO_2 的汇、大气 CH_4 的源, 其出库水体均为大气 CO_2 、 CH_4 的源; 思安江水库库区均为大气 CO_2 的汇、大气 CH_4 的源。②无论是岩溶水库还是非岩溶水库, 其出库水体温室气体排放量远大于库区, 如何控制水库出库水体的 CO_2 、 CH_4 释放问题值得关注。③在没有大量淹没土壤有机质和植物的情况下, 由岩溶地下水补给的水库水-气界面 CH_4 交换通量与其他半岩溶水库和非岩溶水库差别较小, 但由于富含DIC水体的输入及受水库热分层的影响, 其 CO_2 交换通量要明显高于其他非岩溶地下水补给的水库。

关键词: 水-气界面; 温室气体交换通量; 静态箱法; 模型估算法; 地质背景

中图分类号: X524 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)11-4032-11 DOI: 10.13227/j.hj.kx.2015.11.012

Summer Greenhouse Gases Exchange Flux Across Water-air Interface in Three Water Reservoirs Located in Different Geologic Setting in Guangxi, China

LI Jian-hong^{1,2}, PU Jun-bing^{1*}, SUN Ping-an¹, YUAN Dao-xian^{1,2}, LIU Wen^{1,2}, ZHANG Tao^{1,2}, MO Xue^{1,2}

(1. Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Land and Resources & Guangxi, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China; 2. School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: Due to special hydrogeochemical characteristics of calcium-rich, alkaline and DIC-rich (dissolved inorganic carbon) environment controlled by the weathering products from carbonate rock, the exchange characteristics, processes and controlling factors of greenhouse gas (CO_2 and CH_4) across water-air interface in karst water reservoir show obvious differences from those of non-karst water reservoir. Three water reservoirs (Dalongdong reservoir—karst reservoir, Wulixia reservoir—semi karst reservoir, Si'anjiang reservoir—non-karst reservoir) located in different geologic setting in Guangxi Zhuang Autonomous Region, China were chosen to reveal characteristics and controlling factors of greenhouse gas exchange flux across water-air interface. Two common approaches, floating chamber (FC) and thin boundary layer models (TBL), were employed to research and contrast greenhouse gas exchange flux across water-air interface from three reservoirs. The results showed that: ① surface-layer water in reservoir area and discharging water under dam in Dalongdong water reservoir were the source of atmospheric CO_2 and CH_4 . Surface-layer water in reservoir area in Wulixia water reservoir was the sink of atmospheric CO_2 and the source of atmospheric CH_4 , while discharging water under dam was the source of atmospheric CO_2 and CH_4 . Surface-layer water in Si'anjiang water reservoir was the sink of atmospheric CO_2 and source of atmospheric CH_4 . ② CO_2 and CH_4 effluxes in discharging water under dam were much more than those in surface-layer water in reservoir area regardless of karst reservoir or non karst reservoir. Accordingly, more attention should be paid to the CO_2 and CH_4 emission from discharging water under dam. ③ In the absence of submerged soil organic matters and plants, the difference of CH_4 effluxes between karst groundwater-fed reservoir (Dalongdong water reservoir) and non-karst area (Wulixia water reservoir and Si'anjiang water reservoir) was less. However, CO_2 efflux in karst groundwater-fed reservoir was much higher than that of reservoir in non-karst area due to groundwater of DIC-rich input from karst aquifer and thermal stratification.

Key words: water-air interface; greenhouse gases efflux; floating chamber; thin boundary layer model; geologic setting

收稿日期: 2015-04-22; 修订日期: 2015-06-03

基金项目: 国土资源部公益性行业科研专项(201311148); 国家自然科学基金项目(41202185, 41572234); 地质调查工作项目(12120113006700, 12120113005300); 岩溶动力学重点实验室开放基金项目(14-B-03)

作者简介: 李建鸿(1988~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为岩溶环境与全球气候变化, E-mail: jianhongLi1988@163.com

* 通讯联系人, E-mail: junbingpu@karst.ac.cn

陆地地表水域生态系统是大气 CO_2 和 CH_4 的重要来源之一,包括河流^[1]、天然湖泊^[2-3]、池塘^[4]、水库^[5-9]和湿地^[10-12]。科学量化水域水-气界面 CO_2 和 CH_4 交换通量对精确评价大气温室气体浓度上升趋势具有重要意义^[13]。

有关水-气界面温室气体交换的研究开始时主要集中在北温带和寒带的软水水库、湖泊,这类的水库、湖泊水-气界面 CO_2 的排放主要与新陈代谢平衡有关^[14]。但最近研究表明软水湖泊、水库和硬水(或岩溶水)水库、湖泊的碳循环过程存在明显的差异^[15-21],了解硬水环境中水-气界面温室气体的交换特征及控制机制,有助于量化这个特殊生态系统对全球碳循环的贡献^[16]。软水水库、湖泊陆源碳输入主要以有机碳(DOC)为主^[20],有机碳在水库或湖泊内分解产生大量 CO_2 ,是其表层水体 CO_2 过饱和的主要原因^[14];但硬水(或岩溶水)水库、湖泊陆源碳输入主要以无机碳(DIC)为主,富含 DIC 水体的输入一方面可以通过直接跟大气进行交换放出 CO_2 ,另一方面可以通过形成 CaCO_3 沉淀放出 CO_2 ,这两个过程与系统中生物的新陈代谢过程无关,且由此产生的 CO_2 通量往往大于由新陈代谢活动产生的 CO_2 通量^[6,17,19]。Finlay 等^[16]2015 年最新的一项研究表明:近十年来,由于气候变暖北美中部地区春季冰封期缩短,冰下 CO_2 积累量减少,导致许多硬水湖泊春季和夏季的 pH 平均值逐年升高,增加了 CO_2 的化学吸收量,气候变暖可能减少硬水湖泊的 CO_2 排放量,使大部分硬水湖泊从向大气释放 CO_2 逐渐变为吸收大气 CO_2 。

水库水-气界面温室气体交换通量监测的主要方法包括:模型计算法(水化学平衡法)、静态箱法(通量箱法)、微气象法、遥感反演法,但由于监测技术、环境及研究对象等的差异,目前尚无一种被确定的最为完善的方法^[22]。目前最常用的方法为模型计算法(thin boundary layer models, TBL)和静态箱法(floating chamber, FC)^[13,23]。静态箱法成本低,方便拆卸与携带,可同时分析多种成分,分析精度高,结果可靠,是目前我国水库、湖泊水-气界面温室气体交换通量监测最常用的方法^[3,7-9]。但静态箱法多为手动操作,易产生人为误差,劳动强度大,且通常只能获得点上的通量数据,气体分析成本高,不适宜开展大区域、长期的监测^[2,24,25]。模型计算法取样较为方便,且多在现场对样品进行直接分析处理,减少了环境对气体分析的影响,可实现对任何

水生态系统水-气界面温室气体通量的连续监测^[26]。但模型计算法是基于气体水-气界面扩散的过程半经验模型方法,其对扩散过程的原理和驱动机制并没有很好的体现,因此模型计算的结果存在较大的不确定性^[2,25]。因原理不同监测结果通常存在一定差异,逐年来的比较研究均表明,静态箱法获得的通量结果显著高于模型计算法^[13,27]。最新一项研究^[28]表明:风速强、水汽温差越大、水深越大,这两种方法监测结果的差异就越小,且从稳定性的角度来看,峡谷河道型水库水体温室气体监测更适合使用模型计算法。

我国西南地区岩溶水库、湖泊众多,其水化学特征受碳酸盐岩溶蚀风化产物所控制,形成“富钙偏碱高溶解无机碳”的特殊硬水环境,但人们对这些岩溶水库水-气界面温室气体交换特征、过程及影响因素了解甚少。为揭示不同地质背景控制下典型水库水-气界面温室气体交换的特征及控制机制,本文选取广西三座不同地质背景的水库,同时运用静态箱法(FC)和模型计算法(TBL)对其水-气界面温室气体(CO_2 、 CH_4)交换通量进行比较研究。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

大龙洞水库位于广西上林县西燕乡,红水河支流清水江上游,库区位于 $23^\circ30'01'' \sim 23^\circ40'08''\text{N}$, $108^\circ30'02'' \sim 108^\circ36'04''\text{E}$,水库始建于 1958 年,是一座利用天然岩溶洼地并堵塞洞穴、落水洞和裂隙而形成的以灌溉为主,结合发电的大型水库。库区长十余里,宽 500~600 m,最宽处达 1 km 以上。水库水源主要由 30 号大龙洞地下河及 29 号趵龙地下河供给,地下河补给区出露地层主要为下石灰统(C_1)和中泥盆统东岗岭阶(D_2d^3)碳酸盐岩^[29],为典型的岩溶地下水补给型岩溶水库。

五里峡水库位于广西桂林市兴安县漠川河上游,库区位于 $25^\circ30'06'' \sim 25^\circ35'31''\text{N}$, $110^\circ44'41'' \sim 110^\circ47'12''\text{E}$ 之间,建于 1972 年,主要由**湘江支流漠川河**补给,库容约 1.08 亿 m^3 ,是一座以灌溉为主,兼有发电、防洪、漓江补水等综合功能的大型水库。水库中、上游库区分布于岩溶区,出露的地层主要为中泥盆统东岗岭阶(D_2d)碳酸盐岩;下游及大坝地区出露的地层主要为中泥盆统信都组(D_2x)砂岩夹页岩地层,岩溶区面积占水库库区总面积的 45%,主要岩溶地貌为峰丛谷地^[30],为地表水补给

型半岩溶水库。

思安江水库位于广西桂林市灵川县潮田乡与大境瑶族乡交界处,库区位于 $25^{\circ}13'56''\sim 25^{\circ}16'21''\text{N}$, $110^{\circ}36'27''\sim 110^{\circ}39'33''\text{E}$ 。建于1972年,主要由思

安江补给。集水区及库区为非岩溶区,出露的地层以中泥盆统郁江阶(D_2y)石英砂岩、粉砂岩夹泥岩为主,为地表水补给型非岩溶水库。各个水库环境特征如表1所示。

表1 大龙洞水库、五里峡水库和思安江水库环境特征

特征	库龄 /a	库容 $\times 10^9/\text{m}^3$	水域面积 $\times 10^6/\text{m}^2$	平均滞留时间 /d	平均水深 /m	岸线长度 $\times 10^4/\text{m}$	年均降雨量 /mm	年均温度 / $^{\circ}\text{C}$
大龙洞水库	57	1.51	8.79	260	9.54	4.05	1 584.00	21.0
五里峡水库	35	1.08	3.55	186	20.33	3.17	1 697.20	19.0
思安江水库	9	0.88	1.72	151	41.00	2.85	1 712.2	19.6

1.2 取样及实验方法

于2014年夏季在广西大龙洞水库(2014-07-12~2014-07-20)、五里峡水库(2014-08-22~2014-08-26)、思安江水库(2014-08-27~2014-08-30),根据水库特征沿流程按照库尾、库区、坝前到坝下出库河流的顺序,设置监测点。3个水库共设置29个监测点(如图1),其中大龙洞13个,五里峡水库10个,思安江水库6个(思安江水库由于坝下出库河

流难以靠近,因此放弃取样)。为尽量排除不同天气对温室气体排放带来的影响,取样期间均为晴天,取样时间在09:00~14:00。

采用自主设计制作的**浮游静态箱**^[31]进行水-气界面 CO_2 、 CH_4 交换通量观测。气体采样箱为直径30 cm,高40 cm的不锈钢圆筒,箱体内放置有隔热材料,防止因阳光直射导致箱内温度升高;采样箱内部装有小型风扇,用以充分混合箱内气体。箱体

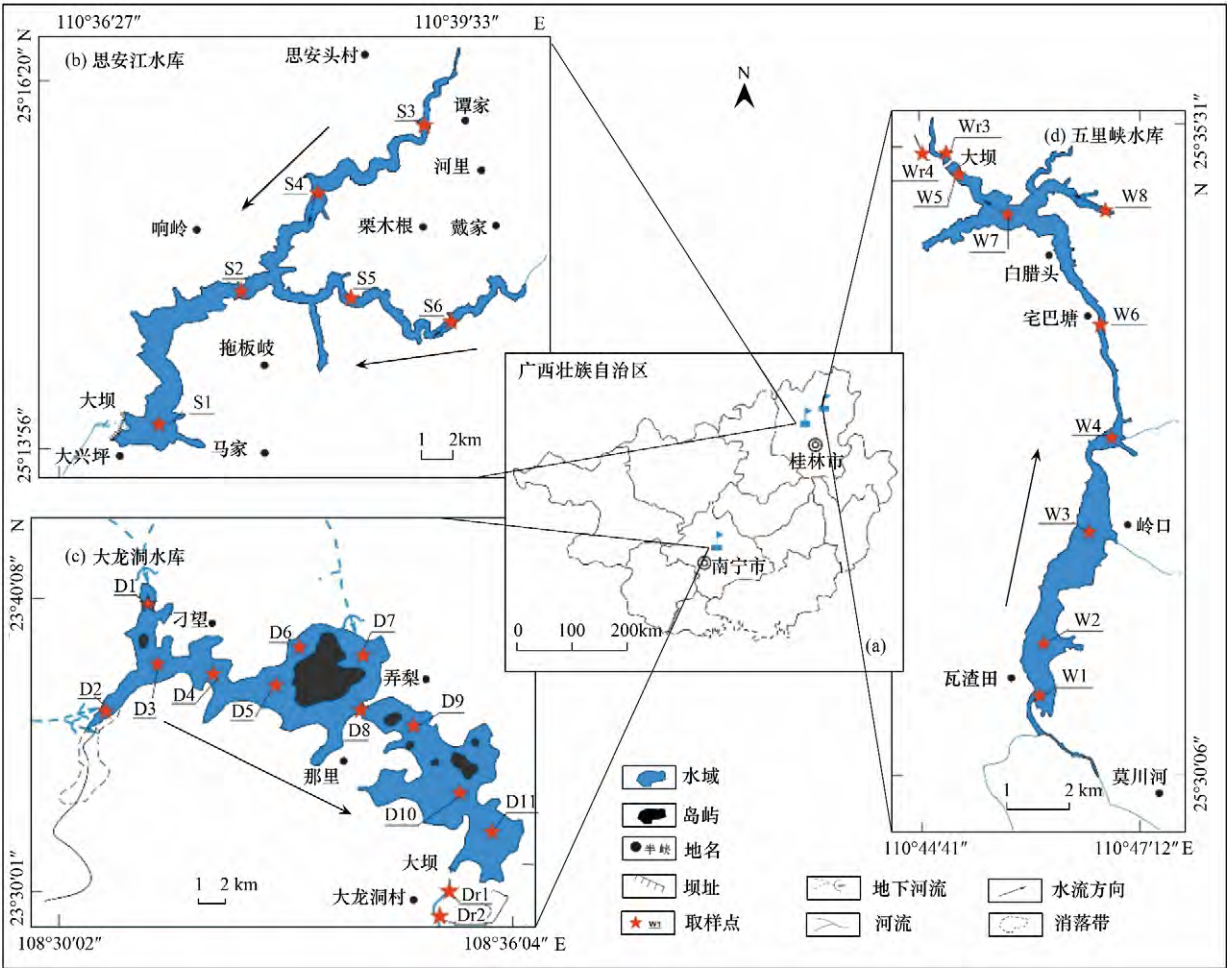


图1 大龙洞水库、五里峡水库和思安江水库采样点示意

Fig. 1 Sampling sites in Dalongdong, Wulixia and Si'anjiang water reservoirs

下水之前,接通风扇电源并将箱体倒置 5 min,使箱内气体混合均匀。静态箱下水后,利用 100 mL 针筒采集采样箱内气体作为背景浓度,然后分别隔 5、5、10、15 min 采集一次气样,共采集 5 次历时 35 min,此外研究期间每天取一个大气样品,气体样本保存于 1 L 气样袋中,密封避光保存。气样袋取回实验室后 48 h 内用 Agilent 7890B 气相色谱仪进行 CO₂ 浓度分析。采用六通阀进样(100℃),用纯度为 99.999% 的氮气为载体(21 mL·min⁻¹),先经 g3591-81121 色谱柱(60℃)分离,再通过镍转化炉(375℃)将 CO₂ 转化成 CH₄,最后用 FID(250℃)检验。用 200 × 10⁻⁶、500 × 10⁻⁶、1 000 × 10⁻⁶、2 006 × 10⁻⁶ 的 CO₂ 标气(由广西国信气体研究有限公司提供)对 Agilent 7890B 气相色谱仪进行校正,校正曲线相关系数大于 0.999。每个气体检测两次,标准偏差控制在 1% 以内,气体浓度变化的线性要求相关系数大于 0.9,否则剔除该点气体数据。所有气体测试工作均在国土资源部岩溶动力学重点实验室完成。

现场用 WTW3430 多参数水质测定仪测定水温(*T*)、溶解氧(DO)、pH 值、电导率(Spc);用 YSI6600 多参数水质测定仪测定浊度(Tb)、叶绿素 a(Chla);在 35 min 的气体取样期间内用 KANOMAX6036 手持式风速仪每分钟一次测定水面上 0.5 m 处的平均风速;用萨氏透明盘测定水体透明度;用碱度试剂盒(德国 Merck 公司)滴定 HCO₃⁻,精度为 0.01 mg·L⁻¹。阴阳离子的测定参照文献[30]进行。阴阳离子测试均在中国地质科学院岩溶地质研究所完成。

1.3 温室气体交换通量计算方法

1.3.1 静态箱法

静态箱法,是通过测定静态箱内气样浓度变化率来计算水-气界面的 CO₂ 和 CH₄ 交换通量,计算公式为^[32]:

$$\text{Flux} = \frac{\text{Slope} \times F_1 \times F_2 \times V}{F_3 \times S} \quad (1)$$

式中,Slope 为时间-浓度关系图中的斜率(× 10⁻⁶ min⁻¹);*F*₁ 为分子摩尔质量(CO₂,44 g·mol⁻¹;CH₄,16 g·mol⁻¹);*F*₂ 为 min 和 h 的转换系数(60);*V* 为浮游箱内套入的空气体积(m³);*F*₃ 为 μg 和 mg 的转换系数(1 000);*S* 为水上浮游箱的面积(m²);Flux 为温室体通量[mg·(m²·h)⁻¹]。

1.3.2 模型估算法

模型估算法,是根据空气和水体内气体成分的浓度梯度并运用 Fick 定律,通过公式(2)来估算通

量^[22]。

$$\text{Flux} = K(c_{\text{water}} - c_{\text{air}}) \quad (2)$$

式中,Flux 为 CO₂、CH₄ 通量[mg·(m²·h)⁻¹];*c*_{water} 为 CO₂ 在水体中的浓度(mmol·L⁻¹);*c*_{air} 为空气中 CO₂ 浓度(mmol·L⁻¹);*K* 为 CO₂ 交换系数(cm·h⁻¹)。

K 是模型估算中重要的参数,目前世界范围内对 *K* 的确定绝大多数研究者采用 1989 年 Jahne 等建立的数学模型[式(3)]。

$$K = K_{600}(Sc/600)^{-x} \quad (3)$$

式中 *K* 为 CO₂ 交换系数(cm·h⁻¹);*K*₆₀₀ 为六氟化硫(SF₆) 气体交换系数(cm·h⁻¹);*Sc* 为 *t*℃ 下 CO₂ 的 Schmidt 常数;*x* 为与风速相关的系数,当风速小于 3 m·s⁻¹ 时 *x* 为 0.66,当风速大于 3 m·s⁻¹ 时 *x* 为 0.5。对于湖泊及水库生态系统,以下 3 种经验公式[式(4)~(6)]最为常用,其中公式(4)来自文献[14],简称“模型 CL98”;公式(5)来自文献[33],简称“模型 MY95”;公式(6)来自文献[34],简称“模型 CW03”。

$$K_{600} = 2.07 + (0.215 \times U_{10}^{1.7}) \quad (4)$$

$$K_{600} = 0.45 \times U_{10}^{1.7} \quad (5)$$

$$K_{600} = 1.68 + (0.228 \times U_{10}^{2.2}) \quad (6)$$

$$Sc = 1911.1 - 118.11t + 3.4527t^2 - 0.04132t^3 \quad (7)$$

$$c_{\text{water}} = K_0 \times p\text{CO}_2 \quad (8)$$

$$c_{\text{air}} = \frac{p\text{CO}_{2(\text{air})} \times 101.325}{8.3144 \times (273.13 + T)} \quad (9)$$

$$\ln K_0 = 58.0931 + 90.5069 \times (100/T_k) + 22.294 \ln(T_k/100) \quad (10)$$

$$U_{10} = 1.22 \times U_1 \quad (11)$$

式中,*K*₀ 为亨利系数,即气体溶解度(mol·L⁻¹·atm⁻¹);*T*_k 为水体绝对温度(K);*T* 为水体温度(℃);*U*₁₀ 为水面上方 10 m 风速(m·s⁻¹);*U*₁ 为现场监测所得的水体上方风速(m·s⁻¹)。

水体二氧化碳分压(*p*CO₂) 则利用 WATSPEC^[35] 软件来计算:

$$p\text{CO}_2 = (\text{HCO}_3^-)(\text{H}^+)/K_h K_1 \quad (11)$$

式中 *K*_h 和 *K*₁ 分别为 H₂CO₃ 和 CO₂ 的平衡常数。

2 结果与分析

2.1 水体理化性质

各水库表层水体主要理化性质如表 2 所示。各水库表层水温在 27.2 ~ 30.7℃ 之间,pH 值在

8.05 ~ 8.63 之间,均显略碱性.大龙洞水库和思安江水库透明度较高,五里峡水库悬浮颗粒物较多,平均透明度只有 1.99 m.从 TOC、DOC、TN 等营养物质浓度来判断,3 个水库营养水平较低,但相比其他两个水库,大龙洞水库 TOC、DOC、TN 等营养物质浓度相对较高.大龙洞水库表层水体叶绿素 a(Chla)范围在 1.2 ~ 5.3 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,平均 3.12 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,溶解氧范围 9.53 ~ 10.88 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,平均 10.21 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,从这两个生物指标来判

断,大龙洞水库表层水体藻类生物总量及光合作用强度要大于其他两个水库.3 个水库表层水体的硬度及电导率相差较大,按硬度和电导率大小排序:大龙洞水库 > 五里峡水库 > 思安江水库.根据美国地质调查局制定的标准(<http://www.tvdsb.ca/uploads/ScienceProbeware/totalwaterhardness>),思安江水库、五里峡水库、大龙洞水库分别属于软水、中等软水、硬水,由此看出岩溶地下水补给型水库硬度及离子强度较高.

表 2 水体理化性质¹⁾

Table 2 Physical and chemical characteristics of the water bodies

项目	大龙洞水库	五里峡水库	思安江水库
透明度/m	1.4 ~ 5.0(3.14)	1.0 ~ 2.6(1.99)	2.5 ~ 4.0(3.22)
Chla/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	1.2 ~ 5.3(3.12)	0.6 ~ 5.3(2.19)	0.9 ~ 3.0(2.07)
水温/ $^{\circ}\text{C}$	25.3 ~ 32.0(30.7)	23.1 ~ 29.5(27.2)	28.7 ~ 29.7(29.3)
pH	7.19 ~ 8.38(8.05)	7.19 ~ 8.93(8.09)	8.55 ~ 8.68(8.63)
电导率/ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	210 ~ 347(258)	92 ~ 101(97)	63 ~ 83(75)
DO/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	9.53 ~ 10.88(10.21)	7.25 ~ 10.04(7.96)	8.45 ~ 8.98(8.72)
$\text{HCO}_3^-/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	85.4 ~ 207.4(155.1)	54.9 ~ 61.0(57.7)	30.5 ~ 36.6(33.6)
$\text{pCO}_2\times 10^{-6}$	512.86 ~ 13 489.63(2361.75)	66.07 ~ 1 000(421.0)	63.10 ~ 87.10(79.89)
TOC/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	2.98 ~ 5.07(3.50)	1.18 ~ 2.64(1.96)	1.21 ~ 2.34(1.63)
DOC/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	2.60 ~ 4.62(3.17)	1.06 ~ 2.45(1.53)	1.09 ~ 1.99(1.36)
TN/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.53 ~ 1.11(0.74)	0.44 ~ 0.65(0.65)	0.56 ~ 0.96(0.75)
硬度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	106.56 ~ 226.53(151.97)	53 ~ 68.78(59.26)	27.33 ~ 44.51(37.68)

1) 括号内为平均值

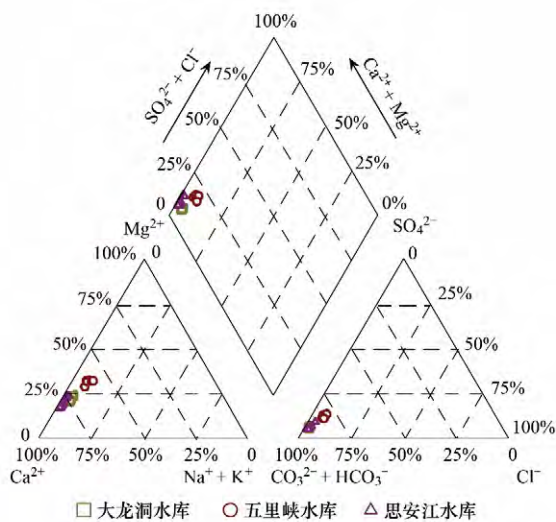


图 2 水化学三角图

Fig. 2 Ternary diagram for major ion composition in three water reservoirs

大龙洞水库的 Ca^{2+} 浓度远高于五里峡水库和思安江水库,前者约是后两者的 3 倍和 6 倍.3 个水库表层水体中 HCO_3^- 都是主要的阴离子,占总阴离子的百分比的大小分别是:大龙水库 91.96%,五里峡水库 90.50%,思安江水库 77.50%.但从绝对值

上看,大龙洞水库表层水体的 HCO_3^- 浓度要远比五里峡水库和思安江水库的高,前者分别是后两者 3 倍和 5 倍.根据各水库水化学数据(图 2)可以看出大龙洞和五里峡水库表层水体水化学类型为舒卡列夫分类法中的 HCO_3-Ca 型,思安江水库表层水体属 $\text{HCO}_3-\text{Ca} + \text{Mg}$ 型.由此可以看出大龙洞水库水化学主要受碳酸盐平衡体系控制,五里峡水库和思安江水库虽受碳酸盐平衡体系影响,但 DIC 含量相对较低.

2.2 静态箱法监测的 CO_2 交换通量

从静态箱法监测的结果来看(表 3),各水库 CO_2 交换通量差异较大.其中大龙洞水库各监测点均为大气 CO_2 的源,库区 CO_2 交换通量的范围为 36.27 ~ 247.77 $\text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ (正值表示水体向大气排放),平均值为 146.85 $\text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$,出库水体 CO_2 交换通量要远高于库区,平均 1 378.62 $\text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$,后者大概是前者的 9.37 倍.五里峡水库库区除 W4 和 W5 是大气 CO_2 的源外,其余均为大气 CO_2 的汇,范围为 - 28.49 ~ 48.30 $\text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ (负值表示水体吸收大气气体),平均值为 - 5.99 $\text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$,出库水体则均为大气

CO₂ 的源,平均 490.18 mg·(m²·h)⁻¹. 思安江水库库区均为大气 CO₂ 的汇,变化范围为 -22.83 ~ -65.31 mg·(m²·h)⁻¹,平均值为 -44.79 mg·(m²·h)⁻¹.

2.3 模型计算的 CO₂ 交换通量

表 3 显示 3 个水库库区 CO₂ 交换系数在 0.15 ~ 10.69 cm·h⁻¹ 之间,模型 CL98 > 模型 CW03 > 模型 MY95. 监测期间 3 个水库风速均较低,变化范围在 0.38 ~ 3.94 m·s⁻¹ 之间,其中五里峡水库库区平

均风速为 1.68 m·s⁻¹,大于大龙洞水库库区(0.85 m·s⁻¹) 和思安江水库库区(0.96 m·s⁻¹). 根据风速通过不同的经验公式计算出来的 CO₂ 交换系数(K) 五里峡水库 > 思安江水库 > 大龙洞水库. 大龙洞水库库区表层水体 pCO₂ 平均 1 123.90 × 10⁻⁶, 分别是五里峡水库库区和思安江水库库区的 2.64、14.07 倍. 虽然大龙洞水库库区风速最低,但由于其水体 pCO₂ 较高,因此不同模型计算的结果显示,大龙洞水库 CO₂ 交换通量仍大于其他两个水库.

表 3 水库水-气界面 CO₂ 交换通量¹⁾

Table 3 CO ₂ efflux across water-air interface in three water reservoirs										
位置	编号	pCO ₂ × 10 ⁻⁶	风速 /m·s ⁻¹	K/cm·h ⁻¹			模型计算/mg·(m ² ·h) ⁻¹			FC /mg·(m ² ·h) ⁻¹
				CL98	MY95	CW03	CL98	MY95	CW03	
大龙洞 水库	D1	519.66	0.59	3.24	0.39	2.65	-3.24	-0.39	-2.64	247.77
	D2	624.76	0.38	3.25	0.19	2.63	0.81	0.05	0.65	70.65
	D3	685.04	1.09	3.68	1.09	3.20	3.58	1.06	3.11	135.81
	D4	882.50	0.85	3.50	0.73	2.93	12.24	2.54	10.26	124.04
	D5	1 643.30	0.70	3.20	0.50	2.64	43.74	6.84	36.05	72.23
	D6	1 366.84	1.01	3.61	0.96	3.10	34.50	9.14	29.61	169.12
	D7	1 246.57	0.62	3.24	0.42	2.65	26.90	3.47	22.01	36.27
	D8	1 218.19	1.11	3.73	1.14	3.27	28.39	8.67	24.83	244.09
	D9	1 275.61	1.10	3.72	1.12	3.25	31.05	9.31	27.08	174.39
	D10	1 366.84	0.89	3.51	0.78	2.96	33.58	7.49	28.32	138.38
	D11	1 533.62	0.97	3.36	0.85	2.87	41.22	10.42	35.18	202.58
	库区平均值	1 123.90	0.85	3.46	0.74	2.92	29.75	5.67	24.25	146.85
	Dr1	13 668.37	0.38	2.52	0.15	2.04	491.76	29.47	397.90	1 603.07
五里峡 水库	Dr2	5 078.28	0.38	2.70	0.16	2.18	171.83	10.30	139.04	1 154.17
	出库水体平均值	9 373.33	0.38	2.61	0.16	2.11	331.80	19.89	268.47	1 378.62
	W1	124.66	1.13	3.14	0.98	2.75	-18.62	-5.81	-16.34	-12.69
	W2	66.94	0.74	2.96	0.50	2.45	-18.98	-3.18	-15.69	-23.39
	W3	313.12	0.45	2.95	0.23	2.39	-9.64	-0.75	-7.81	-2.94
	W4	583.06	1.21	3.25	1.11	2.89	1.72	0.59	1.53	0.52
	W6	639.32	1.82	3.78	2.16	3.90	4.84	2.77	4.99	-7.68
	W7	412.78	1.67	3.55	1.84	3.52	-8.63	-4.47	-8.56	-21.54
	W8	260.45	2.46	4.26	3.36	5.22	-16.45	-12.98	-20.15	-28.49
	W5	1 013.25	3.94	6.22	7.11	10.69	37.84	43.23	65.06	48.30
	库区平均值	426.70	1.68	3.76	2.16	4.23	-3.49	2.43	0.38	-5.99
思安江 水库	Wr1	1 886.76	1.36	2.87	1.15	2.64	63.27	25.33	58.27	106.31
	Wr2	3 595.15	0.54	2.40	0.25	1.96	116.54	12.07	94.85	874.05
	出库水体平均值	2 740.96	0.95	2.64	0.70	2.30	89.91	18.70	76.56	490.18
	S3	85.11	0.98	3.19	0.81	2.73	-20.57	-5.23	-17.57	-22.83
	S4	77.62	0.74	3.09	0.53	2.56	-20.86	-3.54	-17.26	-65.31
	S6	81.28	1.41	3.48	1.46	3.24	-22.60	-9.51	-21.07	-38.16
	S5	63.10	0.67	3.07	0.45	2.52	-20.41	-2.99	-16.78	-45.80
	S2	87.10	1.47	3.62	1.60	3.42	-23.28	-10.28	-21.98	-61.51
思安江 水库	S1	85.11	0.50	3.00	0.28	2.43	-19.26	-1.78	-15.65	-35.13
	库区平均值	79.89	0.96	3.24	0.86	2.82	-21.16	-5.56	-18.39	-44.79

1) FC: 静态箱法; CL98: 模型 CL98; CW03: 模型 CW03; MY95: 模型 MY95; Dr1 和 Dr2 为大龙洞水库出库水体,Wr1 和 Wr2 为五里峡水库出库水体

从模型 CL98 计算结果来看(表 3),大龙洞水库出库水体平均 CO₂ 交换通量为 331.8 mg·(m²·h)⁻¹,是库区平均值 [29.75

mg·(m²·h)⁻¹] 的 11.15 倍;五里峡水库库区总体上看是大气 CO₂ 的汇,平均 -3.49 mg·(m²·h)⁻¹,出库水体是大气 CO₂ 源,平均 89.91 mg·(m²·h)⁻¹;

思安江水库库区均为大气 CO_2 的汇, 平均 $-21.1 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$. 模型 CW03 计算结果与模型 CL98 计算结果比较接近, 后者是前者的 0.58 ~ 1.24 倍, 平均 1.14 倍; 模型 MY95 计算结果与模型 CL98 计算结果相差较大, 后者是前者的 0.88 ~ 16.68 倍, 平均 5.97 倍.

2.4 水-气界面 CH_4 交换通量

图 3 显示 3 个水库均为大气 CH_4 的源, 用静态箱法获得的 CH_4 交换通量范围为 $0.03 \sim 18.42 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$. 大龙洞水库 CH_4 交换通量最大, 库区变化范围为 $0.08 \sim 2.76 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, 平均 $0.50 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, 出库水体平均 $10.73 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, 是库区 CH_4 交换通量的 20 倍. 五里峡水库 CH_4 交换通量最小, 库区变化范围为 $0.03 \sim 0.42 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, 平均 $0.17 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, 下游 W8 和 W5 号 CH_4 交换通量相对较大, 出库水体平均 $1.80 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, 出库水体 CH_4 交换通量大概是库区的 10 倍. 思安江水库库区 CH_4 交换通量在前两水库之间, 平均 $0.30 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, 变化范围为 $0.14 \sim 0.61 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, 最大值出现在上游 S3 号点.

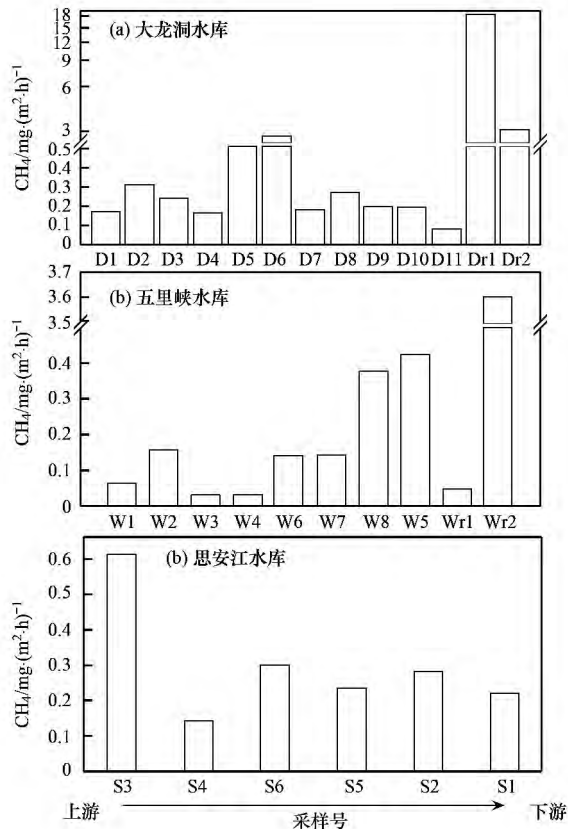


图 3 水库水-气界面 CH_4 交换通量

Fig. 3 CH_4 efflux across water-air interface in three water reservoirs

3 讨论

3.1 不同监测方法的比较

静态箱法与模型 CL98 和模型 CW03 具有显著的相关性 ($R^2 = 0.859$, $p = 0.840$), 但与模型 MY95 相关性并不显著 ($R^2 = 0.229$). 虽然静态箱法监测结果与模型 CL98 和模型 CW03 计算结果具有较好的相关性, 但前者普遍高于后两者, 这结果与 Matthews 等^[13]和 Duchemin 等^[27]的研究结果相似. 总体上看, 静态箱法平均是模型 CL98 的 4.24 倍, 是模型 CW03 的 5.01 倍, 是模型 MY95 的 62.12 倍. 这表明静态箱法与模型计算法的结果存在较大差异. 从低风速环境中推导出的模型 CL98 (平均风速 $1.37 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)^[14]和模型 CW03 ($0 \sim 3.7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)^[34]计算的 CO_2 交换通量具有较好的相关性 ($R^2 = 0.992$), 从高速环境中推导出来的模型 MY95 ($> 3.7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)^[35]计算的 CO_2 交换通量与其他两个模型差异较大. 上已叙述, 监测期间 3 个水库风速均较低, 变化范围在 $0.38 \sim 3.94 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 之间, 因此模型 CL98 和模型 CW03 计算出来的 CO_2 交换通量要比模型 MY95 更接近 3 个水库的实际情况, 而从风速环境的角度来看, 本文所研究的水库更适合使用模型 CL98.

3.2 误差分析

由于受到水柱光合作用、呼吸作用及瞬时气象过程 (水汽温差、瞬时风速等) 的影响, 水库水-气界面 CO_2 和 CH_4 具有显著的昼夜变化^[9], 本研究在 09:00 ~ 14:00 对各采样点进行历时 35 min 的采样, 因此仅代表夏季分层期间 09:00 ~ 14:00 时间段内的水-气界面碳交换通量.

有关研究表明, 当风速减少时由穿透对流^[36, 37]和降雨^[38, 39]等其他因素产生的表面紊流会增加, 从而增大水-气界面气体交换速率, 但这些因素并没有结合到风速模型计算当中. 本研究期间均为晴天, 可排除降雨对 CO_2 交换系数的影响, 但由于取样期间白天水温低于气温, 故在低风速环境中水-气间冷热能量交换成为 CO_2 交换系数主要误差^[37, 40]. 目前为止尚无研究表明穿透对流到底对水库水-气界面 CO_2 交换产生多大影响, 但可推测在穿透对流的影响下, 根据风速计算出来的 CO_2 交换通量要小于实际情况.

Matthews 等^[13]认为静态箱测得的通量比实际通量要高. 分析认为本研究通过静态箱法获得的 CO_2 交换通量和 CH_4 交换通量同样存在略高于实

际值的情况. 误差主要来源于以下几个方面: ① 由于静态箱是一种非稳态箱, 在风和湍流的影响下, 静态箱会上下左右浮动, 虽然已尽量控制静态箱的左右移动, 但每次静态箱仍出现大约 0.3 m 左右的位置移动, 另一方面静态箱内设置有低速小风扇用于混合箱内气体, 这两方面均增加了水-气界面的扰动, 改变了被测表面空气的自然湍流状况. ② 虽然本研究所用的静态箱表层均有隔热、防辐射材料, 但仍不能完全排除箱体笼罩后造成的微环境引起箱内气体与水体表面产生热对流, 白天静态箱法会高估了碳通量^[13]. ③ 在低风速 ($< 3.7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)^[34] 环境中箱内水体扰动比箱外强烈, 上已叙述. 监测期间 3 个水库风速均较低, 变化范围在 $0.38 \sim 3.94 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 之间, 这使得静态箱法获得的气体通量偏高.

模型法和静态箱法因原理及误差来源不同, 监测结果存在一定差异, 目前对引起上述差异的主要环境因素仍不清晰. 实际气体交换通量应介于模型法和静态箱法监测通量之间, 但实际气体交换通量与监测结果的定量关系还有待进一步研究. 为了进一步提高各监测方法的精度, 今后静态箱的设计及取样过程应尽量减少水-气界面的扰动, 而在选择计算模型的时应考虑研究区风速环境与模型推导时风速环境的相似性.

3.3 不同地质背景的水库水-气界面温室气体交换通量比较

由表 4 可以看出, 水库总体表现为 CO_2 和 CH_4 的源, 向大气释放 CO_2 和 CH_4 . 与其他静态箱法研究结果对比, 岩溶地下水补给的大龙洞水库库区 CO_2 交换通量 [$146.85 \text{ mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$] 较高, 高于一般的温带、亚热带非岩溶水库, 而五里峡水库库区和思安江水库库区则成为大气 CO_2 的汇. 与其他模型法研究的结果对比, 大龙洞水库 CO_2 交换通量与同样由岩溶水补给(地表河流补给)的红枫湖水库^[42] 和乌江渡水库^[42]、美国的 Burr Oak Lake^[21] 接近, 高于一般的温带、亚热带非岩溶水库; 但远低于其他热带非岩溶水库. 以上现象表明岩溶水库水-气界面 CO_2 交换通量与其他非岩溶水库差别较大.

由静态箱法获得的大龙洞水库 CH_4 交换通量与 Porttipahta^[43]、Laforge-1^[43]、Revelstoke^[41] 等温带水库相似, 而五里峡水库库区和思安江水库的 CH_4 交换通量则略低于其他温带水库, 这是由于五里峡水库库区和思安江水库水位较深, CH_4 气泡在上升到水面过程中容易被氧化为 CO_2 ^[22]. 另一方面值得注意的是大龙洞水库出库水体 CO_2 、 CH_4 交换通量分别是库区表层水体的 9.37、20 倍, 而五里峡水库虽然库区总体是大气 CO_2 的汇, 但出库水体

表 4 世界各水库水-气界面 CO_2 、 CH_4 交换通量¹⁾

Table 4 Greenhouse gases efflux across water-air Interface in main reservoirs around the world

水库名称	类型	方法	CO_2 交换通量 / $\text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$	CH_4 交换通量 / $\text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$	文献
Porttipahta	温带、非岩溶	静态箱法	64.17	0.40	[43]
Laforge-1	温带、非岩溶	静态箱法	95.83	0.54	[43]
Eastmain	温带、非岩溶	静态箱法	143.75	0.33	[41]
Revelstoke	温带、非岩溶	静态箱法	91.66	0.46	[41]
La Grande-2	温带、非岩溶	静态箱法	104.17	0.58	[27]
Laforge-1	温带、非岩溶	模型法	62.5	0.17	[27]
Miranda	热带、非岩溶	模型法	207.55	9.72	[45]
Barra	热带、非岩溶	模型法	268.09	0.6	[45]
Xingo	热带、非岩溶	模型法	409.88	1.17	[45]
三峡库区干流	亚热带、非岩溶	模型法	72.52	—	[46]
三峡彭溪河库区	亚热带、非岩溶	静态箱法	-25.52	2.08	[47]
三峡香溪河库区	亚热带、非岩溶	静态箱法	14.78	1.41	[48]
Burr Oak Lake	温带、岩溶	模型法	21.27	—	[21]
Acton Lake	温带、岩溶	模型法	6.42	—	[21]
红枫湖水库	亚热带、岩溶	模型法	37.03	—	[42]
洪家渡水库	亚热带、岩溶	模型法	11.62	—	[42]
乌江渡水库	亚热带、岩溶	模型法	35.62	—	[42]
大龙洞水库	亚热带、岩溶	静态箱法	146.85	0.50	本研究
		模型法	29.75	—	本研究
五里峡水库	亚热带、岩溶	静态箱法	-5.99	0.17	本研究
		模型法	-3.49	—	本研究
思安江水库	亚热带、岩溶	静态箱法	-44.79	0.30	本研究
		模型法	-21.1	—	本研究

1) “—”表示无数据

CO_2 交换通量却达 $490.18 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, 出库水体 CH_4 交换通量是库区水体 10 倍. 这是由于这两个水库均为底部泄水, 底层水体已接近缺氧状态, 上层沉降下来的有机质在底层被分解释放 CO_2 、 CH_4 ; 当富含气体的水通过水轮机时, 静水压力突然降低, 大量气体会从水中逃逸出来. 这个过程较短, 对于甲烷来说氧化细菌没有时间氧化, 从而导致大量气体释放到空气中, 这与喻元秀等^[44]的研究相类似, 因此, 无论是岩溶水库还是非岩溶水库, 如何控制出库水体温室气体排放问题值得关注.

3.4 不同地质背景的水库水-气界面温室气体交换影响因素分析

五里峡水库库区和思安江水库为大气 CO_2 的汇, 主要有以下几个原因: ① 这两个水库均位于亚热带季风气候带, 为山区峡谷型水库, 消落带较少, 淹没的土壤有机质和植物等生物体较少. 通常温室气体排放通量在水库蓄水 2~3 a 后达到最大, 之后逐渐降低^[49], 五里峡水库库区和思安江水库库龄分别为 35 a 和 9 a, 不稳定的有机物在蓄水后几年已经被分解. ② 两个水库上游的集水区植被保护较好, 地表水输入的 DOC、TOC、TN 等营养物质浓度较低; ③ 思安江水库集水区和库区的地质背景以石英砂岩、粉砂岩夹泥岩为主, 主要成分为 SiO_2 ; 虽然五里峡水库库区中、上游库区分布于岩溶区, 主要出露地层为中泥盆统东岗岭阶 (D_2d) 碳酸盐岩; 但其集水区和下游及大坝地区主要出露地层为中泥盆统信都组 (D_2x) 砂岩夹页岩地层, 所以如上水化学数据分析所述思安江水库水体水化学几乎不受碳

酸盐平衡体系影响, 库区表层水体 $p\text{CO}_2$ 平均值为 79.89×10^{-6} , 远低于大气 $p\text{CO}_2$ (398.10×10^{-6}); 五里峡水库虽受碳酸盐平衡体系影响, 但 DIC 含量相对较低, 库区表层水体 $p\text{CO}_2$ 平均值为 421.10×10^{-6} , 只有 W4、W5、W6 号监测点水体 $p\text{CO}_2$ 大于大气 $p\text{CO}_2$ (表 3).

大龙洞水库成为大气 CO_2 的源, 主要是因为其由富含溶解无机碳 (DIC) 的岩溶地下水补给. 地下水主要来源于雨水, 多数情况下雨水流经土壤层再渗入岩石圈, 当水流渗入土壤时, 与土壤 CO_2 达到平衡, 微生物在土壤层氧化有机质和植物根系呼吸作用过程中, 土壤 CO_2 浓度可达 1000×10^{-6} , 甚至达 100000×10^{-6} , 远高于大气 CO_2 浓度, 溶解 CO_2 生成的碳酸可降低水体 pH 值, 并增强地下水对围岩 (碳酸盐岩) 的溶解, 由此形成大量 DIC. 加上岩溶地区土层薄, 土壤保水能力低, 大量土壤有机质可随雨水通过管道、裂隙、落水洞等介质快速进入地下河, 在微生物作用下同样形成大量 DIC. 地下水中大部分 DIC 以 HCO_3^- 的形式存在^[50]. 当富含 DIC 水体的流入水库时, 由于压强减少, 流速减慢, 部分溶解性 CO_2 可以直接溢出水体, 而另一部分 DIC 则形成 CaCO_3 沉淀增加水-气界面 CO_2 交换通量^[17, 49]. 另一方面, 与其他地表水补给的硬水水库或岩溶水库不同的是, 在水库分层期间, 地下河补给的 DIC 和 DOC 等其他营养物质直接汇入到水库底水层, 由于地下水温度相对较低, 密度大, 受热分层的影响, 这部分水体与表层水体交换较少, 大多数沿底水层向下游传输 (图 4). 底水层与大气隔绝并基本上不发生扰动, 加上热带和亚热带地区生物

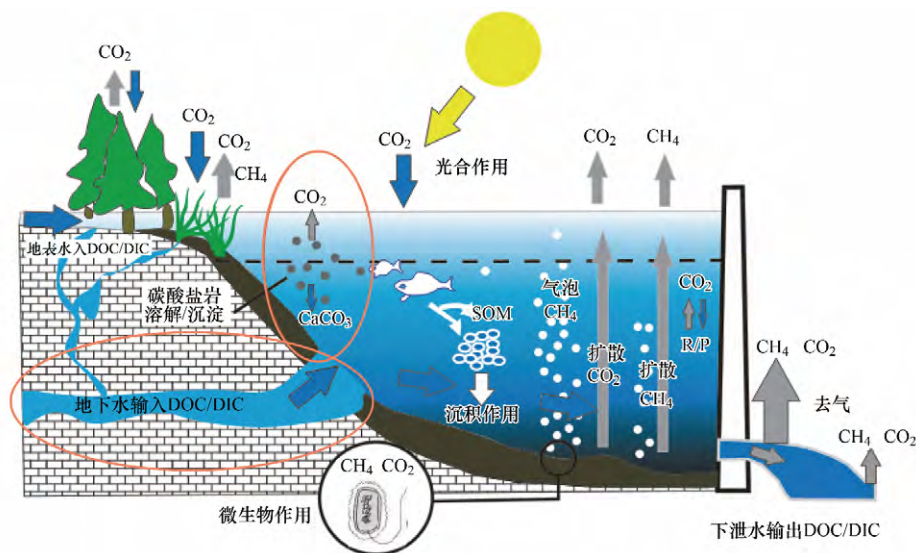


图 4 岩溶水库温室气体产生机制与排放途径 (改自文献 [22])

Fig. 4 Generation mechanism and emission pathway of greenhouse gases in a groundwater-fed reservoir in karst area

群落的呼吸速率较高,因此低纬度地区几乎所有水体(除高度贫营养的深水湖泊外)都呈厌氧状态^[51],大部分有机质在向水库下游传输的过程中被微生物分解产生 CO_2 和 CH_4 。

4 结论

(1) 静态箱法获得的 CO_2 、 CH_4 交换通量可能略高于实际值,而模型法获得的结果则略低于实际值。静态箱法平均是模型法的 4.24 ~ 5.01 倍,但静态箱法监测结果与模型法获得的结果具有显著的相关性。两种方法获得的结果均显示:岩溶水库——大龙洞水库库区和出库水体均为大气 CO_2 、 CH_4 的源;半岩溶水库——五里峡水库库区总体上为大气 CO_2 的汇、大气 CH_4 的源;出库水体均为大气 CO_2 、 CH_4 的源;非岩溶水库——思安江水库库区均为大气 CO_2 的汇、大气 CH_4 的源。

(2) 静态箱法监测结果显示,大龙洞水库库区 CO_2 、 CH_4 交换通量平均值分别为 $146.85 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 、 $0.50 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,出库水体平均 $1378.62 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 、 $10.73 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$;五里峡水库区 CO_2 、 CH_4 交换通量平均值分别为 $-5.99 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 、 $0.17 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,出库水体平均 $490.18 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 、 $1.80 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$;思安江水库库区 CO_2 、 CH_4 交换通量平均值分别为 $-44.79 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 、 $0.30 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 。大龙洞水库出库水体 CO_2 、 CH_4 交换通量分别是库区表层水体的 9.37、20 倍,五里峡水库出库水体 CO_2 交换通量则达 $490.18 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,出库水体 CH_4 交换通量是库区水体的 10 倍,因此无论是岩溶水库还是非岩溶水库,如何控制出库水体的 CO_2 、 CH_4 释放问题值得关注。

(3) 在没有大量淹没土壤有机质和植物的情况下,由岩溶地下水补给的水库水-气界面 CH_4 交换通量与其他半岩溶水库和非岩溶水库差别较小,但由于富含 DIC 水体的输入及受水库热分层的影响,其 CO_2 交换通量要明显高于其他非岩溶水补给的水库。

致谢: 本研究取样、分析过程中得到国土资源部、广西岩溶动力学重点实验室于爽、肖琼、李瑞、原雅琼等帮助,在此一并致谢!

参考文献:

[1] Richey J E, Melack J M, Aufdenkampe A K, et al. Outgassing from Amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric CO_2 [J]. *Nature*, 2002, **416**(6881): 617-620.

[2] Anderson D E, Striegl R G, Stannard D I, et al. Estimating lake-atmosphere CO_2 exchange [J]. *Limnology and Oceanography*, 1999, **44**(4): 988-1001.

[3] 陈永根, 李香华, 胡志新, 等. 中国八大湖泊冬季水-气界面 CO_2 通量[J]. *生态环境*, 2006, **15**(4): 665-669.

[4] Weyhenmeyer C E. Methane emissions from beaver ponds: Rates, patterns, and transport mechanisms [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1999, **13**(4): 1079-1090.

[5] Rudd J W M, Harris R, Kelly C A, et al. Are hydroelectric reservoirs significant sources of greenhouse gases? [J]. *AMBIO*, 1993, **22**(4): 246-248.

[6] López P, Marcé R, Armengol J. Net heterotrophy and CO_2 evasion from a productive calcareous reservoir: Adding complexity to the metabolism- CO_2 evasion issue [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2011, **116**(G2): G02021.

[7] 李哲, 白镭, 郭劲松, 等. 三峡水库两条支流水-气界面 CO_2 、 CH_4 通量比较初探[J]. *环境科学*, 2013, **34**(3): 1008-1016.

[8] 李哲, 白镭, 蒋滔, 等. 三峡澎溪河水域 CO_2 与 CH_4 年总通量估算[J]. *水科学进展*, 2013, **24**(4): 551-559.

[9] 李哲, 姚晓, 何萍, 等. 三峡水库澎溪河水-气界面 CO_2 、 CH_4 扩散通量昼夜动态初探[J]. *湖泊科学*, 2014, **26**(4): 576-584.

[10] 王维奇, 曾从盛, 全川, 等. 闽江河口潮汐湿地二氧化碳和甲烷排放化学计量比[J]. *生态学报*, 2012, **32**(14): 4396-4402.

[11] 黄国宏, 肖笃宁, 李玉祥, 等. 芦苇湿地温室气体甲烷(CH_4)排放研究[J]. *生态学报*, 2001, **21**(9): 1494-1497.

[12] 杨平, 全川. 不同干扰因素对森林和湿地温室气体通量影响的研究进展[J]. *生态学报*, 2012, **32**(16): 5254-5263.

[13] Matthews C J D, St. Louis V L, Hesslein R H. Comparison of three techniques used to measure diffusive gas exchange from sheltered aquatic surfaces [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(4): 772-780.

[14] Cole J J, Caraco N F. Atmospheric exchange of carbon dioxide in a low-wind oligotrophic lake measured by the addition of SF_6 [J]. *Limnology and Oceanography*, 1998, **43**(4): 647-656.

[15] Duarte C M, Prairie Y T, Montes C, et al. CO_2 emissions from saline lakes: A global estimate of a surprisingly large flux [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2008, **113**(G4): G04041.

[16] Finlay K, Vogt R J, Bogard M J, et al. Decrease in CO_2 efflux from northern hard-water lakes with increasing atmospheric warming [J]. *Nature*, 2015, **519**(7542): 215-218.

[17] Finlay K, Leavitt P R, Patoine A, et al. Magnitudes and controls of organic and inorganic carbon flux through a chain of hard-water lakes on the northern Great Plains [J]. *Limnology and Oceanography*, 2010, **55**(4): 1551-1564.

[18] Finlay K, Leavitt P R, Wissel B, et al. Regulation of spatial and temporal variability of carbon flux in six hard-water lakes of the northern Great Plains [J]. *Limnology and Oceanography*, 2009, **54**(6 Part 2): 2553-2564.

[19] Stets E G, Striegl R G, Aiken G R, et al. Hydrologic support of carbon dioxide flux revealed by whole-lake carbon budgets [J].

- Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2009, **114** (G1): G01008.
- [20] Dillon P J, Molot L A. Dissolved organic and inorganic carbon mass balances in central Ontario lakes [J]. Biogeochemistry, 1997, **36**(1), 29-42.
- [21] Knoll L B, Vanni M J, Renwick W H, *et al.* Temperate reservoirs are large carbon sinks and small CO₂ sources: Results from high-resolution carbon budgets [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2013, **27**(1): 52-64.
- [22] UNESCO/IHA GHG. Greenhouse gas emissions related to freshwater reservoirs [R]. World Bank Report, 2010. 64-127.
- [23] Soumis N, Canuel R, Lucotte M. Evaluation of two current approaches for the measurement of carbon dioxide diffusive fluxes from lentic ecosystems [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(8): 2964-2969.
- [24] Tremblay A, Varflvy L, Roehm C, *et al.* Greenhouse gas emissions—Fluxes and processes hydroelectric reservoirs and natural environments [M]. New York: Springer, 2005. 725-732.
- [25] Eugster W, Kling G, Jonas T, *et al.* CO₂ exchange between air and water in an Arctic Alaskan and midlatitude Swiss lake: Importance of convective mixing [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2003, **108**(D12): 4362.
- [26] Raymond P A, Cole J J. Gas exchange in rivers and estuaries: Choosing a gas transfer velocity [J]. Estuaries and Coasts, 2001, **24**(2): 312-317.
- [27] Duchemin E, Lucotte M, Canuel R, *et al.* Production of the greenhouse gases CH₄ and CO₂ by hydroelectric reservoirs of the boreal region [J]. Global Biogeochemical Cycles, 1995, **9**(4): 529-540.
- [28] 姚晓, 李哲, 郭劲松, 等. 水-气界面 CO₂ 通量监测的静态箱法与薄边界层模型估算比较 [J]. 湖泊科学, 2015, **27** (2): 289-296.
- [29] 雷恒新, 姚星辉. 区域地质水文普查报告(上林幅) [M]. 广西壮族自治区地质局, 1979. 6-90.
- [30] 刘文, 蒲俊兵, 于爽, 等. 广西五里峡水库夏季溶解无机碳行为的初步研究 [J]. 环境科学, 2014, **35** (8): 2959-2966.
- [31] 刘文, 蒲俊兵, 章程. 一种便携式水陆两用温室气体采集设备 [P]. 中国专利, ZL 201420363633. 4, 2014-11-05
- [32] Lambert M, Fréchette J L. Analytical techniques for measuring fluxes of CO₂ and CH₄ from hydroelectric reservoirs and natural water bodies [A]. In: Tremblay A, Varfalvy L, Roehm C, *et al* (eds.). Greenhouse Gas Emissions-Fluxes and Processes [M]. Berlin Heidelberg: Springer, 2005. 37-60.
- [33] MacIntyre S, Wanninkhof R, Chanton J P. Trace gas exchange across the air-water interface in freshwater and coastal marine environments [A]. In: Matson P A, Harriss R C, (eds.). Biogenic Trace Gases: Measuring Emissions from Soil and Water [M]. Cambridge: Blackwell Scientific Publications Ltd, 1995. 52-97.
- [34] Crusius J, Wanninkhof R. Gas transfer velocities measured at low wind speed over a lake [J]. Limnology and Oceanography, 2003, **48**(3): 1010-1017.
- [35] Wigley T M L. WATSPEC: A computer program for determining the equilibrium speciation of aqueous solutions [M]. Norwich: Published for the British Geomorphological Research Group by Abstracts, 1977. 1-49.
- [36] Crill P M, Bartlett K B, Wilson J O, *et al.* Tropospheric methane from an Amazonian floodplain lake [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1988, **93** (D2): 1564-1570.
- [37] Schladow S G, Lee M, Hürzeler B E, *et al.* Oxygen transfer across the air-water interface by natural convection in lakes [J]. Limnology and Oceanography, 2002, **47**(5): 1394-1404.
- [38] Banks R B, Wickramanayake G B, Lohani B N. Effect of rain on surface reaeration [J]. Journal of Environmental Engineering, 1984, **110**(1): 1-14.
- [39] Ho D T, Bliven L F, Wanninkhof R, *et al.* The effect of rain on air-water gas exchange [J]. Tellus B, 1997, **49**(2): 149-158.
- [40] Soloviev A V, Schlüssel P. Parameterization of the cool skin of the ocean and of the air-ocean gas transfer on the basis of modeling surface renewal [J]. Journal of Physical Oceanography, 1994, **24**(6): 1339-1346.
- [41] St. Louis V L, Kelly C A, Duchemin é, *et al.* Reservoir surfaces as sources of greenhouse gases to the atmosphere: A global estimate. Reservoirs are sources of greenhouse gases to the atmosphere, and their surface areas have increased to the point where they should be included in global inventories of anthropogenic emissions of greenhouse gases [J]. BioScience, 2000, **50**(9): 766-775.
- [42] 喻元秀. 乌江中上游梯级水电开发对河流碳循环的影响 [D]. 贵州: 中国科学院地球化学研究所, 2008. 20-83
- [43] Huttunen J T, Alm J, Liikanen A, *et al.* Fluxes of methane, carbon dioxide and nitrous oxide in boreal lakes and potential anthropogenic effects on the aquatic greenhouse gas emissions [J]. Chemosphere, 2003, **52**(3): 609-621.
- [44] 喻元秀, 刘丛强, 汪福顺, 等. 洪家渡水库溶解二氧化碳分压的时空分布特征及其扩散通量 [J]. 生态学杂志, 2008, **27**(7): 1193-1199.
- [45] dos Santos M A, Rosa L P, Sikar B, *et al.* Gross greenhouse gas fluxes from hydro-power reservoir compared to thermo-power plants [J]. Energy Policy, 2006, **34**(4): 481-488.
- [46] 李双, 王雨春, 操满, 等. 三峡库区库中干流及支流水体夏季二氧化碳分压及扩散通量 [J]. 环境科学, 2014, **35**(3): 885-891.
- [47] 蒋滔, 郭劲松, 李哲, 等. 三峡水库不同运行状态下支流澎溪河水-气界面温室气体通量特征初探 [J]. 环境科学, 2012, **33**(5): 1463-1470.
- [48] 王亮, 肖尚斌, 刘德富, 等. 香溪河库湾夏季温室气体通量及影响因素分析 [J]. 环境科学, 2012, **33**(5): 1471-1475.
- [49] 赵小杰, 赵同谦, 郑华, 等. 水库温室气体排放及其影响因素 [J]. 环境科学, 2008, **29**(8): 2377-2384.
- [50] 刘再华, Dreybrodt W, 王海静. 一种由全球水循环产生的可能重要的 CO₂ 汇 [J]. 科学通报, 2007, **52**(20): 2418-2422.
- [51] Thornton J A. A review of some unique aspects of the limnology of shallow Southern African man-made lakes [J]. GeoJournal, 1987, **14**(3): 339-352.