

分 类 号 TV5

密 级 公开

U D C 626

保 密 印 制 编 号 _____



三峡大学

CHINA THREE GORGES UNIVERSITY

硕士专业学位论文

黄柏河流域梯级水库水体溶存 CH₄、CO₂ 分布 规律及水-气界面扩散通量研究

专业类别：水利工程

研究生姓名：王雪竹

指导教师姓名、职称：肖尚斌 教授

行业导师姓名、职称：黄永文 教授级高工

所在学院：水利与环境学院

二〇二一年五月

**Distribution of dissolved CH₄ and CO₂ and diffusion flux
at water-air interface in cascade reservoirs of Huangbai
River Basin**

By
Wang Xuezhu

Supervisor: Prof. Xiao Shangbin
Cooperation Supervisor: Senior Engineer Huang Yongwen

A Thesis Submitted to China Three Gorges University
in Partial Fulfillment of the Requirement for the
Master's Degree of Hydraulic Engineering

China Three Gorges University, Yichang, Hubei, 443002, China

May, 2021

摘要

温室气体排放量的增加，导致全球气候变暖，给人类生存和社会经济的持续发展构成威胁。水库是全球温室气体的重要来源，但水库 CO_2 和 CH_4 的排放量估计存在较大的不确定性。由于库内地形特征和沉积物底质等存在非均质性，同一水库的碳通量存在高度的空间差异性。与平原型水库不同，河道型水库具有河流和水库的双重特性，一般将其从库尾到库首分为三个区域：河流区、过渡区、湖泊区。本文以黄柏河流域东支上游三座河道型水库（玄妙观、天福庙、西北口水库）为例，于 2020 年 1 月、3 月、8 月、10 月采用自主研发的新型快速水-气平衡装置连接便携式温室气体分析仪的方法，对水库表层及垂向水体溶解 CH_4 、 CO_2 浓度进行现场高频监测，同步测定水体理化指标，探讨山区河道型水库水体溶解 CH_4 、 CO_2 浓度和水-气界面碳通量的时空变化规律，本文的主要工作及认识如下：

(1) 空间上，各水库表层水体溶解 CH_4 浓度的变化趋势一致，整体表现为沿库尾至库首方向浓度逐渐降低，沿程变化符合对数函数形式。春季，玄妙观水库浓度变化范围为 0.023~0.193 $\mu\text{mol/L}$ ，天福庙水库浓度变化范围为 0.055~0.092 $\mu\text{mol/L}$ ，西北口水库浓度范围为 0.010~0.116 $\mu\text{mol/L}$ ，表层浓度均值表现为天福庙>玄妙观>西北口水库。夏季，玄妙观水库浓度范围为 0.014~0.263 $\mu\text{mol/L}$ ，天福庙水库浓度范围为 0.024~0.096 $\mu\text{mol/L}$ ，西北口水库浓度范围为 0.028~0.131 $\mu\text{mol/L}$ ，浓度均值表现为玄妙观>西北口>天福庙水库。秋季，天福庙水库浓度变化范围为 0.067~1.394 $\mu\text{mol/L}$ ，西北口水库浓度变化范围为 0.022~0.913 $\mu\text{mol/L}$ ，浓度均值表现为天福庙>西北口水库。冬季，玄妙观水库浓度变化范围为 0.008~0.157 $\mu\text{mol/L}$ ，天福庙水库浓度变化范围为 0.035~0.302 $\mu\text{mol/L}$ ，西北口水库浓度变化范围为 0.027~3.607 $\mu\text{mol/L}$ ，表层浓度均值西北口>天福庙>玄妙观水库。将各水库分为过渡区和湖泊区，表层溶解 CH_4 浓度在过渡区的浓度均值和空间差异性明显大于湖泊区。表层溶解浓度与距回水末端的距离、水深呈显著负相关关系，与 pH、溶解氧、叶绿素呈显著正相关关系。表层浓度均值有明显季节性差异，整体表现为冬季最大，春季最小。

(2) 空间上，各水库表层水体溶解 CO_2 浓度整体表现为沿库尾至库首方向浓度逐渐升高，以叶绿素浓度为自变量，表层溶解水体 CO_2 浓度为因变量，二者符合对数函数形式。春季，玄妙观水库浓度变化范围为 1.436~3.529 $\mu\text{mol/L}$ ，天福庙水库浓度变化范围为 7.098~11.482 $\mu\text{mol/L}$ ，西北口水库浓度范围为 5.913~6.716 $\mu\text{mol/L}$ ，表层浓度均值表现为天福庙>西北口>玄妙观水库。夏季，玄妙观水库浓度范围为 4.943~5.172 $\mu\text{mol/L}$ ，天

福庙水库浓度范围为 $15.600\sim18.878\mu\text{mol/L}$, 西北口水库浓度范围为 $8.995\sim12.167\mu\text{mol/L}$, 浓度均值表现为天福庙>西北口>玄妙观水库。秋季, 天福庙水库浓度范围为 $22.086\sim37.603\mu\text{mol/L}$, 西北口水库浓度范围为 $49.152\sim56.000\mu\text{mol/L}$, 浓度均值表现为西北口>天福庙水库。冬季, 玄妙观水库浓度范围为 $36.780\sim54.792\mu\text{mol/L}$, 天福庙水库浓度范围为 $37.376\sim54.367\mu\text{mol/L}$, 西北口水库浓度范围为 $49.378\sim56.000\mu\text{mol/L}$, 表层溶解 CO_2 浓度在过渡区的浓度均值小于湖泊区, 但浓度空间差异性明显大于湖泊区。整体上, 溶解 CO_2 浓度与叶绿素、溶解氧、 pH 呈显著负相关关系。全年表层浓度均值表现为冬季>秋季>夏季>春季。

(3) 垂向上, 溶解 CH_4 浓度在春季呈现为次表层>底层>表层, 夏、秋季从表层至底层浓度逐渐增大, 冬季水体翻覆混合, 垂向上浓度无明显差异。溶解 CO_2 浓度春、夏、秋季有明显的浓度分层, 整体上与水温、叶绿素、溶解氧呈显著负相关关系, 冬季未见明显浓度分层。垂向水体溶解甲烷浓度的变化范围为 $0.022\sim4.621\mu\text{mol/L}$, 溶解二氧化碳浓度范围为 $0.311\sim56.833\mu\text{mol/L}$ 。

(4) 水库甲烷扩散通量的变化范围为 $0.003\sim0.097\text{mg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$, 全年为大气甲烷的“源”, 二氧化碳扩散通量的变化范围为 $-7.182\sim23.616\text{mg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$, 冬季为大气二氧化碳的“源”, 其他季节为“汇”。空间上, 沿库尾至库首方向, 甲烷扩散通量沿程降低, 二氧化碳通量沿程升高, 扩散系数 $k_{600\text{CH}_4}$ 、 $k_{600\text{CO}_2}$ 均沿程增大。从玄庙观水库至西北口水库水体 TOC 逐级递减, 梯级水库有明显的碳拦截作用。

关键词: 黄柏河; 溶解 CH_4 浓度; 溶解 CO_2 浓度; 时空分布; 扩散通量

Abstract

The increase of greenhouse gas emissions leads to global warming and poses a threat to human survival and the sustainable development of social economy. Reservoir is an important source of global greenhouse gases, but the estimation of CO₂ and CH₄ emissions from reservoir is uncertain. Due to the heterogeneity of topography and sediment, the carbon flux of the same reservoir is highly different. Different from plain reservoir, channel reservoir has the dual characteristics of river and reservoir. Generally, it can be divided into three areas from reservoir tail to reservoir head: River area, transition area and Lake area. In this paper, Three River reservoirs (Xuanmiaoguan reservoir, Tianfumiao reservoir and Xibeikou reservoir) in the upper reaches of the East Branch of Huangbai River Basin were taken as an example. In January, March, August and October 2020, a new type of fast water gas balance device independently developed was connected with a portable greenhouse gas analyzer to monitor the dissolved CO₂ and CH₄ concentrations in the surface and vertical water of the reservoir, the main work and understanding of this paper are as follows:

(1) Spatially, the change trend of the dissolved CH₄ concentration in the surface water of each reservoir is consistent, and the overall performance is that the concentration gradually decreases from the end of the reservoir to the head of the reservoir, and the change along the way conforms to the form of a logarithmic function. The seasonal difference is large, the overall performance is the largest in winter and the smallest in spring. In spring, the concentration range of Xuanmiaoguan Reservoir is 0.023~0.193μmol/L, the concentration range of Tianfumiao Reservoir is 0.055~0.092μmol/L, and the concentration range of Xibeikou Reservoir is 0.010~0.116μmol/L. The average surface concentration shows that Tianfumiao Reservoir is best, next is Xuanmiaoguan Reservoir, while Xibeikou Reservoir is the worst. In summer, the concentration range of Xuanmiaoguan Reservoir is 0.014~0.263μmol/L, the concentration range of Tianfumiao Reservoir is 0.024~0.096μmol/L, and the concentration range of Xibeikou Reservoir is 0.028~0.131μmol/L. The average concentration shows that Xuanmiaoguan Reservoir is the best, next is Xibeikou Reservoir, while Tianfumiao Reservoir is the worst. In autumn, the concentration range of Tianfumiao Reservoir is 0.067~1.394μmol/L, the concentration range of Xibeikou Reservoir is 0.022~0.913μmol/L, and the average concentration shows that Tianfumiao is more than Xibeikou Reservoir. In winter, the concentration range of Xuanmiaoguan Reservoir is 0.008~0.157μmol/L, the concentration range of Tianfumiao Reservoir is 0.035~0.302μmol/L, the concentration range of Xibeikou Reservoir is 0.027~3.607μmol/L, and the average surface concentration shows that Xibeikou

Reservoir is the best, next is Tianfumiao Reservoir, while Xuanmiaoguan Reservoir is the worst. Dividing each reservoir into a transition zone and a lake zone, the difference in the concentration of surface dissolved CH₄ in the transition zone is significantly greater than that in the lake zone. The dissolved concentration of the surface layer has a significant negative correlation with the distance from the end of the backwater and the water depth, and a significant positive correlation with pH, dissolved oxygen, and chlorophyll.

(2) Spatially, the concentration of dissolved CO₂ in the surface water of each reservoir shows a gradual increase from the end of the reservoir to the head of the reservoir. The concentration of chlorophyll is used as the independent variable and the concentration of dissolved CO₂ in the surface water is the dependent variable. In spring, the concentration range of Xuanmiaoguan Reservoir is 1.436~3.529μmol/L, the concentration range of Tianfumiao Reservoir is 7.098~11.482μmol/L, and the concentration range of Xibeikou Reservoir is 5.913~6.716μmol/L. The average concentration shows that Tianfumiao Reservoir is the best, next is Xibeikou Reservoir, while Xuanmiaoguan Reservoir is the worst. In summer, the concentration range of Xuanmiaoguan Reservoir is 4.943~5.172 μmol/L, the concentration range of Tianfumiao Reservoir is 15.600~18.878 μmol/L, and the concentration range of Xibeikou Reservoir is 8.995~12.167 μmol/L. The average concentration shows that Tianfumiao is more than Xibeikou Reservoir. In autumn, the concentration range of Tianfumiao Reservoir is 22.086~37.603μmol/L, the concentration range of Xibeikou Reservoir is 49.152~56.000μmol/L, and the average concentration shows that Xibeikou is more than Tianfumiao Reservoir. In winter, the concentration range of Xuanmiaoguan Reservoir is 36.780~54.792μmol/L, the concentration range of Tianfumiao Reservoir is 37.376~54.367μmol/L, and the concentration range of Xibeikou Reservoir is 49.378~56.000μmol/L. The average concentration shows that Xuanmiaoguan Reservoir is the best, next is Xibeikou Reservoir, while Tianfumiao Reservoir is the worst. The sequence of the overall surface concentration in the whole year from high to low is winter, autumn, summer, spring. Dividing each reservoir into a transition zone and a lake zone, the difference in the concentration of surface dissolved CO₂ in the transition zone is significantly greater than that in the lake zone. On the whole, the concentration of dissolved CO₂ has a significant negative correlation with chlorophyll, dissolved oxygen, and pH.

(3) In the vertical direction, the dissolved CH₄ concentration appears as subsurface layer>bottom layer>surface layer in spring. The concentration gradually increases from the surface layer to the bottom layer in summer and autumn. In winter, the water body is overturned

Abstract

and mixed, and there is no significant difference in the vertical concentration. Dissolved CO₂ concentration has obvious concentration stratification in spring, summer and autumn, and has a significant negative correlation with water temperature, chlorophyll and dissolved oxygen as a whole. No obvious concentration stratification is seen in winter. The range of dissolved methane concentration in vertical water is 0.022~4.621μmol/L, and the range of dissolved carbon dioxide concentration is 0.311~56.833μmol/L.

(4) The methane diffusion flux of the reservoir ranges from 0.003 to 0.097 mg·m²·h⁻¹, which is the "source" of atmospheric methane in the whole year. The variation range of carbon dioxide diffusion flux is -7.182 to 23.616 mg·m²·h⁻¹, which is the "source" of atmospheric carbon dioxide in winter and the "sink" in other seasons. Spatially, along the direction from the reservoir tail to the reservoir head, the methane diffusion flux decreases and the carbon dioxide flux increases along the way. $k_{600\text{CH}_4}$ and $k_{600\text{CO}_2}$ increased slowly. From Xuanmiaoguan reservoir to Xibeikou reservoir, the TOC of water body decreases step by step, and the cascade reservoirs have obvious carbon sequestration effect.

Key Words: Huangbai River; Dissolved CH₄ Concentration; Dissolved CO₂ Concentration; Temporal and Spatial Distribution; Diffusion Flux

目 录

摘 要	I
Abstract	III
第 1 章 绪论	1
1.1 选题背景及研究意义	1
1.2 国内外研究进展	2
1.2.1 水库温室气体的产生与排放	2
1.2.2 水库溶解性 CH ₄ 、CO ₂ 时空分布研究进展	3
1.2.3 通量监测方法及国内温室气体排放特征	4
1.3 研究内容及目标	5
1.3.1 研究内容	5
1.3.2 创新点	6
1.3.3 技术路线	6
第 2 章 研究区域概况及方法	7
2.1 研究区域概况	7
2.2 现场监测与分析方法	7
2.2.1 现场监测及样品采集	7
2.2.2 测定及计算方法	10
第 3 章 水体溶解 CH₄浓度时空变化	14
3.1 春季水体溶解 CH ₄ 浓度分布	14
3.1.1 春季水环境因子分布特征	14
3.1.2 春季垂向水体溶解 CH ₄ 浓度分布特征	17
3.1.3 春季表层水体溶解 CH ₄ 浓度分布特征	18
3.2 夏季水体溶解 CH ₄ 浓度分布	19
3.2.1 夏季水环境因子分布特征	20
3.2.2 夏季垂向水体溶解 CH ₄ 浓度分布特征	23
3.2.3 夏季表层水体溶解 CH ₄ 浓度分布特征	24
3.3 秋季水体溶解 CH ₄ 浓度分布	25
3.3.1 秋季水环境因子分布特征	25

3.3.2 秋季垂向水体溶解 CH ₄ 浓度分布特征	27
3.3.3 秋季表层水体溶解 CH ₄ 浓度分布特征	28
3.4 冬季水体溶解 CH ₄ 浓度分布	29
3.4.1 冬季水环境因子分布特征	29
3.4.2 冬季垂向水体溶解 CH ₄ 浓度分布特征	32
3.4.3 冬季表层水体溶解 CH ₄ 浓度分布特征	33
3.5 溶解甲烷关键产生途径	34
3.6 水体溶解 CH ₄ 浓度时空特性及原因分析	36
3.6.1 水库表层水体溶解 CH ₄ 浓度分布规律及原因分析	36
3.6.2 水库垂向水体溶解 CH ₄ 浓度分布规律及原因分析	42
3.7 本章小结	43
第 4 章 水体溶解 CO₂ 浓度时空变化	45
4.1 春季水体溶解 CO ₂ 浓度分布	45
4.1.1 春季垂向水体溶解 CO ₂ 浓度分布特征	45
4.1.2 春季表层水体溶解 CO ₂ 浓度分布特征	46
4.2 夏季水体溶解 CO ₂ 浓度分布	47
4.2.1 夏季垂向水体溶解 CO ₂ 浓度分布特征	47
4.2.2 夏季表层水体溶解 CO ₂ 浓度分布特征	48
4.3 秋季水体溶解 CO ₂ 浓度分布	49
4.3.1 秋季垂向水体溶解 CO ₂ 浓度分布特征	49
4.3.2 秋季表层水体溶解 CO ₂ 浓度分布特征	49
4.4 冬季水体溶解 CO ₂ 浓度分布	50
4.4.1 冬季垂向水体溶解 CO ₂ 浓度分布特征	50
4.4.2 冬季表层水体溶解 CO ₂ 浓度分布特征	51
4.5 水体溶解 CO ₂ 浓度时空特性及原因分析	52
4.5.1 水库表层水体溶解 CO ₂ 浓度分布规律及原因分析	52
4.5.2 水库垂向水体溶解 CO ₂ 浓度分布规律及原因分析	56
4.6 本章小结	59
第 5 章 黄柏河流域梯级水库水-气界面 CH₄、CO₂ 扩散通量	60

5.1 通量及气体交换速率空间变化特征.....	60
5.2 基于薄边界层模型的水库水-气界面扩散通量	61
5.2.1 水库水-气界面扩散通量估算.....	61
5.2.2 模拟采样	64
5.3 本章小结	66
第 6 章 结论与展望.....	67
6.1 结论	67
6.2 展望	69
参 考 文 献.....	70
攻读硕士学位期间取得的研究成果.....	80
致 谢	81

第1章 绪论

1.1 选题背景及研究意义

自工业革命以来的全球变暖已成为公认的事实，以政府间气候变化专门委员会（Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC）为代表的学术界主流观点将其归因于大气中温室气体的增加^[1]。温室气体是指大气中能吸收地面反射的太阳辐射，并重新发射辐射的气体，使地表与大气温度升高，从而造成“温室效应”^[2]。大气中的温室气体主要包括二氧化碳（CO₂）、甲烷（CH₄）、氧化亚氮（N₂O）和水气（H₂O），其中 CO₂ 是最主要的温室效应贡献者，CH₄ 的贡献仅次于 CO₂，并且 CH₄ 在大气中的百年增温潜势是 CO₂ 的 25 倍，对温室气体的贡献达到 15~20%^[3]。河流筑坝蓄水是人类现有拦截洪水、利用水资源的主要方式之一，而近些年大量的研究显示水力发电并非无碳能源。水库的修建改变了原有的土地利用方式，淹没大量土地和树林，并使得先前富氧的土壤因淹水和沉积物淤积而转化为缺氧环境，额外增加了 CH₄ 和 CO₂ 的释放潜力，该问题也引发了水力发电是否为清洁能源的争议。Fearnside 等^[4]针对热带地区水库的调查结果表明，一座热带水库向大气释放的碳堪比一座火电厂碳释放量的 4 倍。在未来几十年，人工水库的温室气体排放量还将随着庞大水库群的建设而不断攀升。

当前，关于水库温室气体排放量的估算存在很大的不确定性。例如 Deemer 等^[5]新近估计的全球人工水库 CH₄ 年排放量约为 18 Mt，远低于 16 年前 St Louis 等^[6]估计的 70Mt。单个水库碳排放量的估算方法基本上是根据各观测点的实测通量乘以对应或所代表水域的面积，这种估算的不确定性主要由水-气界面扩散通量估算方法的局限性所致。事实上，同一水库（尤其是河道型水库）由于不同区域的剖面地形、底质类型、水体理化性质的非均质性，导致水库温室气体的溶解浓度和水-气界面通量具有较大的空间异质性。另外，监测点数量和监测时间对通量的结果也有影响。以三峡水库为例，Yang 等^[7]2010 年对三峡水库的 CH₄ 通量监测的结果显示，CH₄ 通量的平均值为 0.33mg·m²·h⁻¹。Xiao 等^[8]在三峡大坝附近进行 4 次调查的结果显示，CH₄ 通量的平均值为 0.05 mg·m²·h⁻¹，与赵玮等^[9]在三峡水库湖北段 5 个采样点的监测结果 0.06±0.03 mg·m²·h⁻¹ 比较接近，但均小于 Yang 等人的监测结果。Chen 等^[10]测得的三峡水库消落带 CH₄ 扩散通量高达 0.29±0.37 mg·m²·h⁻¹，是 Xiao 等人监测结果的 6 倍。李双等^[11]对长江干流及支流的监测发现溶解 CO₂ 浓度具有季节性差异，袁希功等^[12]监测结果显示香溪河库湾春季水体溶解 CO₂ 浓度自上游到河口为明显的上升趋势。梯级水库中，汪福顺等^[13]在中国炎热带典

型水库发现水体溶解 CO₂ 浓度及水-气界面 CO₂ 交换通量均具有季节性变化，喻元秀等^[14]发现乌江流域典型水库水体溶解 CO₂ 浓度具有明显的分层分布特征。因此，为初步揭示河道型水库水体溶解 CH₄、CO₂ 浓度的时空变化规律，本文以黄柏河流域东支上游的三座河道型水库为研究对象，结合野外监测和室内实验，利用自主研发的新-型快速水气平衡装置连接便携式温室气体分析仪的方法对不同水库溶解 CH₄ 和 CO₂ 的分布进行高精度分析，同步监测环境物理、化学因子和水文因子和水-气界面 CH₄、CO₂ 扩散通量，估算梯级水库水体 CH₄ 和 CO₂ 排放水平，探明 CH₄ 和 CO₂ 排放的时空变异性及其与环境因子间的关系，为科学认识我国水库的温室效应以及制定有效的水库碳减排策略提供科学依据。

1.2 国内外研究进展

1.2.1 水库温室气体的产生与排放

水库中甲烷主要来源于水库底泥中产甲烷菌在厌氧环境下消耗有机质的产物^[15]。大坝在发挥防洪、抗旱等作用的同时，拦截大量有机质向下游的输送^[16, 17]，这些有机质与外部厌氧环境为产甲烷菌提供了适宜的生存环境，其产甲烷过程可以分为以下三个时期^[18]：①沉积物中的有机质在微生物的作用下转换为小分子糖类，这些糖类被产甲烷菌直接转换为甲烷，但产量较低。②底泥中的小分子糖类在厌氧环境下转换为更小分子的有机酸，这些有机酸进一步转化为甲烷，与第一个时期类似，其产量也会受到产甲烷菌数量的限制。③第三个时期，当水体中 H₂ 分压较低时，底泥中的糖类、有机酸等小分子有机质在氢还原菌的作用下转换为 H₂ 和 CO₂，而产甲烷菌利用 H₂ 和 CO₂ 产生 CH₄^[19]。总体而言，CH₄ 的产生主要为有机质厌氧发酵和 CO₂ 还原两条途径。水库中二氧化碳的产生主要有两种，一种是水中生物（动物和植物）通过呼吸作用产生二氧化碳，另一种是在有氧状态下，库区蓄水淹没的大量有机质及水中的溶解有机碳、有机颗粒碳被好氧细菌分解并释放二氧化碳^[20]。

CH₄ 在水体底部产生并释放进入水体，向上覆水运输过程中易被甲烷氧化菌大量利用与消耗，已被证实淡水湖泊中 51%~80% 的溶解甲烷被氧化消耗^[21]，未被消耗的 CH₄ 释放进入大气。水库中温室气体的排放主要包括：①水-气界面扩散；②气泡传输；③通过水生植物传输；④水轮机和溢洪道脱气逃逸；⑤大坝下游河流的扩散传输。

水-气界面气体直接扩散传输是水库温室气体排放研究最多的释放过程，是气体分子在浓度梯度下从高浓度向低浓度的一种任意运动。目前，静态箱法^[22]是监测扩散通量应用最广、最成熟方法。

气泡传输是水库沉积物-水界面 CH₄、CO₂ 从底层迁移至水体表面进而释放到大气中的主要途径。这些气泡内可以全部是甲烷，也可以是甲烷、氮气、二氧化碳和氢气的混合气体。不同水域内，气泡扩散的占比有很大差异，Casper 等^[23]在英国北部湖泊研究中发现 96% 的 CH₄ 通过气泡排放，而在西伯利亚泥炭地湖泊研究中，Delsontro 等^[24]发现浅水湖泊中 CH₄ 气泡排放仅占湖泊 CH₄ 总排放的 18%~22%。较大的静水压力可能会减少沉积物气泡的产量^[25]，Rosal P 等发现水库水深小于 5 米的区域通过甲烷气泡的释放量是水深大于 5 米的区域气泡释放量的 30~40 倍^[26]。

在植物群落茂密的水域，植物传输是沉积物中 CH₄ 迁移到大气环境的重要途径。通气组织从大气向植物传输氧气的同时，约 50-90% 的 CH₄ 可以通过植物通气组织由沉积物直接输送到大气中。通过发电涡轮机和溢洪道的排气及大坝下游河流的气体扩散传输也是温室气体排放的重要途径。研究表明来自涡轮机和溢洪道的排气最大排放量可以占到总排放量的 16%，且在大坝下游 5km 的地方，水体 CO₂ 仍然处于过饱和状态^[27]。Guerin F^[28]等研究发现下游河流中 CO₂ 的排放占水库总 CO₂ 排放量的 7~25%，CH₄ 占水库总 CH₄ 排放量的 9~33%。

1.2.2 水库溶解性 CH₄、CO₂ 时空分布研究进展

空间上，不同地区的水库中溶解温室气体浓度有明显差异性，热带地区 CH₄、CO₂ 浓度大于通常温带地区。不同地区的水库，溶解甲烷的分布特征也有所差异，亚热带水库在温暖季节一般会形成稳定的水温分层，深水区易形成缺氧区域导致沉积物具有较高的甲烷生成潜力^[29]。寒冷地区水库水温相对较低，可能会降低沉积物的甲烷产量^[30]，并且水体垂直混合时间长，溶解浓度的季节变化与热带水库有所区别。

同一水库水平和垂向水柱中温室气体浓度也表现出很大的差异性，大多数学者认为，垂向水柱中的溶解甲烷主要来源于沉积物中产甲烷菌在厌氧环境下消耗有机质转化而来^[15]，沉积物产生的大部分甲烷在缺氧-好氧沉积物界面被甲烷氧化菌氧化^[31, 32]，未被消耗的甲烷继续向水面扩散，表现出连续的浓度梯度。但近年来，在部分湖泊中的观测结果显示，富氧水体的溶解 CH₄ 浓度也存在过饱和，甚至高于沉积物中的甲烷浓度^[33, 34]，这种现象被称为“甲烷悖论”。“外来假说”认为，单个湖库中溶解甲烷存在近岸带与开阔水域的平流输送^[35, 36]，以及支流中高浓度溶解 CH₄ 对开阔区水体的贡献^[37]，导致

同一湖库不同区域表层水体溶解 CH₄ 浓度的差异很大，甚至过饱和。“自产假说”认为产甲烷古生菌会存活在有氧水体的厌氧微环境中，如线粒体、直径大于 500μm 聚合物、浮游动物的肠胃、二甲基磺基丙酸盐(DMSP)厌氧的细胞质等^[38]。水电站水库与天然湖泊的主要差别在于水库的水位、库容会受到人类的干预，无论是日调节还是多年调节的水库都需要使水库库容保持在合理范围之内，但水库在枯水期和汛期水体的停留时间完全不同^[39]，丰水期由于水库会频繁泄水，从而极大程度地扰动水体，并影响水库水体溶解性 CH₄ 的释放和氧化^[40]；枯水期蓄水时间较汛期长，有利于水库溶解 CH₄ 的储存^[41]。

水库中绿色植物通过光合作用将水体中的无机碳固定还原为有机碳时，水体中溶解 CO₂ 浓度降低^[42]，水生生物及沉积物中微生物的呼吸作用增加水体溶解 CO₂ 浓度^[43]。近年来，国内对于水库溶解 CO₂ 浓度的研究比较丰富，例如吕迎春等^[44]发现浮游植物的光合作用是水体溶解 CO₂ 浓度出现季节性变化的主要原因，Li 等^[45]对地区丹江口水库的长期观测后发现，水库的溶解二氧化碳浓度主要受季风降水和光合作用控制，同时表明水库下泄水是大气 CO₂ 的重要来源。Wang 等^[46]通过对 16 个水库的监测表明，水体的营养元素及人为活动干扰是影响水库 CO₂ 排放量的主要因素。国内关于湖、库二氧化碳通量的研究具有几大重点区域，例如重庆大学郭劲松、袁兴中教授团队^[47,48]，围绕长江干流及典型支流开展研究；中国科学院地球化学研究所的刘从强教授团队，围绕西南喀斯特地貌地区的典型湖泊和云贵高原水库的研究较为丰富^[49,50]；三峡大学刘德富、肖尚斌教授围绕长江干流、香溪河库湾以及宜昌市周边小流域、池塘的研究较多^[51,52]。关于河道型水库表层水体二氧化碳浓度的走航式研究可以追溯到 2011 年在万安水库的调查^[53]。

1.2.3 通量监测方法及国内温室气体排放特征

目前国内关于水库温室气体的监测方法包括：静态浮箱法、薄边界层法、倒置漏斗法、涡度相关法等。其中，静态浮箱法原理简单、操作方便，是最常见的一种方法；薄边界层法主要通过监测水库表层水体中的溶解性 CH₄、CO₂ 浓度和表层水体与大气达到平衡状态时的水体中 CH₄、CO₂ 浓度，然后对二者的浓度差与 CH₄、CO₂ 传输速率相乘得到各自的扩散通量；倒置漏斗法是监测气泡扩散的主要方法；涡度相关法是通过测量大气中湍流运动所产生的风速脉动和物理量脉动，直接计算物质的通量。

我国已完成修建的水库数量和装机容量均是全球第一。截止 2018 年，我国的水库数量超过 98795 座；全球装机容量攀升至 1292GW（十亿瓦特），其中我国装机容量最大，达到 8540 兆瓦，其次是巴西（3866 兆瓦）、巴基斯坦（2487 兆瓦）。受通量监测方

法的多样性以及水库内碳通量的空间差异性，导致中国众多水库甲烷通量的变化范围非常大。根据张佩等^[54]的统计，中国各区域的水库甲烷通量（包括消落带）范围为0.002~22.04mg/(m²·h)，不同水库甲烷通量的变幅非常大（超过5个数量级），即使不考虑消落带排放，中国水库甲烷通量的变幅仍然较大(0.002~6.56mg/(m²·h))。与其它区域水库相比，中国水库甲烷通量的平均值是全球温带水库(0.83mg/(m²·h))的1.5倍^[55]，与热带水库相似(1.40mg/(m²·h))^[56]，在全球处于中上水平。位于东北沼泽区的东升水库甲烷通量变化幅度为0.05~4.70mg/(m²·h)，与地处同区域的莫力庙水库和石头口门水库通量相差500多倍(分别为0.011和5.51mg/(m²·h))^[57]。同时，国内水库二氧化碳扩散通量地域间差异和季节性差异也很大，例如清江梯级水库的隔河岩水库通量范围为-39.24~330.26mg/(m²·h)，变幅为369.5mg/(m²·h)，同属梯级水库的水布垭水库5月的通量仅27.20mg/(m²·h)^[22]，三峡水库5、6、7月的扩散通量为16.01±23.21mg/(m²·h)，是同月水布垭水库的3倍，诸多因素导致各地区水库的空间差异性和季节性差异很大。

1.3 研究内容及目标

1.3.1 研究内容

(1) 河道型水库表层水体溶解 CH₄、CO₂ 浓度时空分布特征

在不同季节（2020年5月16日、8月29日、11月7日、2021年1月8日）利用自主研发的新型快速水-气平衡装置连接便携式温室气体分析仪的方法，分别对黄柏河流域中的三座河道型水库（玄庙观水库、天福庙水库、西北口水库）的表层水体溶解 CH₄ 和 CO₂ 浓度进行走航式监测，同步连续监测水体环境因子，探讨不同区域表层水体溶解 CH₄ 和 CO₂ 浓度在水库上的空间分布规律和主要影响因子。

(2) 各水库典型剖面上溶解 CH₄、CO₂ 浓度时空分布特征

在各水库中选取典型断面（一般选取库首、库中、库尾三个断面），连续监测表层至底层水体溶解 CH₄ 和 CO₂ 浓度，同步连续监测水体环境因子，探讨水体溶解气体浓度在剖面水柱上的季节性分布规律及主要影响因素。

(3) 各水库水-气界面气体扩散通量估算及季节性变化规律分析

在各水库的大坝上架设气象站实时监测水面以上风速，结合内容（1）、（2）原位连续走航式监测的表层水体溶解 CH₄ 和 CO₂ 浓度，利用薄边界层法估算各水库水-气界面的气体扩散通量，探讨 CH₄ 和 CO₂ 扩散通量的时空变化规律。

1.3.2 创新点

甲烷和二氧化碳等温室气体所导致的全球气候变暖是当今人类面临的重要问题，水库是大气中温室气体的排放源之一。目前，我国大部分河流已经形成梯级水库群格局，但仍缺少关于梯级水库水体溶解 CH_4 、 CO_2 浓度规律的研究。故本文以黄柏河流域梯级水库中三座河道型水库为研究对象，探究水体溶解 CH_4 、 CO_2 浓度的时空分布和碳通量具有以下几个意义：

(1) 在国内首次使用新型快速水-气平衡装置系统性对河道行型水库中溶解 CH_4 、 CO_2 浓度进行高精度的走航式、垂向剖面监测；总结归纳梯级水库水体溶解气体浓度的空间分布、季节性变化规律及主要影响因素，通过回归分析找到各季节影响表层水体溶解浓度的关键因子，并初步给出函数表达式，为水库温室气体的模型研究提供科学依据，丰富了长江典型支流中梯级水库溶解 CH_4 、 CO_2 浓度的研究。

(2) 利用全年实测风速和溶解 CH_4 、 CO_2 浓度准确计算各水库水-气界面的扩散通量，加深理解河道型水库碳通量的空间异质性，为准确评估长江典型支流中河道型水库 CH_4 、 CO_2 排放提供科学依据。

1.3.3 技术路线

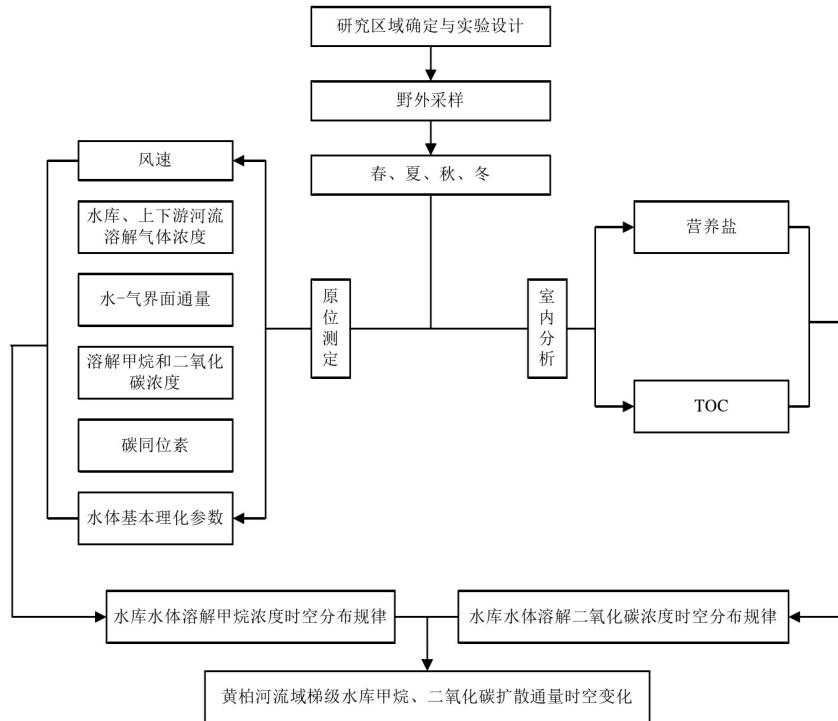


图 1-1 技术路线

第2章 研究区域概况及方法

2.1 研究区域概况

黄柏河位于宜昌城区西北部，为长江一级支流，地处东经 $111^{\circ}04' \sim 111^{\circ}30'$ ，北纬 $30^{\circ}43' \sim 31^{\circ}29'$ 之间。流域分为东、西两支，流经保康县的店址、远安县的荷花、夷陵区的黄花、分乡、晓溪塔、樟村坪、雾渡河等村镇。东支发源于夷陵区黑良山，西支发源于夷陵区五郎寨。东、西两支在两河口汇合干流，于宜昌三江船闸上游引航道汇入长江，西支梯级水库基本情况如表 2-1 所示，近年来各水库的环境问题受到当地政府的高度关注^[58-60]。

表 2-1 黄柏河流域梯级水库概况

水库	距离河口(km)	坝址以上集水面积 (km ²)	总库容(10 ⁴ m ³)
玄庙观水库	110	380	4054
天福庙水库	80	554	6180
西北口水库	54	862	21000
尚家河水库	45	937	1692

黄柏河流域东支河长 130km，流域面积 1165km²，自然落差 430m；西支河长 78km，流域面积 565.7km²，自然落差 547m。干流长 32km，流域面积 171.2km²，自然落差 74m。全流域河长 240km，流域面积 1902km²。流域内降水充沛，多年平均降雨量为 1150mm，多年平均径流量约为 8.95 亿 m³，降雨多集中在 6~9 月。全流域水力资源较为丰富，水资源总量为 8.95 亿 m³，其中东支 5.48 亿 m³，西支 2.66 亿 m³，干流 0.81 亿 m³。黄柏河流域降水具有明显的季节性，暴雨、短时强降水等灾害性天气多发，全年降水主要集中于下半年，春、夏季降水总量约为全年的 74%，秋季占 20%，冬季仅为 6% 左右。6~8 月仅 3 个月的降水占全年降水的一半以上^[61]。

2.2 现场监测与分析方法

2.2.1 现场监测及样品采集

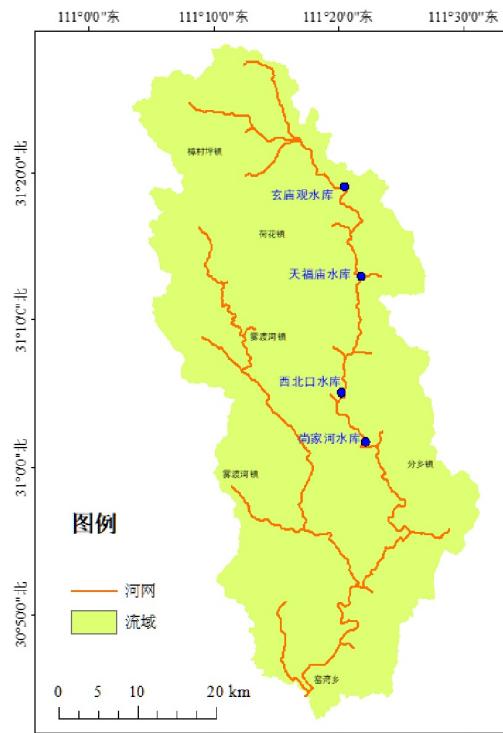
2.2.1.1 现场环境因子监测

走航式监测时将多参数水质分析仪 (HydrolabDS5, 美国) 固定在船的一侧 (水面以下 20cm)，船在航行过程中连续测定水温、溶解氧、pH、水深、叶绿素等水体理化因子，

每个水库的航行时间一般为 3~5 小时；定点垂向监测时将多参与潜水泵固定在一起，用绳子从表层缓慢放到底层连续监测。

2.2.1.2 水体溶解 CH₄ 浓度监测

水体溶解 CH₄ 浓度监测包括表层水体连续走航式监测和典型断面垂向监测，水中溶解 CH₄、CO₂ 浓度采用新型快速水-气平衡装置及方法，连接便携式温室气体分析仪（Picarro G2201-i）的方法连续测定。走航式监测时，将水-气平衡装置的进水口连接到水面以下 20cm 处的潜水泵，从库首开始向库尾方向走“S”形航线连续取水，与此同时使用移动设备上的 GPS 软件记录船只移动过程的地理坐标-时间，然后对应温室气体分析仪的时间-溶解气体浓度，换算出水库平面上地理坐标-溶解气体浓度。断面水柱溶解 CH₄、CO₂ 浓度的剖面监测时将潜水泵与多参数水质仪捆绑在一起，缓慢从表层下放至水底连续测定，整个实验过程均未扰动沉积物。该方法的准确性和实用性已经在多个湖库中得到验证^[62, 63]，走航路线及实验过程如图 2-1、图 2-2 所示。



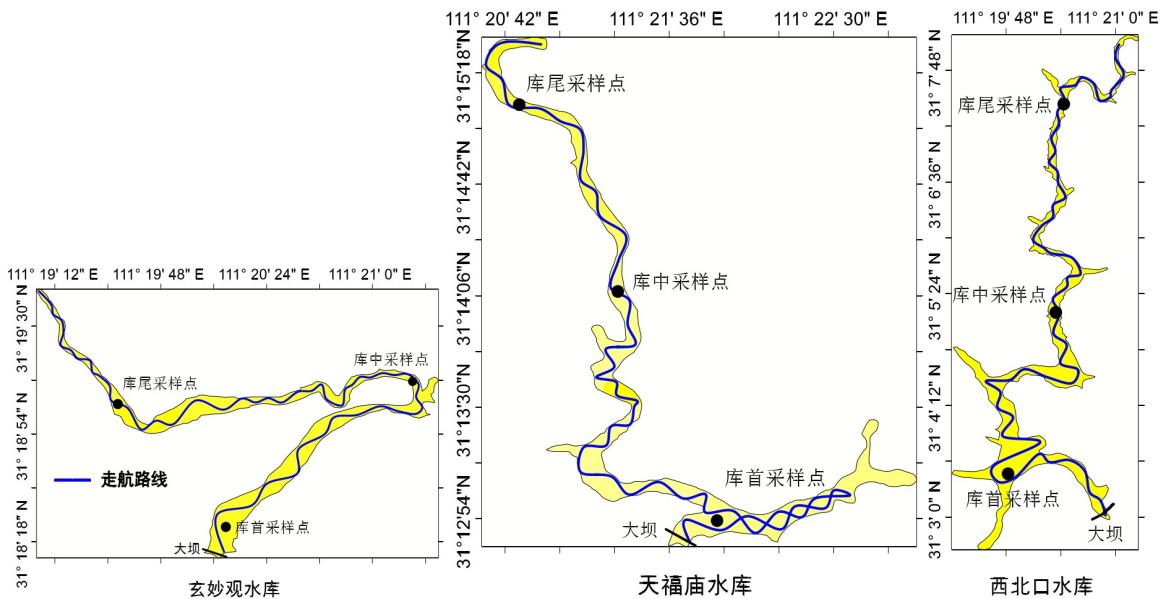


图 2-1 走航路线及采样点布置

2.2.1.3 定点通量监测

水-气界面 CH₄、CO₂ 扩散通量的定点监测采用温室气体分析仪（G2201-i，测量频率 1Hz，精度 0.001ppm，数据以秒为单位显示数据）。气体收集设备为一不锈钢圆桶（直径 20cm，高 30cm），箱体外采用不透光处理，箱内装有风扇，能快速混匀气体，顶部设置两根硅胶管用于连接温室气体分析仪的气体进、出口，采样室将箱体放置在水面静止 10 分钟，全程均为剧烈扰动水面。

2.2.1.4 样品采集

在每个水库中选取三个采样点的表层、中层、底层水注入预先清洗干净的采样瓶中，尽快送往实验室进行常规水化学指标分析和 TOC 分析。



图 2-2 现场实验仪器架设

2.2.2 测定及计算方法

(1) 水体 TOC 及基本水化学测定方法

水体总氮、总磷和 TOC 的检测方法如表 2-2 所示。

表 2-2 水体 TOC 及基本水化学测定方法

序号	指标	分析方法
1	总氮(TN)	碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法(GB11894—89)
2	总磷(TP)	碱性过硫酸钾消解钼酸铵分光光度法(GB11893—89)
3	总有机碳(TOC)	multi N/C 3100 (德国耶拿) TOC 仪法

(2) 水体溶解 CH₄、CO₂浓度的计算方法

目前，还没有仪器能直接监测水体溶解 CH₄、CO₂的浓度，只能根据亨利定律（水体溶解气体的浓度与该气体的分压成正比）进行计算，通过气体在水体中的溶解浓度(Ca)与相应的气相顶空气体浓度(Ceq)关系进行转换。原位监测的传统方法是采集水样，然后注入锡箔袋后迅速注入氮气，放置一段时间待水体和待测气体平衡以后，测定锡箔袋上方气体浓度后推算水体溶解气体浓度，这种方法耗时、耗力，且人为误差相对较大。鉴于此，本课题组研制了新型快速水-气平衡装置，该装置能保证在较高测量精度的前提下实现异常短的响应时间（甲烷：t_{95%}=12s，平衡率为 62.6%；二氧化碳：t_{95%}=10s，平衡比 67.1%），并可稍微增加响应时间实现（16 秒）高达 91.8%的平衡率，可在实验过程中

视情况做出调整。该新型快速水-气平衡装置的设计是从气泡型^[64]和喷头型^[65]两种类型修改而来。与传统的平衡器相比，该装置创建了一个小的反应仓，在这个极小的空间发生一定效率的水-气分离进而实现连续测量。

$$H^{cc} = C_a / C_{eq} \quad (2-1)$$

理想气体的转换公式为：

$$H^{cc} = H^{cp} \times R \times T \quad (2-2)$$

其中 H^{cc} 为无量纲亨利溶解度； H^{cp} 为亨利溶解度（单位： mol m⁻³ Pa⁻³）； R 为气体常数（单位： 8.314J mol⁻¹K⁻¹）； T 为温度（单位： K）。

实验过程中使用蠕动泵连续采集水样，并使用流量计监测水流量。同时使用纯氮气的钢瓶配合减压阀，使水流和气流一起进入水-气混合装置，然后通过一个螺旋软管进一步混合。在水-气混合中流入一个半径突然增大的注射器中（直径为 14 毫米），进一步混合后最终进入气体-水分离装置（一个 30 毫升的塑料注射器），其中顶空气体直接送入温室气体分析仪（G2201-i），水自由下落从底部流出。在实验过程中，监测的甲烷、二氧化碳的浓度的变化率(C)取决于吹扫气体浓度(C_p)和样品溶解气体浓度(C_a)的浓度差：

$$\frac{dC}{dt} = k \times \left(\frac{1}{H^{cp}RT} C_a - C_p \right) \quad (2-3)$$

式中， C_a 为监测水体中溶解的气体浓度（单位： $\mu\text{mol/L}$ ）； k 是气体交换速率，大小取决于气体和水体的相对流量，以及水-气混合物在装置中的掺混时间。

水样完全平衡时对应的平衡浓度 C_{eq} ，即顶空气体浓度($C_{eq} = \frac{1}{HRT} C_a$ ，单位： $\mu\text{mol/L}$)。对于气袋内吹扫气体中甲烷的初始浓度 C_p 。装置监测过程中，水样溶解甲烷浓度随时间的变化为：

$$C(t) = (C_{pi} - C_{eq}) e^{-kt} + C_{eq} \quad (2-4)$$

根据水气在装置中的混合时间，即水-气平衡装置中溶解 CH₄、CO₂ 浓度达到平衡所需要的时间，经过 t_e 时间后，温室气体分析仪(G2201)测量得到经过装置吹扫平衡后甲烷的浓度值 c_{pe} ：

$$c_{pe} = C(t_e) = K(C_{pi} - C_{eq}) + C_{eq} \quad (2-5)$$

用 $K = e^{-kt_e}$ 表示装置的校准系数，通过实验室中锡箔袋培养的已知溶解浓度的标样对水-气平衡装置进行校准得：

$$K = \frac{C_{pe} - C_{eq}}{C_{pi} - C_{eq}} \quad (2-6)$$

因此,根据亨利定律,待测水样的气体浓度 C_{pi} 可以通过水样经过吹扫达到平衡后得到的气体浓度 C_{pe} 估算得到:

$$C_{eq} = \frac{1}{HRT} C_a = KC_{pi} + (1-K)C_{pe} \quad (2-7)$$

(3) 水-气界面碳通量计算方法

扩散气体通量取决于两个主要因素:空气-水界面上、下的浓度梯度和给定温度下气体传输速率 k 值。 $c_w - c_{sat}$ 表示为水中气体的实际浓度与水与大气平衡时应具有的浓度之间的差值。

$$F = k \times (c_w - c_{sat}) \quad (2-8)$$

式中, k 为气体传输速率,单位为 $(cm \cdot h^{-1})$, c_w 为该气体在表层水体中的浓度,单位为 $mol \cdot L^{-1}$, c_{sat} 为该气体相对于实验环境中上方空气而言平衡时表层水体中的气体浓度,单位为 $mol \cdot L^{-1}$ 。

式中的 c_{sat} 根据亨利定律^[66]计算:

$$\frac{c_{sat}}{c_g} = k_H \times RT = k_H^\theta \times \exp \left[-\frac{\Delta_{soln} H}{R \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\theta} \right)} \right] \times RT \quad (2-9)$$

c_g 为上覆大气中的气体浓度,单位为 $mol \cdot L^{-1}$, R 为普适气体常数, $R=8.31J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$, T 为温度,单位为 K , k_H 为亨利常数, k_H^θ 为 $298.15K$ 时的亨利常数, $\frac{\Delta_{soln} H}{R} = -\frac{d \ln k_H}{d(\frac{1}{T})}$, $T^\theta=298.15K$ 。

其中,气体传输速率 k_x 的计算方法如公式^[67]所示:

$$k_x = k_{600} (Sc/600)^{-x} \quad (2-10)$$

其中, k_x 为气体传输速率 $(cm \cdot h^{-1})$, x 为常量,仅与风速有关,当风速 $\leq 3m/s$ 时, $x=0.66$,当风速 $>3m/s$ 时, $x=0.5$; Sc 为施密特(Schmidt)常数;施密特常数可通过温度计算得出。 k_{600} 是施密特常数为600时的气体传输速率 $(cm \cdot h^{-1})$,可由水库的水体表面以上10m处的风速(U_{10})推算得出,是计算气体传输速率的关键参数,其中 CO_2 选用公式2-11, CH_4 选择公式2-12。

$$k_{600} = 2.07 + (0.215 \times U_{10}^{1.7}) \quad (2-11)$$

$$k_{600}=0.228 \times U_{10}^{2.2} + 0.168 \quad (2-12)$$

为了便于不同气体间和不同水温条件下的对比，采用下式按 Schmidt 数为 600 对气体传送速率进行标准化：

$$k_{600}=k_{g,T} \left(\frac{600}{Sc_{g,T}} \right)^{-n} \quad (2-13)$$

式中， $k_{g,T}$ 和 $Sc_{g,T}$ 分别为给定气体在相应温度下的气体输出速率和 Schmidt 数， Sc 是 $t^{\circ}\text{C}$ 下 CH_4 气体的施密特常数，可按照以下公式计算得到：

$$Sc(\text{CH}_4)=1897.8-114.28t+3.2902t^2-0.039061t^3 \quad (2-14)$$

二氧化碳 Schmidt 数的计算公式为：

$$Sc(\text{CO}_2)=1911.1-118.1t+3.4527t^2-0.04132t^3 \quad (2-15)$$

式中， t 为水温，单位： $^{\circ}\text{C}$ 。

第3章 水体溶解 CH₄ 浓度时空变化

3.1 春季水体溶解 CH₄ 浓度分布

3.1.1 春季水环境因子分布特征

玄庙观水库库首垂向上表层水温为 24°C, 库首、库中在 18 米水深以下水温降到 7°C, 库尾底层水温为 19°C; 垂向水柱中叶绿素浓度和溶解氧浓度最大值均出现在 5 米左右的次表层, 库首和库中 22 米水深以下呈现缺氧状态; pH 的变化与水温相似, 底层 pH 值为 7.3, 垂向电导率的变化与水温的变化趋势相反, 有明显的分层现象, 库首和库中的电导率均呈现先增大后减小的趋势, 而库尾从表层至底层缓慢减小。

天福庙水库库首垂向上表层水温为 24°C, 28 米水深以下水温降到 7°C, 库尾底层水温为 17°C; 垂向水柱中叶绿素浓度和溶解氧浓度最大值均出现在 4 米左右的次表层, 库首和库中 28 米水深以下呈现缺氧状态; pH 的变化与水温相似, 底层 pH 值为 7.4, 库首垂向电导率的变化与水温的变化趋势相反, 库中和库尾变化趋势相同。

西北口水库库首垂向上表层水温为 23.8°C, 库首、库中混合层的变化不明显, 6 米以下随水深增加水温逐渐降低; 垂向水柱中叶绿素浓度和溶解氧浓度最大值均出现在 8 米左右的次表层, 库首和库中 22 米水深和 12 米以下溶解氧均小于 4mg/L; pH 的变化与水温相似, 底层 pH 值为 7.7, 垂向电导率的变化与水温的变化趋势相反, 有明显的分层现象。各因子空间分布如图 3-1-图 3-5, 水体污染物浓度见表 3-1。

表 3-1 春季水库污染物浓度

水库	位置	总氮 (mg/L)	总磷 (mg/L)
玄妙观水库	库首	1.02	0.05
	库中	1.46	0.04
	库尾	1.52	0.08
天福庙水库	库首	1.38	0.02
	库中	1.43	0.02
	库尾	1.34	0.02
西北口水库	库首	0.82	0.01
	库中	0.62	0.01
	库尾	0.61	0.02

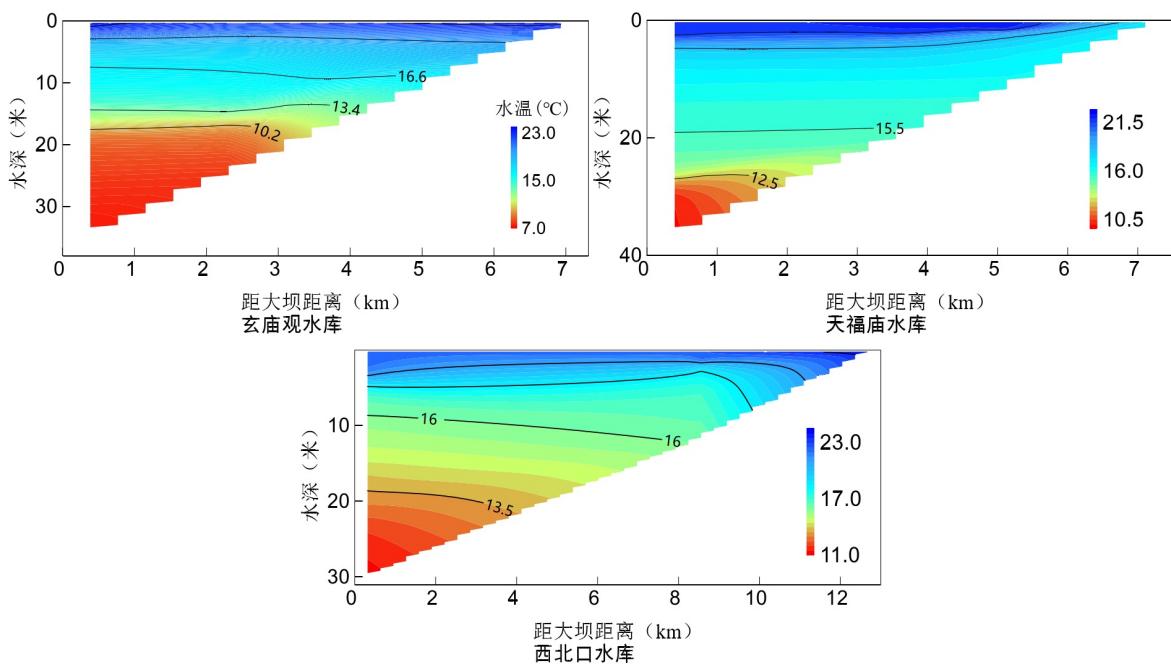


图 3-1 春季水库水温垂向空间分布图

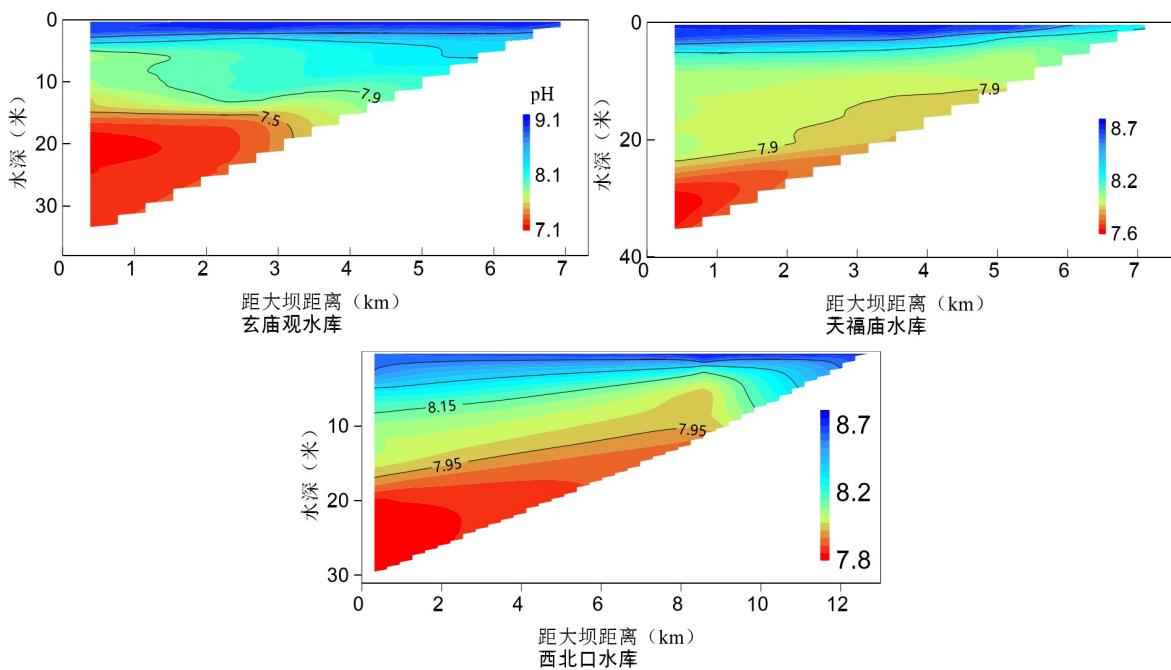


图 3-2 春季水库 pH 垂向空间分布图

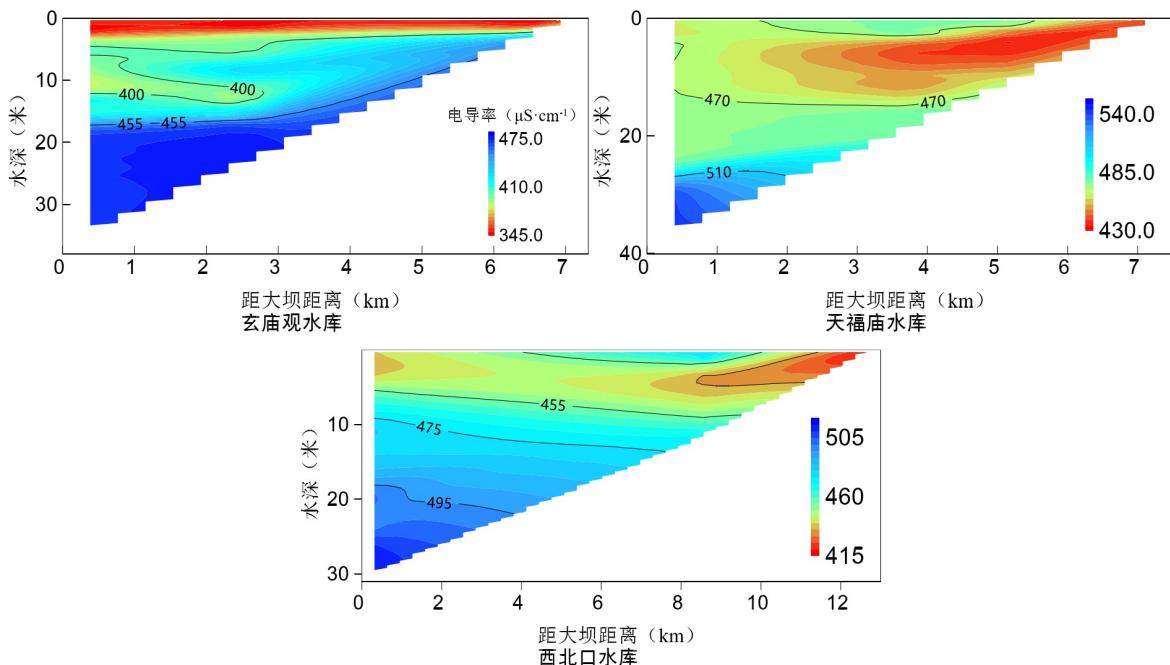


图 3-3 春季水库电导率垂向空间分布图

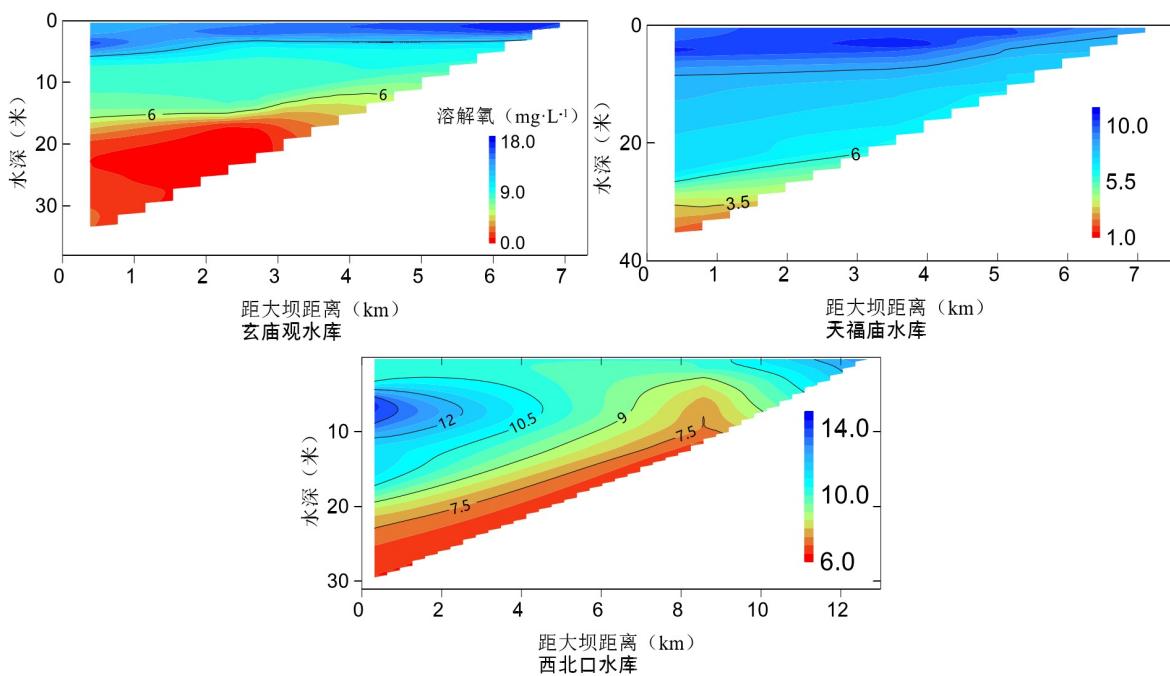


图 3-4 春季水库溶解氧垂向空间分布图

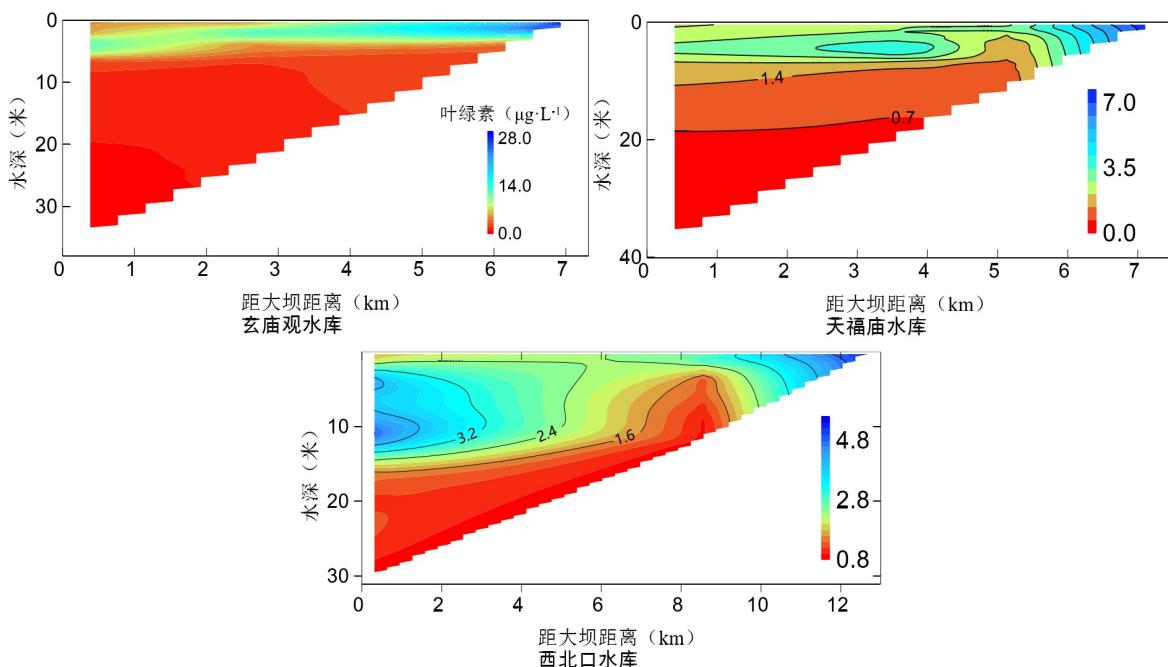


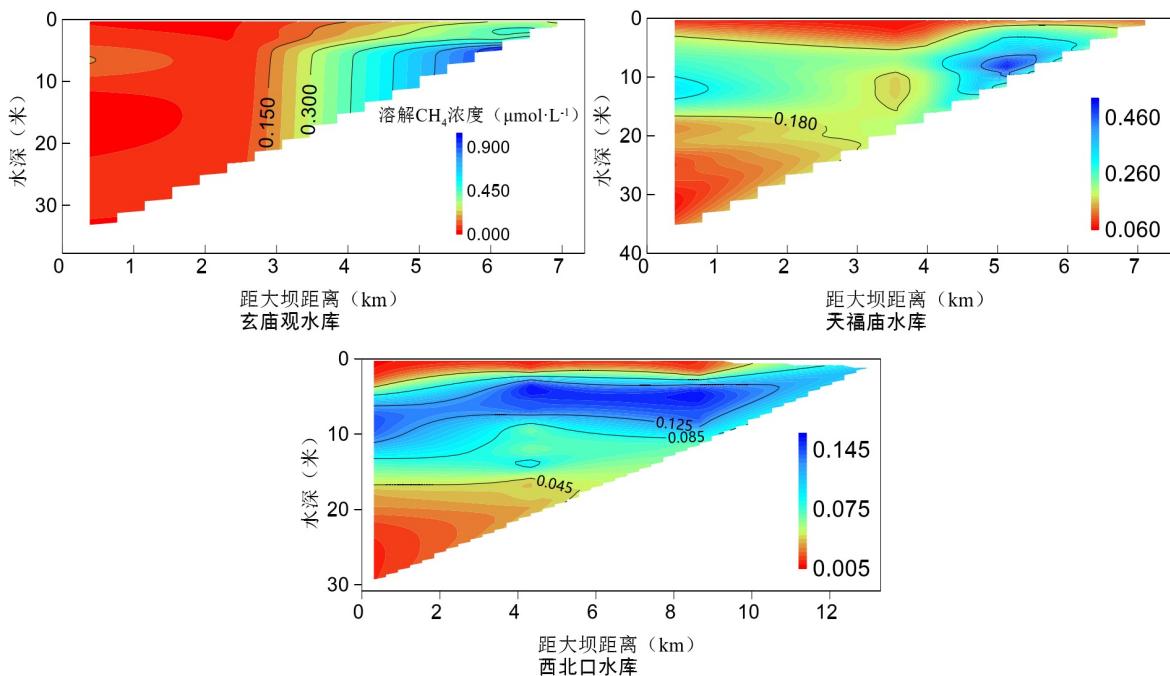
图 3-5 春季水库叶绿素垂向空间分布图

3.1.2 春季垂向水体溶解 CH₄ 浓度分布特征

玄妙观水库库首表层溶解 CH₄ 浓度为 0.049 $\mu\text{mol/L}$, 底层 0.028 $\mu\text{mol/L}$, 最大值在 8 米水深处 0.173 $\mu\text{mol/L}$, 平均值 0.060 $\mu\text{mol/L}$, 库中从表层至底层溶解 CH₄ 浓度从 0.043 $\mu\text{mol/L}$ 逐渐增大到 0.073 $\mu\text{mol/L}$, 库尾垂向溶解浓度的变化与库中的变化趋势相似, 均值为 0.514 $\mu\text{mol/L}$, 底层最大浓度为 0.913 $\mu\text{mol/L}$ 。以距大坝 3km 为界表现出明显的上、下游差异, 上游过渡区溶解浓度大于坝前湖泊区。

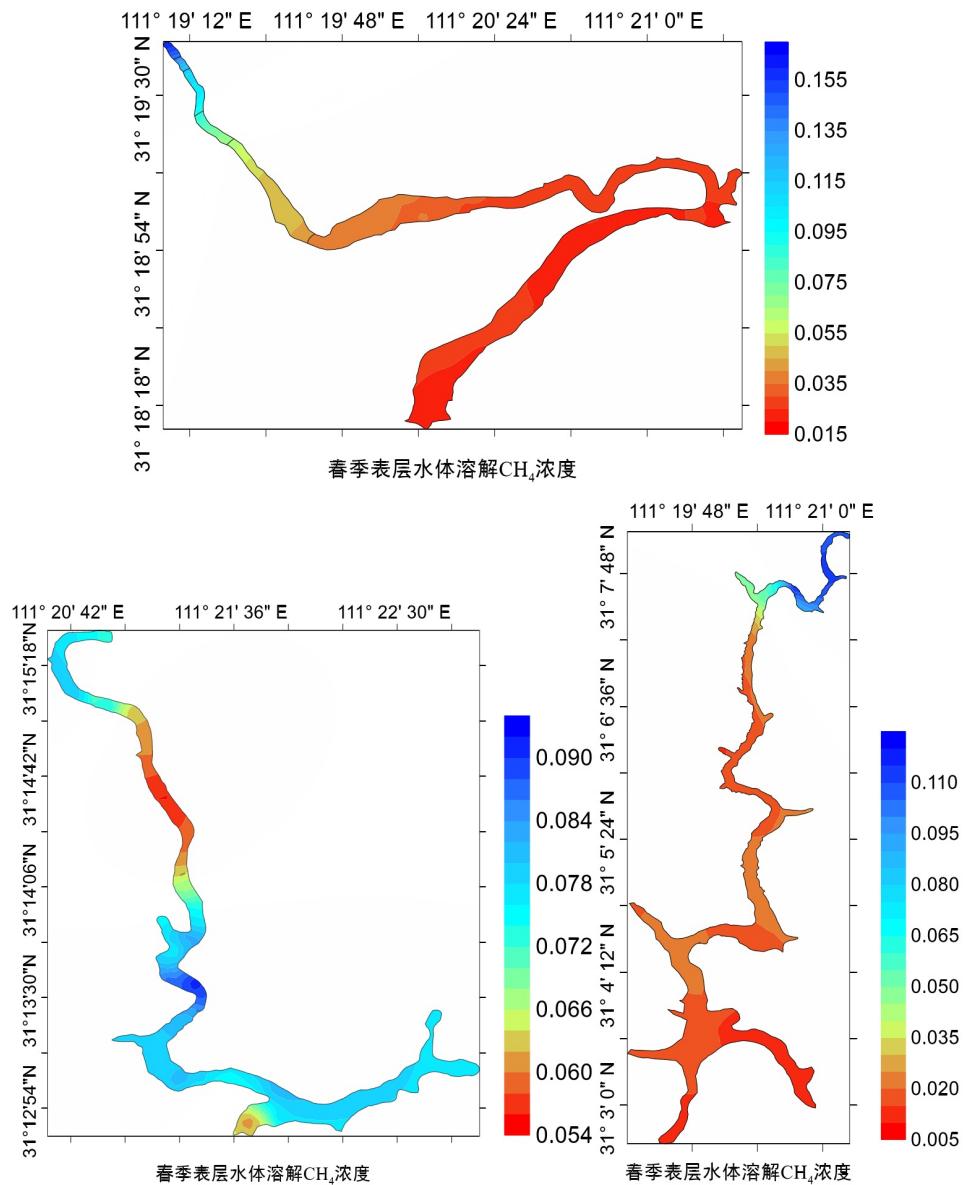
天福庙水库库首表层水体溶解 CH₄ 浓度为 0.066 $\mu\text{mol/L}$, 底层为 0.157 $\mu\text{mol/L}$, 最大值在 12 米水深处为 0.347 $\mu\text{mol/L}$, 平均值 0.161 为 $\mu\text{mol/L}$; 库中从表层至底层溶解 CH₄ 浓度从 0.071 $\mu\text{mol/L}$ 逐渐增大到 0.201 $\mu\text{mol/L}$, 浓度的最大值出现在 9 米水深处为 0.209 $\mu\text{mol/L}$; 库尾垂向浓度的变化与库中的变化相似, 浓度均值为 0.359 $\mu\text{mol/L}$ 。整个水库次表层水体溶解浓度大于表层和底层。

西北口水库库首表层水体溶解 CH₄ 浓度为 0.009 $\mu\text{mol/L}$, 底层 0.013 $\mu\text{mol/L}$, 垂向水体的浓度变化趋势为表层至底层浓度先增大后减小, 最大浓度 0.149 $\mu\text{mol/L}$ 出现在 9 米的次表层, 库中溶解 CH₄ 浓度的最大值在水下 9.4 米处为 0.136 $\mu\text{mol/L}$, 库尾溶解 CH₄ 浓度的最大值在水下 7 米处为 0.125 $\mu\text{mol/L}$ 。与天福庙水库一样, 整个水库水体溶解浓度的最大值在次表层, 春季水库溶解甲烷浓度垂向空间分布如图 3-6。

图 3-6 春季水库溶解 CH_4 浓度垂向空间分布图

3.1.3 春季表层水体溶解 CH_4 浓度分布特征

玄庙观水库表层水体溶解 CH_4 浓度空间变化趋势表现为：沿库尾至库首方向，溶解浓度逐渐减小，溶解浓度平均值为 $0.043\mu\text{mol/L}$ ，变化范围为 $0.023\sim0.193\mu\text{mol/L}$ ，标准偏差 0.035，变异系数为 0.801。西北口水库沿库尾至下游 12km 内溶解浓度急剧减小，距大坝 12km 内浓度变化不大，浓度平均值为 $0.022\mu\text{mol/L}$ ，变化范围为 $0.010\sim0.116\mu\text{mol/L}$ ，标准偏差 0.016，变异系数为 0.720。天福庙水库表层水体溶解 CH_4 浓度从库尾至库首浓度先增大后减小，溶解浓度平均值为 $0.072\mu\text{mol/L}$ ，变化范围为 $0.055\sim0.092\mu\text{mol/L}$ ，标准偏差 0.01，变异系数为 0.138。表层水体溶解 CH_4 浓度空间分布特征如图 3-7。整体上，表层水体溶解甲烷浓度与距回水末端距离、水深呈显著负相关关系，与水温、pH、溶解氧、叶绿素浓度呈显著正相关关系，相关系数如表 3-2。

图 3-7 春季表层水体溶解CH₄浓度空间分布表 3-2 春季表层水体溶解CH₄浓度与环境因子相关系数 (n=100)

水库	距回水末端距离(km)	水深(m)	水温(°C)	pH	溶解氧(mg/L)	叶绿素(μg/L)
玄妙观水库	-0.70*	-0.80**	0.50**	0.59**	0.67**	0.68**
天福庙水库	0.45**	0.45**	-0.02	0.28**	0.30**	0.62**
西北口水库	-0.92**	-0.92**	0.50**	0.65**	0.96**	0.41**

注: **为极显著相关 P<0.01, *为显著相关 P<0.05

3.2 夏季水体溶解CH₄浓度分布

3.2.1 夏季水环境因子分布特征

玄妙观水库垂向水温最大值在库首表层为 31°C，库首、库中在 20 米水深以下水温降到 7°C，库尾底层水温为 20°C；库首叶绿素浓度和溶解氧浓度的最大值出现在表层，库中和库尾出现在 1 米和 3 米左右的次表层，相对春天来说，夏季最大浓度出现的位置变浅，pH 的变化与水温相似，底层 pH 值为 7.3，垂向电导率的变化与水温的变化趋势相反，有明显的分层现象。

天福庙水库夏季库首断面表层水温为 27°C，5 米水深以下水温降到 21°C，库尾底层水温 20°C；垂向水柱中叶绿素浓度和溶解氧浓度最大值均出现在 2.8 米左右的次表层，库首和库中 6 米水深以下溶解氧浓度小于 6mg/L；pH 的变化与水温相似，在 3 米处骤降后，5 米以下至底层 pH 值变化不大，均值为 9.7，整个水库垂向电导率的变化与水温的变化趋势相同，均在次表层突然增大，然后从次表层至底层变化不明显。

西北口水库库首断面水柱上表层水温为 27.1°C，受到降雨的影响，水垂向水柱中没有出现明显的混合层，库首和库中垂向水柱中叶绿素浓度和溶解氧浓度最大值均出现在表层，并且在 8 米水深以下浓度骤降至 1μg/L 以下；pH 的变化与水温相似，表层 pH 值为 9.2，底层为 7.9；垂向电导率的变化与水温的变化趋势相反，最大值均在底层。各因子空间分布如图 3-8 至图 3-12，水体污染物浓度表 3-3。

表 3-3 夏季水库污染物浓度

水库	位置	总氮 (mg/L)	总磷 (mg/L)
玄妙观水库	库首	1.75	0.01
	库中	1.57	0.01
	库尾	1.57	0.01
天福庙水库	库首	1.59	0.02
	库中	1.55	0.01
	库尾	0.70	0.02
西北口水库	库首	0.73	0.02
	库中	0.90	0.02
	库尾	0.82	0.03

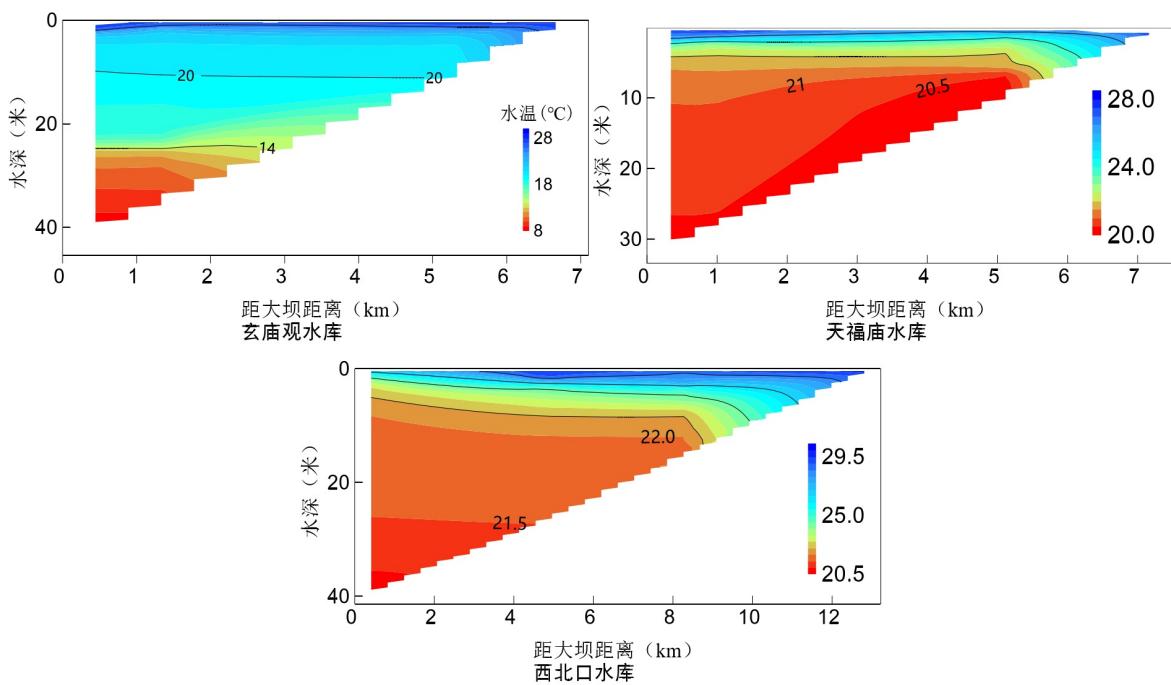


图 3-8 夏季水库水温垂向空间分布图

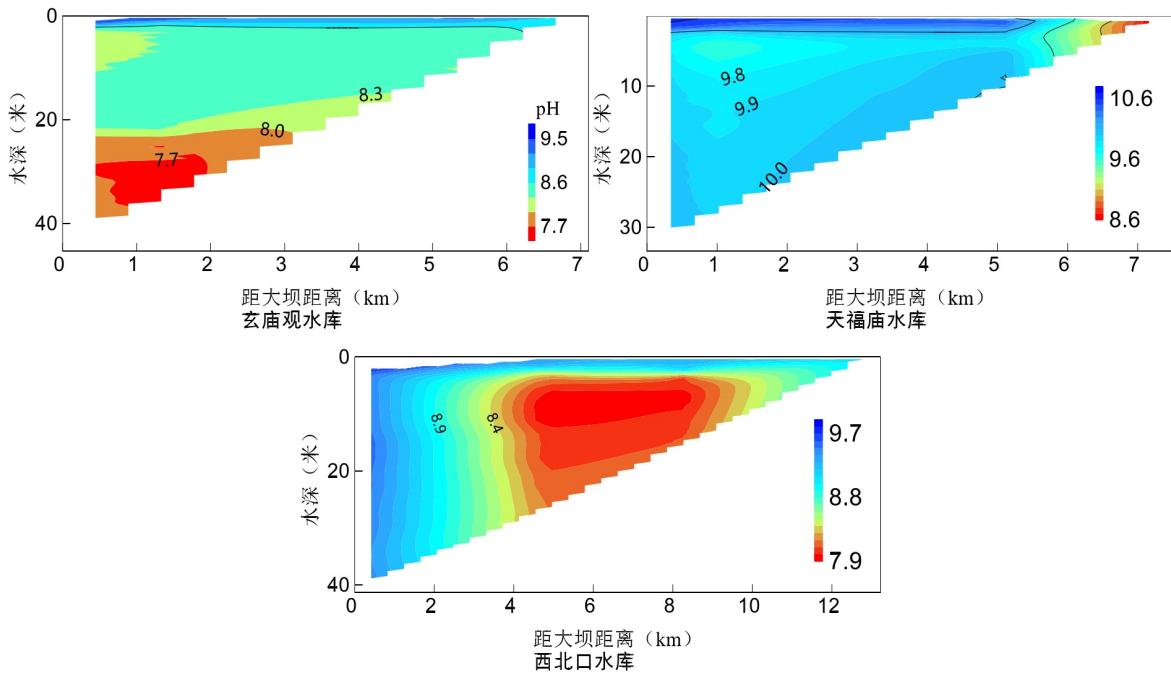


图 3-9 夏季水库 pH 垂向空间分布图

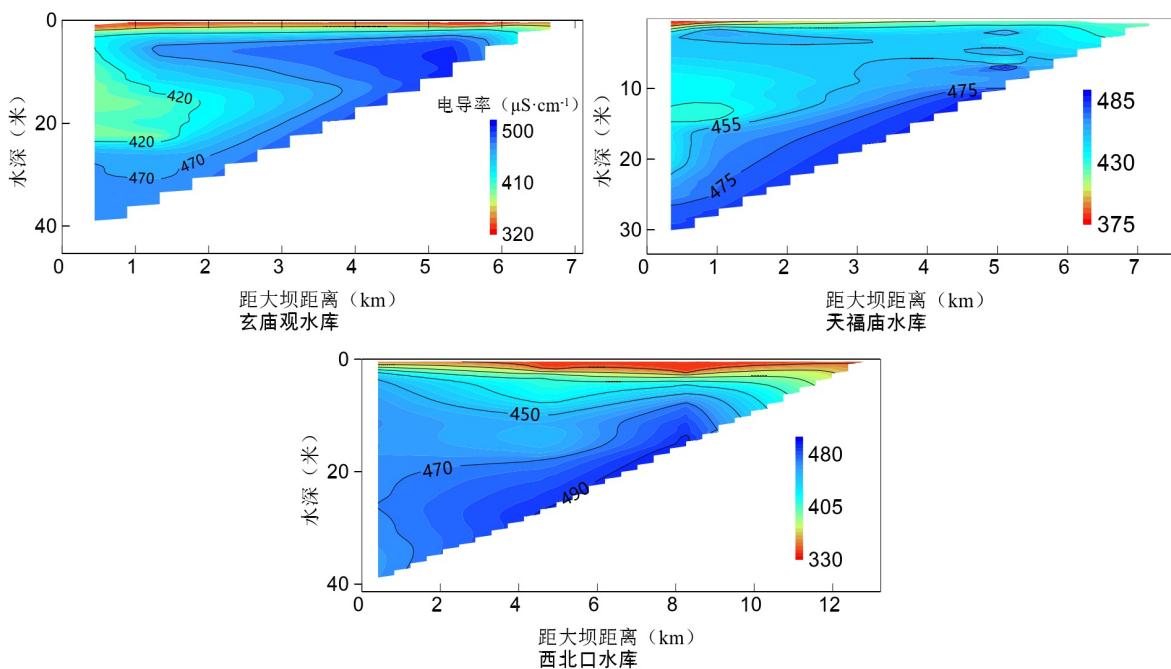


图 3-10 夏季水库电导率垂向空间分布图

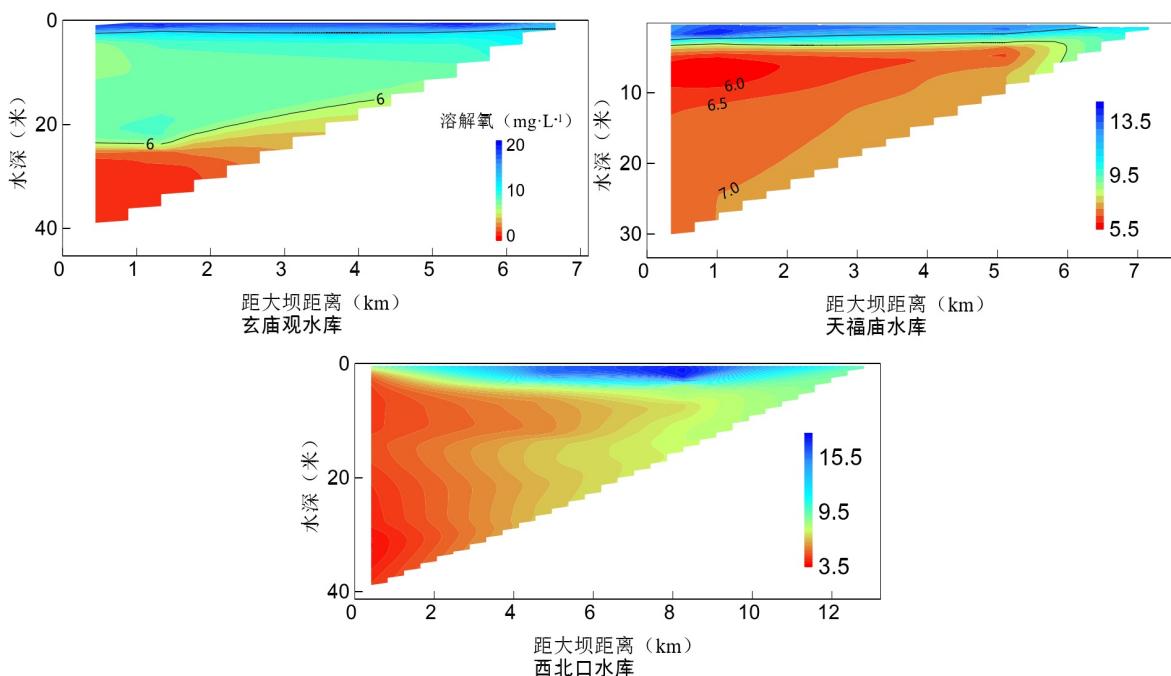


图 3-11 夏季水库溶解氧垂向空间分布图

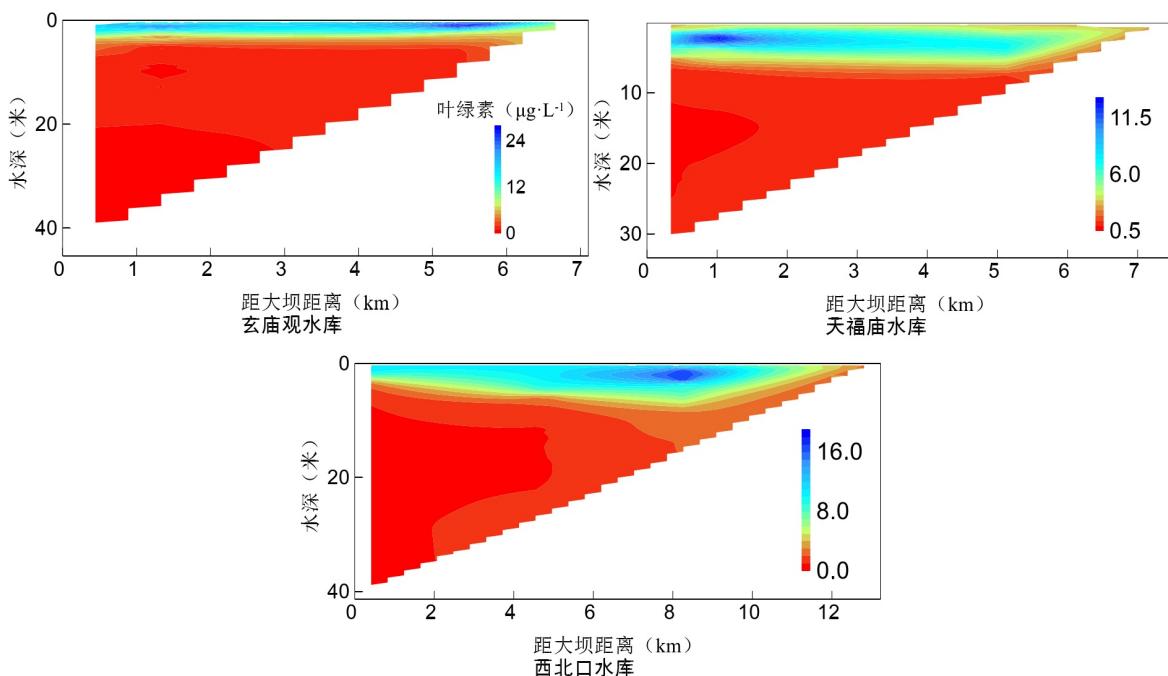


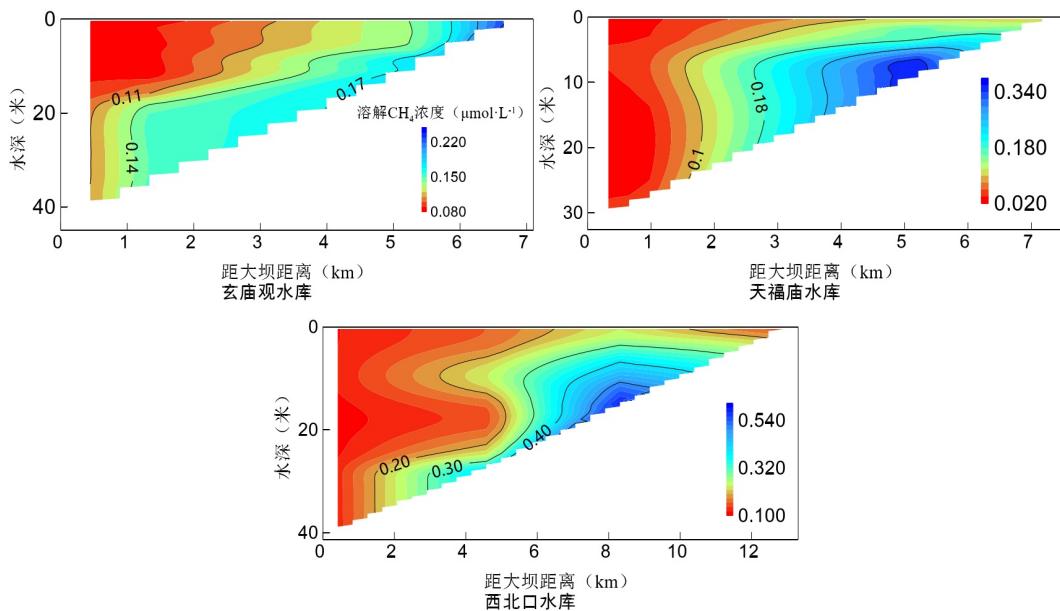
图 3-12 夏季水库叶绿素垂向空间分布图

3.2.2 夏季垂向水体溶解CH₄浓度分布特征

玄妙观水库库首表层水体溶解CH₄浓度为0.088μmol/L，底层0.089μmol/L，表层至30米范围内溶解CH₄浓度先减小就增大，最小值在8米处为0.086μmol/L，整个断面的平均值0.088μmol/L，库中溶解CH₄浓度在表层至12米处变化不大，在12米至30米范围内浓度从0.084μmol/L增大到0.151μmol/L，20米水深至底层浓度变化不大。库尾垂向上溶解浓度的变化与库中相似，浓度均值0.123μmol/L。

天福庙水库库首表层水体溶解CH₄浓度为0.034μmol/L，底层为0.052μmol/L，最大浓度在8米水深处为0.050μmol/L，平均值0.040μmol/L。库中表层至底层溶解浓度从0.034μmol/L逐渐增大到0.05μmol/L，浓度的最大值出现在8米处为0.050μmol/L。库尾垂向浓度的变化与库中相似，浓度均值为0.260μmol/L。

西北口水库库首表层水体溶解CH₄浓度为0.115μmol/L，底层为0.101μmol/L，平均值为0.108μmol/L；库中溶解CH₄浓度从表层至10米水深处从0.162μmol/L缓慢增大至0.241μmol/L，10米至底层缓慢升高至0.422μmol/L；库尾垂向溶解CH₄浓度从表层0.239μmol/L缓慢升高至底层0.602μmol/L。

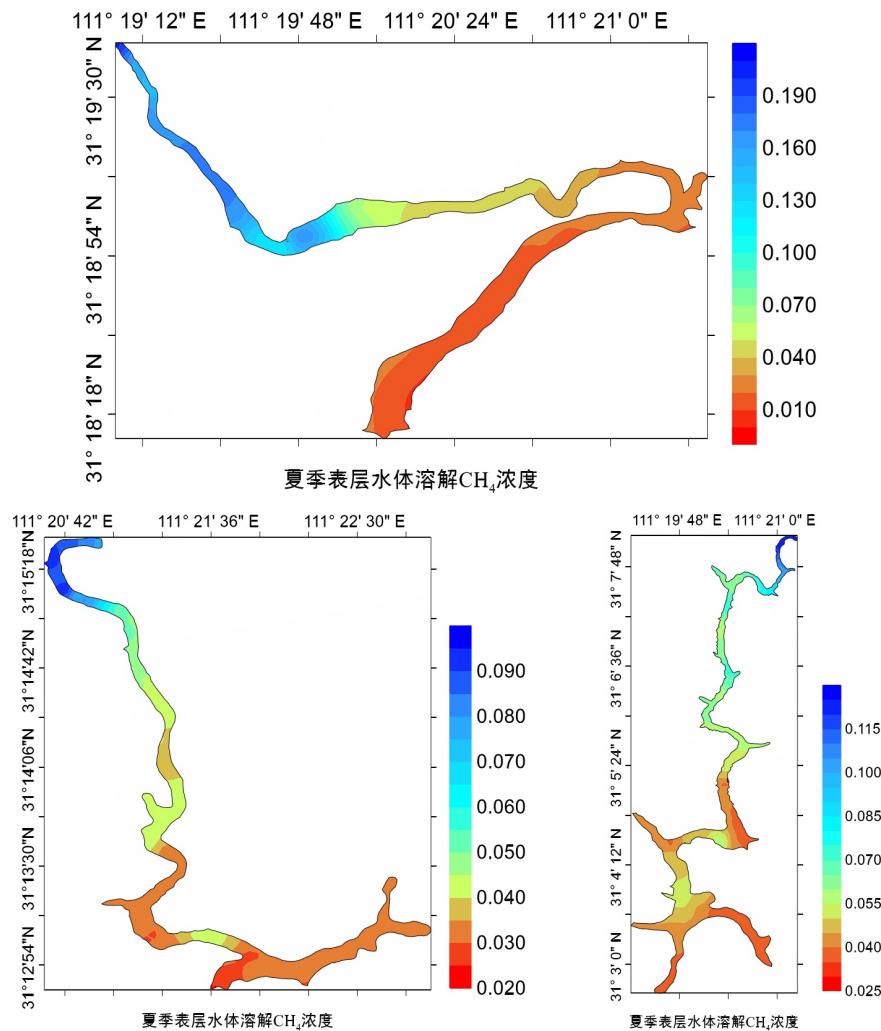
图 3-13 夏季水库溶解 CH_4 浓度垂向空间分布图

3.2.3 夏季表层水体溶解 CH_4 浓度分布特征

玄妙观水库沿库尾至库首方向，溶解 CH_4 浓度逐渐减小，回水末端至距大坝 5km 范围内浓度明显大于距大坝 5km 内，浓度变化范围为 $0.014\sim0.263\mu\text{mol/L}$ ，平均值为 $0.074\mu\text{mol/L}$ ，标准偏差为 0.067，变异系数为 0.911。

天福庙水库沿库尾至库首方向，表层水体溶解 CH_4 浓度整体表现为先增大后减小，溶解浓度的平均值为 $0.044\mu\text{mol/L}$ ，变化范围为 $0.024\sim0.096\mu\text{mol/L}$ ，标准偏差为 0.016，变异系数为 0.376。

西北口水库沿库尾至库首方向，表层水体溶解 CH_4 浓度逐渐减小，受降雨影响，整个水库内表层水体的溶解浓度变化较其他季节紊乱，监测期间溶解 CH_4 浓度的平均值为 $0.056\mu\text{mol/L}$ ，变化范围为 $0.028\sim0.131\mu\text{mol/L}$ ，标准偏差 0.021，变异系数为 0.383，各水库表层溶解甲烷浓度分布如图 3-14，整体上，表层水体溶解甲烷浓度与距回水末端距离、水深呈显著负相关关系，与水温、pH、溶解氧、叶绿素浓度呈显著正相关关系，相关系数如表 3-2。

图 3-14 夏季表层水体溶解CH₄浓度空间分布表 3-4 夏季表层水体溶解CH₄浓度与环境因子相关系数 (n=100)

水库	距回水末端距离(km)	水深(m)	水温(°C)	pH	溶解氧(mg/L)	叶绿素(μg/L)
玄妙观水库	-0.89**	-0.89**	0.62**	0.10	0.56**	0.70**
天福庙水库	-0.79**	-0.79**	0.60**	-0.56**	0.04	-0.05
西北口水库	-0.92**	-0.92**	0.50**	0.65**	0.96**	0.41**

注: **为极显著相关 P<0.01, *为显著相关 P<0.05。

3.3 秋季水体溶解CH₄浓度分布

3.3.1 秋季水环境因子分布特征

秋季玄妙观水库正在开展清库工作，未能实施野外监测。

天福庙水库库首表层水温为 23.8°C，5 米水深以下水温降到 23.6°C，库尾底层水温为 20.6°C；垂向水柱中叶绿素浓度和溶解氧浓度最大值均出现在 2.8 米左右的次表层；pH 的变化与水温相似。

西北口水库库首表层水温为 25.0°C，5 米水深以下水温降到 23.6°C，库尾底层水温 17.1°C；垂向水柱中叶绿素浓度最大值均出现在 5 米左右的次表层，最大值出现在库尾表层；pH 的变化趋势与水温相似，水体污染物浓度表 3-5。

表 3-5 秋季水库污染物浓度

水库	位置	总氮 (mg/L)	总磷 (mg/L)
玄妙观水库	库首	0.88	0.03
	库中	-	-
	库尾	-	-
天福庙水库	库首	1.60	0.03
	库中	1.42	0.03
	库尾	1.24	0.04
西北口水库	库首	1.61	0.02
	库中	0.67	0.04
	库尾	1.48	0.02

注：“-”表示无数据

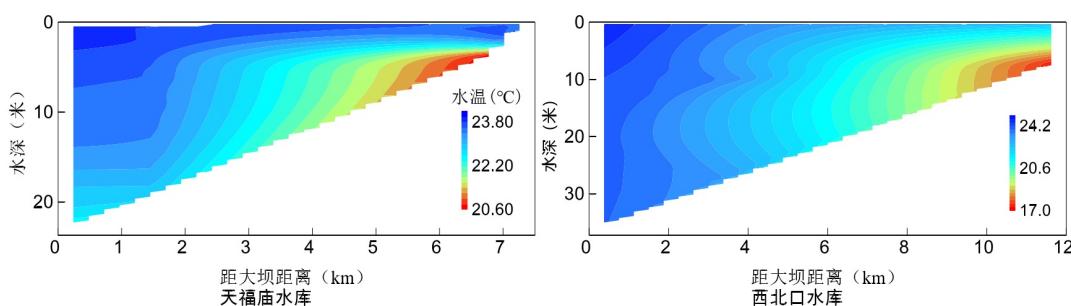


图 3-15 秋季水库水温垂向空间分布图

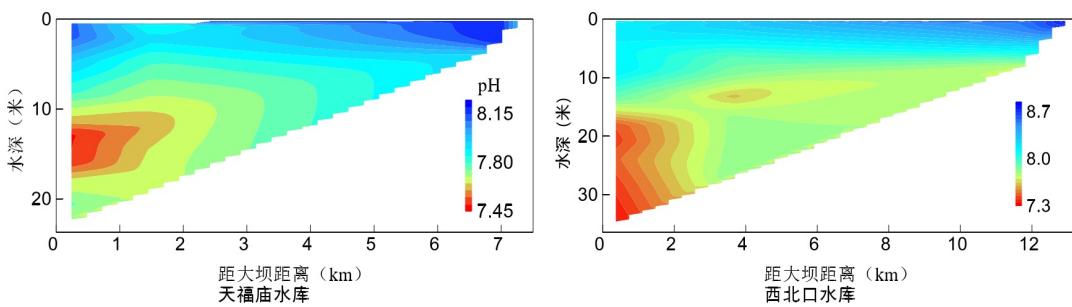


图 3-16 秋季水库 pH 垂向空间分布图

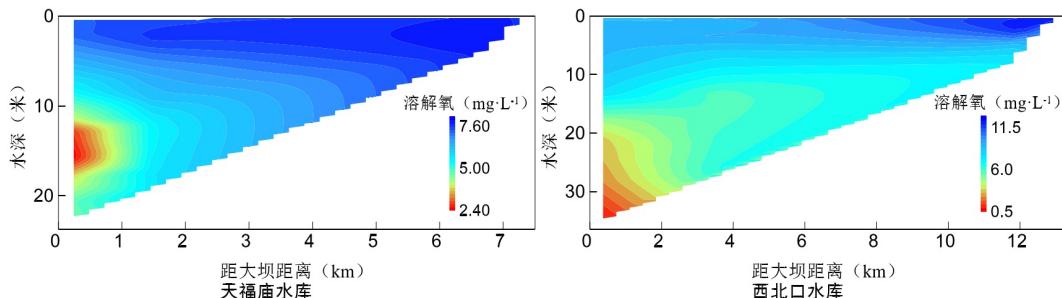


图 3-17 秋季水库溶解氧垂向空间分布图

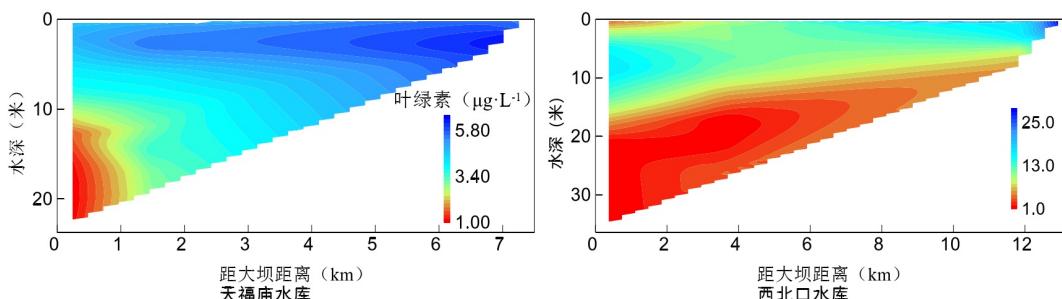


图 3-18 秋季水库叶绿素垂向空间分布图

3.3.2 秋季垂向水体溶解 CH₄ 浓度分布特征

天福庙水库库首表层水体溶解 CH₄ 浓度为 0.050 μmol/L，最大浓度在底层为 1.248 μmol/L，平均值 0.456 μmol/L；库中表层至底层溶解浓度从 0.340 μmol/L 逐渐增大到 1.050 μmol/L；库尾垂向浓度的变化与库中的变化相似，表层溶解浓度为 1.234 μmol/L，底层最大浓度为 1.250 μmol/L，在各个断面呈现为底层高，表层低的分布特征，与水温的分布特征相似。

西北口水库库首垂向水柱中，表层水体溶解 CH₄ 浓度为 0.050 μmol/L，最大浓度在底层为 1.248 μmol/L，平均值 0.456 μmol/L；库中表层至底层溶解 CH₄ 浓度从 0.060 μmol/L

逐渐增大到 $0.250\mu\text{mol/L}$ ；库尾垂向水柱中浓度的变化与库中的变化相似，表层溶解浓度为 $0.435\mu\text{mol/L}$ ，底层浓度为 $0.422\mu\text{mol/L}$ 。

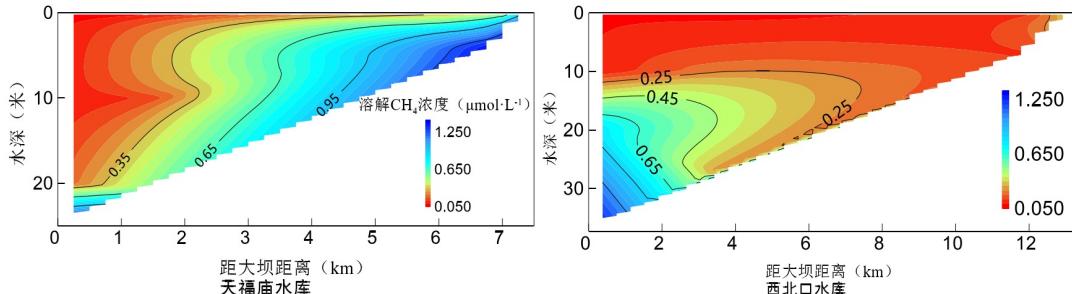


图 3-19 秋季水库溶解 CH_4 浓度垂向空间分布图

3.3.3 秋季表层水体溶解 CH_4 浓度分布特征

天福庙水库沿库尾至库首方向，溶解 CH_4 浓度逐渐减小。溶解浓度的平均值为 $0.384\mu\text{mol/L}$ ，变化范围为 $0.067\sim 1.394\mu\text{mol/L}$ ，标准偏差 0.393，变异系数为 1.024，西北口水库沿库尾至库首方向溶解 CH_4 浓度逐渐减小，均值为 $0.081\mu\text{mol/L}$ ，变化范围为 $0.022\sim 0.913\mu\text{mol/L}$ ，标准偏差 0.123，变异系数为 1.523。两座水库浓度变化明显分为三个区域，坝前呈现明显的湖泊特征，溶解浓度分布较为均匀，过渡区浓度逐渐增大，库尾浓度最大，表层水体溶解 CH_4 浓度空间分布特征如图 3-20。两座水库表层水体溶解甲烷浓度与各环境因子的相关系数如表 3-3。

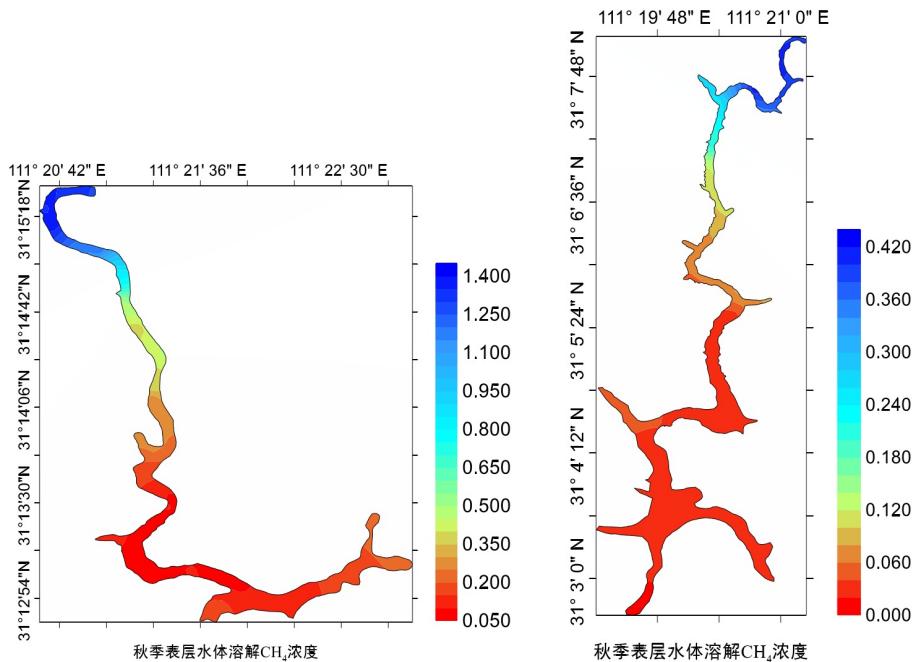


图 3-20 秋季表层水体溶解 CH_4 浓度空间分布

表 3-6 秋季表层水体溶解CH₄浓度与环境因子相关系数 (n=12)

水库	距回水末端距离 (km)	水深 (m)	水温(°C)	pH	溶解氧 (mg/L)	叶绿素 (μg/L)
天福庙水库	-0.20	0.74	-0.95**	-0.24	-0.48**	0.25
西北口水库	-0.77*	-0.60	-0.61	0.83**	0.94**	0.99**

注: **为极显著相关 P<0.01, *为显著相关 P<0.05。

3.4 冬季水体溶解CH₄浓度分布

3.4.1 冬季水环境因子分布特征

玄庙观水库库首表层水温为 8.22°C, 冬季水库水体翻覆混合, 垂向水温变化不大; 库首和库中水体中叶绿素浓度均小于 3μg/L, 库尾浓度大于 10μg/L, 整个水库的 pH、电导率基本变化不大, 均值分别为 8.5、456μS·cm⁻¹。天福庙水库水温均值为 9.40°C; 整个水库叶绿素浓度均小于 5μg/L, pH、电导率变化不大, 均值分别为 8.4、502μS·cm⁻¹。西北口水库垂向水柱中水温、pH、电导率均值分别为 11.7°C、8.5、463μS·cm⁻¹。各因子空间分布如图 3-21-图 3-25, 水体污染物浓度表 3-7。

表 3-7 冬季水库污染物浓度

水库	位置	总氮 (mg/L)	总磷 (mg/L)
玄妙观水库	库首	0.75	0.02
	库中	0.91	0.02
	库尾	1.41	0.02
天福庙水库	库首	1.03	0.03
	库中	1.02	0.02
	库尾	0.94	0.03
西北口水库	库首	0.97	0.03
	库中	1.13	0.01
	库尾	1.14	0.02

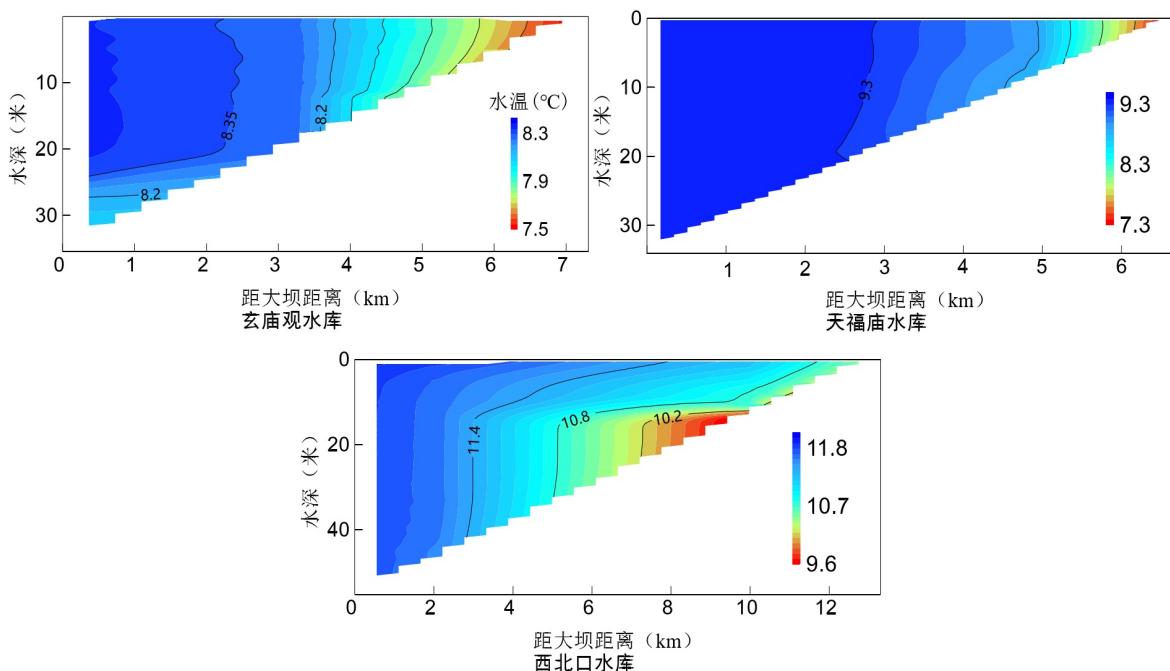


图 3-21 冬季水库水温垂向空间分布图

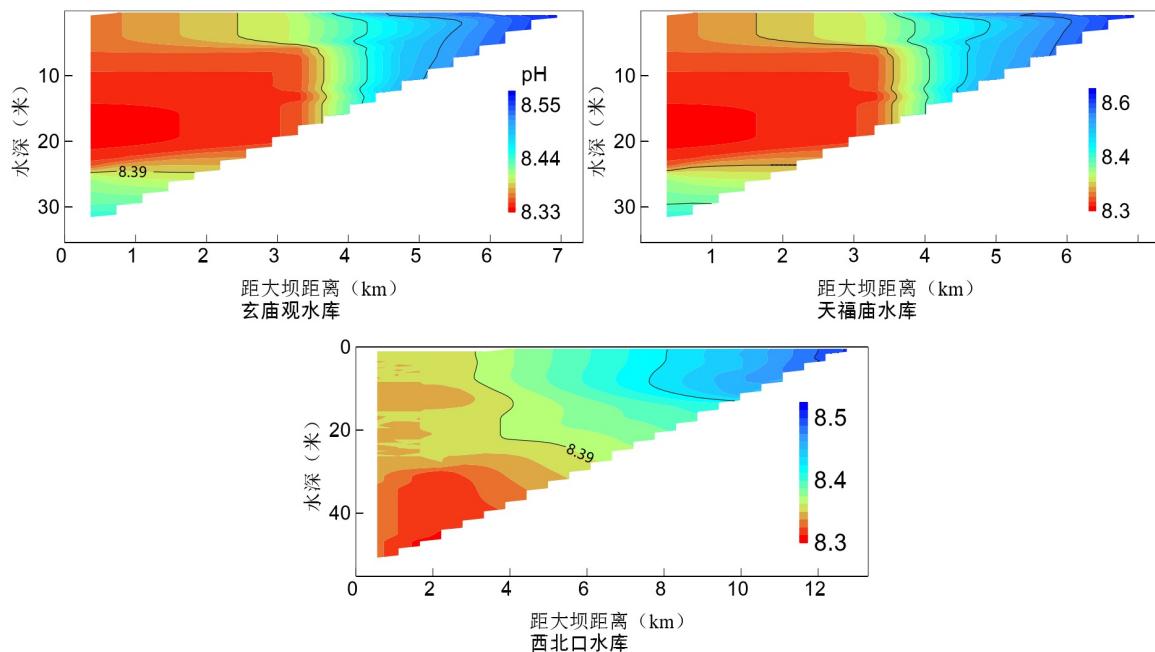


图 3-22 冬季水库 pH 垂向空间分布图

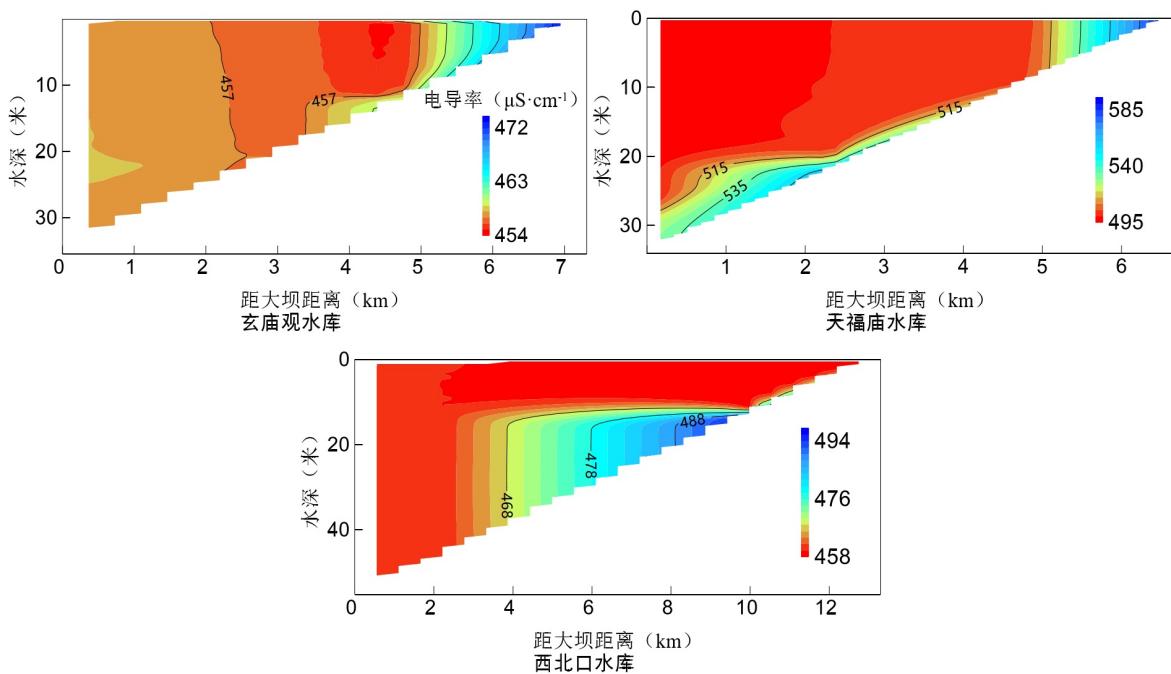


图 3-23 冬季水库电导率垂向空间分布图

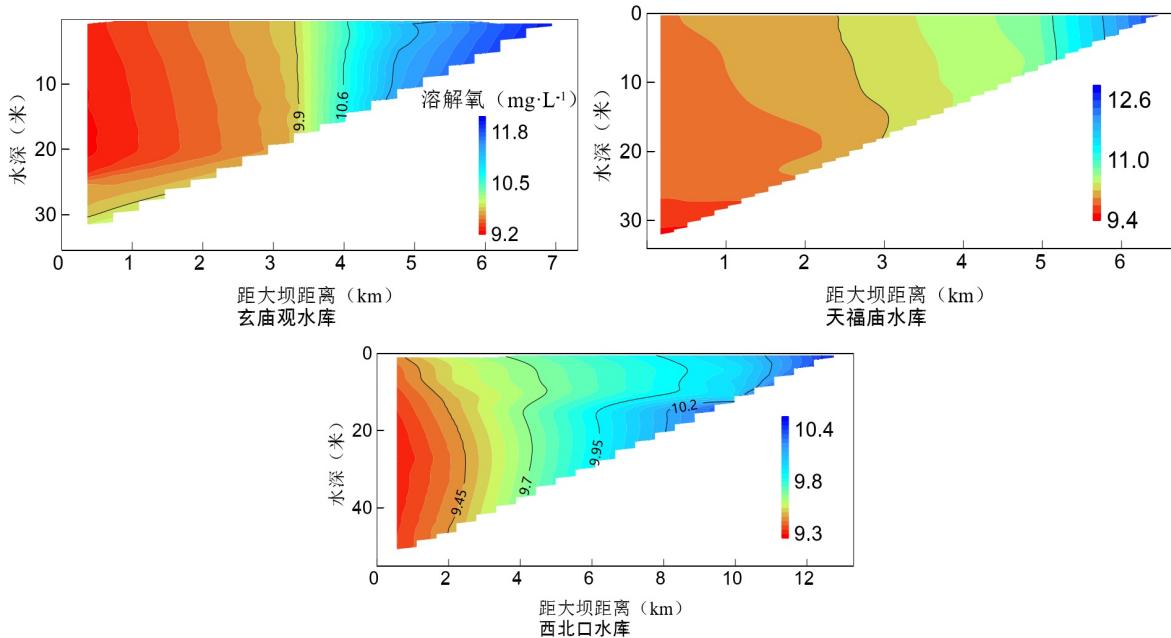


图 3-24 冬季水库溶解氧垂向空间分布图

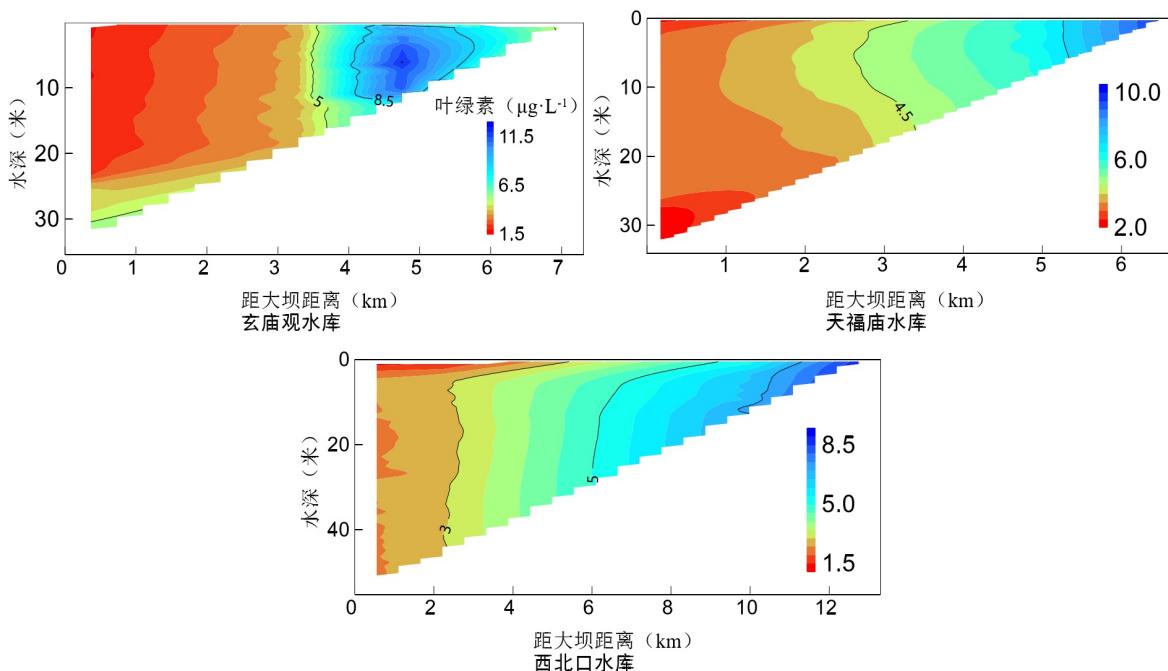
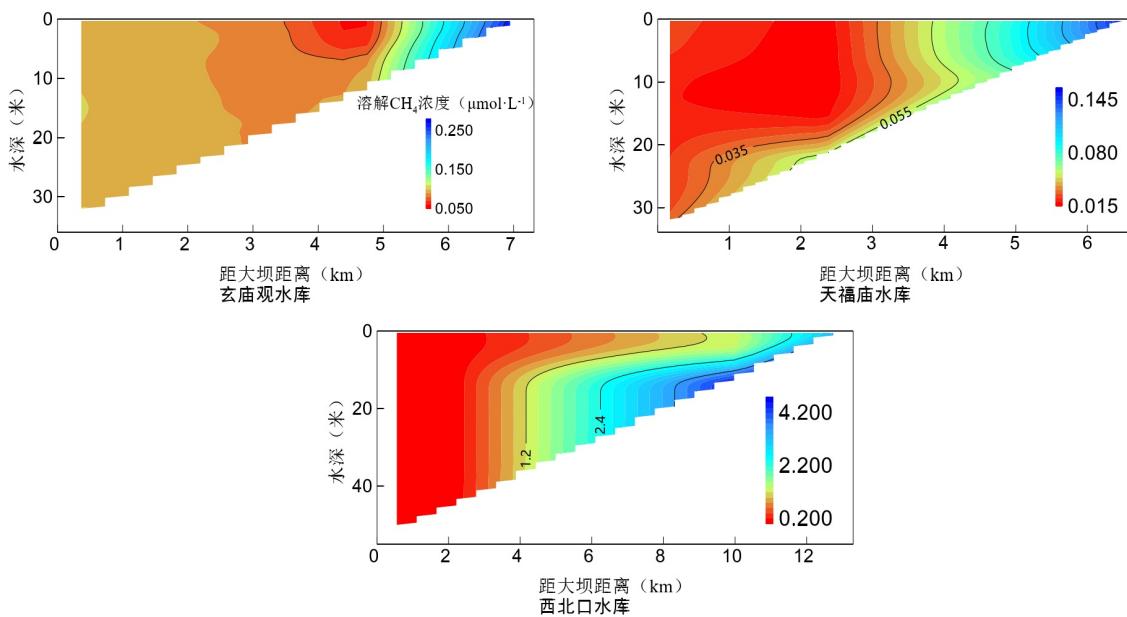


图 3-25 冬季水库叶绿素垂向空间分布图

3.4.2 冬季垂向水体溶解 CH₄ 浓度分布特征

玄庙观库首垂向水柱中，表层溶解 CH₄ 浓度为 0.099 μmol/L，底层 0.103 μmol/L，均值为 0.100 μmol/L，标准差为 0.095，变异系数为 0.942；库中溶解 CH₄ 浓度表层至 12 米水深变化不大，在 12 米至 30 米范围内浓度从 0.084 μmol/L 增大到 0.151 μmol/L，20 米至底层浓度变化不大；库尾垂向上溶解 CH₄ 浓度的变化与库中变化相似，浓度均值 0.123 μmol/L。玄庙观库首表层水体溶解 CH₄ 浓度为 0.028 μmol/L，底层 0.034 μmol/L，均值为 0.025；库中溶解 CH₄ 浓度在表层至 16 米处变化不大，在 16 米至 22 米范围内浓度从 0.019 μmol/L 缓慢增大到 0.062 μmol/L；库尾垂向上溶解 CH₄ 浓度从表层 0.082 μmol/L 缓慢降低至 0.069 μmol/L，均值为 0.080 μmol/L。西北口水库库首表层水体溶解 CH₄ 浓度为 0.053 μmol/L，底层 0.071 μmol/L，均值为 0.050 μmol/L；库中从表层至底层溶解 CH₄ 浓度从 0.050 μmol/L 逐渐增大至 0.070 μmol/L；库尾从表层至底层浓度从 1.389 μmol/L 缓慢增大至 4.621 μmol/L，均值为 2.452 μmol/L。整体上，冬季垂向水体掺混，整个断面上的浓度变化均不大，如图 3-26。

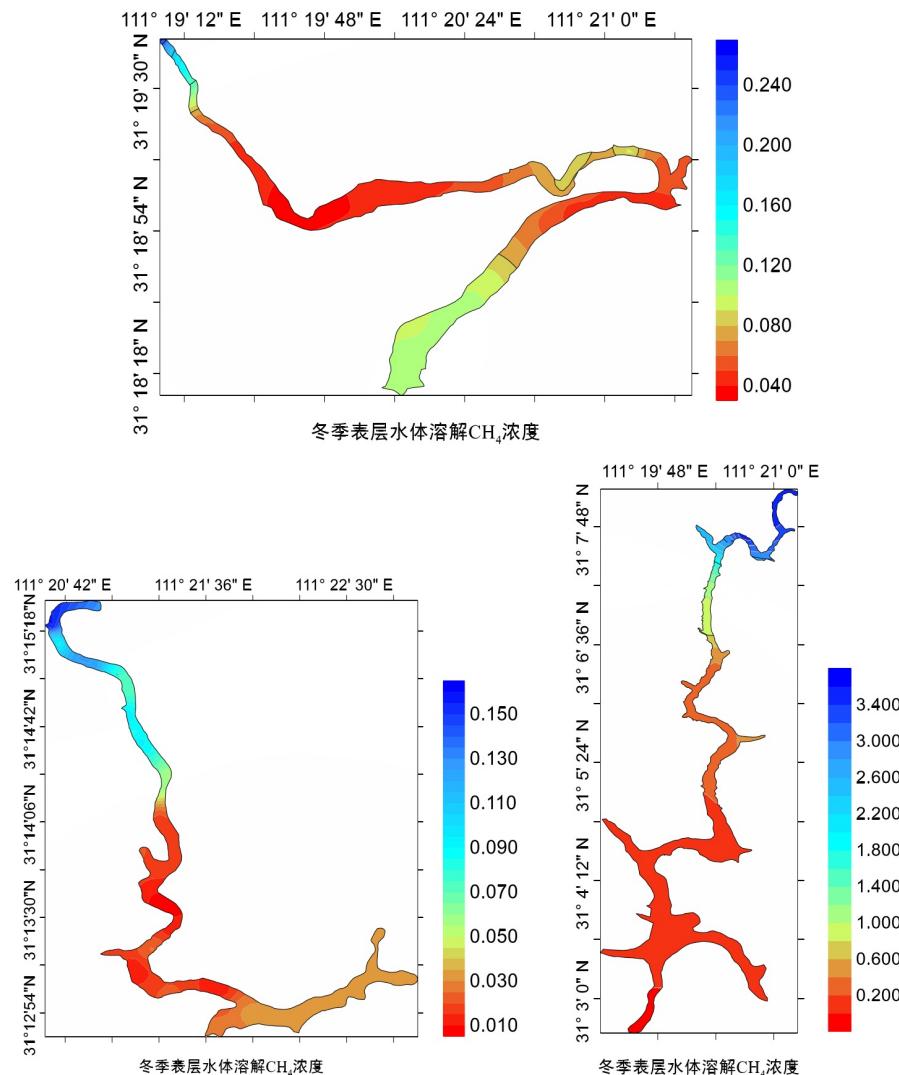
图 3-26 冬季水库溶解 CH₄ 浓度垂向空间分布图

3.4.3 冬季表层水体溶解 CH₄ 浓度分布特征

玄妙观水库沿库尾至库首方向，溶解 CH₄ 浓度的变化趋势为先增大后减小，回水末端至下游 2km 内溶解浓度急剧降低，溶解浓度的平均值为 0.046μmol/L，变化范围为 0.008~0.157μmol/L，标准偏差 0.038，变异系数为 0.831。

天福庙水库冬季沿库尾至库首方向，溶解 CH₄ 浓度逐渐减小，浓度变化范围为 0.035~0.302μmol/L，平均值为 0.077μmol/L，标准偏差为 0.048，变异系数为 0.628。

西北口水库沿库尾至库首方向，溶解 CH₄ 浓度逐渐减小，均值为 0.370μmol/L，变化范围为 0.027~3.607μmol/L，标准偏差 0.639，变异系数为 1.725，表层水体溶解 CH₄ 浓度空间分布特征图 3-27 所示。整体上，表层水体溶解甲烷浓度与距回水末端距离、水深、水温呈显著负相关关系，与 pH、溶解氧、叶绿素浓度呈显著正相关关系，相关系数如表 3-8。

图 3-27 冬季表层水体溶解 CH_4 浓度空间分布表 3-8 冬季表层水体溶解 CH_4 浓度与环境因子相关系数 ($n=100$)

水库	距回水末端 距离(km)	水深 (m)	水温 (°C)	pH	溶解氧 (mg/L)	叶绿素 ($\mu\text{g}/\text{L}$)
玄妙观水库	-0.18	-0.18	-0.24**	0.05	0.11	0.11
天福庙水库	-0.80**	-0.80**	-0.79**	0.83**	0.81**	0.69**
西北口水库	-0.71**	-0.71**	-0.88**	0.91**	0.88**	0.92**

注: **为极显著相关 $P<0.01$, *为显著相关 $P<0.05$ 。

3.5 溶解甲烷关键产生途径

水库和湖泊中溶解甲烷的主要来源是沉积物中乙酸发酵和二氧化碳还原两种途径^[69]。以往研究表明, 湖、库水体中 50%~80% 的溶解甲烷主要来源于乙酸发酵, 稻田、湿

地等环境中的溶解甲烷主要以二氧化碳还原为主。冬季，现场测得¹³C/¹²C的值，根据简单混合模型计算水体中溶解甲烷的主要来源及占比，初步探究其对表层水体中溶解CH₄浓度空间异质性的影响，稳定碳同位素（‰）值利用以下公式计算：

$$\alpha_c = \frac{\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2 + 10^3}{\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4 + 10^3} \quad (3-1)$$

式中， $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ 和 $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ 分别是水库水体中表层溶解甲烷和二氧化碳的¹³C值。

利用简单混合公式，计算二氧化碳还原和乙酸发酵产甲烷对水库水体中溶解甲烷的贡献比例。

$$(f_{\text{CO}_2} + f_{\text{ace}})(\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4) = f_{\text{CO}_2}(\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_{4(\text{CO}_2)}) + f_{\text{ace}} + (\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_{4(\text{ace})}) \quad (3-2)$$

$$\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_{4(\text{CO}_2)} = \frac{\delta^{13}\text{CO}_2 + 10^3}{\alpha_{\text{CO}_2}} - 10^3 \quad (3-3)$$

其中， f_{CO_2} 和 f_{ace} 分别代表二氧化碳还原和乙酸发酵占全部甲烷的比例， $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ 是实测水库全部产生途径的甲烷碳同位素比值； $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_{4(\text{CO}_2)}$ 是二氧化碳还原产生途径的碳同位素比值，其CO₂分馏系数 α_{CO_2} 采用1.079， $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_{4(\text{ace})}$ 为乙酸发酵途径产生的甲烷的碳同位素比值，新鲜有机质充足的情况，其值为-43‰，新鲜有机质不足的情况，其值为-27‰^[70]。

总体来说，三个水库中的溶解甲烷以乙酸发酵为主，这符合淡水生态系统中的一般规律；其中，玄庙观水库湖泊区水体的溶解甲烷以乙酸发酵为主，过渡区以二氧化碳还原为主；天福庙水库从库首至库尾方向，乙酸发酵的占比逐渐增大；西北口水库库中乙酸发酵的比例最大，库首和库尾的占比较小，如图3-28。

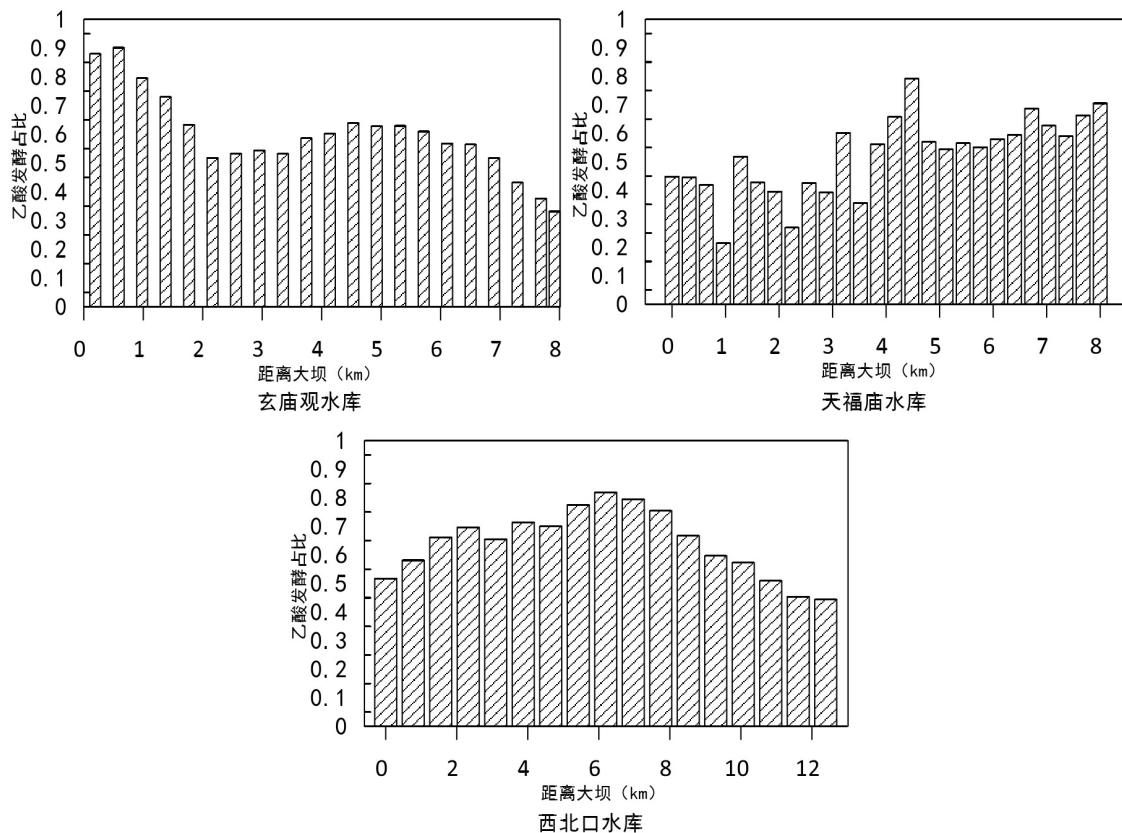


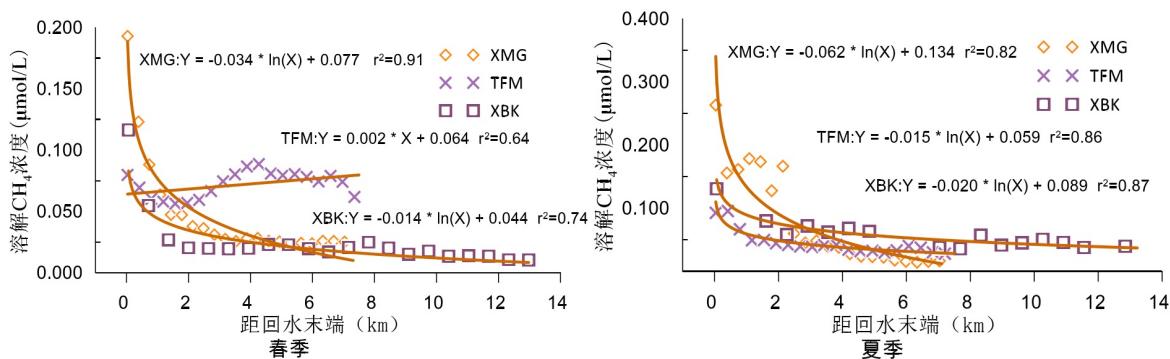
图 3-28 表层水体溶解甲烷来自乙酸发酵的占比

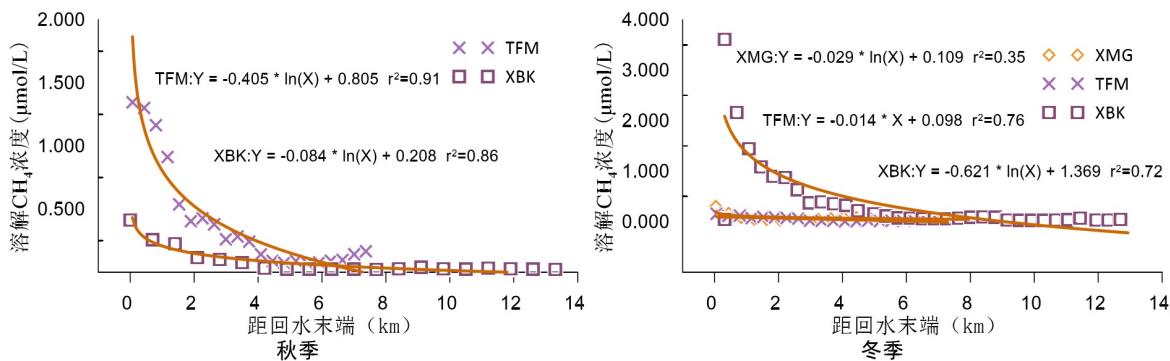
3.6 水体溶解 CH₄ 浓度时空特性及原因分析

3.6.1 水库表层水体溶解 CH₄ 浓度分布规律及原因分析

空间上，各水库表层水体溶解 CH₄ 浓度的变化趋势一致，均表现为沿库尾至库首方向浓度逐渐降低，其中库尾至库中区域浓度骤降，库中至库首区域浓度均匀降低，基本符合对数函数形式，各季节变化趋势相同。

以距回水末端距离为自变量，表层水体溶解 CH₄ 浓度为因变量，进行回归分析。图中 Y 为表层水体溶解 CH₄ 浓度；X 为距回水末端的距离（0<L<13km），玄妙庙水库：XMG，天福庙水库：TFM，西北口水库：XBK。分析结果如图 3-29 所示：



图 3-29 表层水体溶解CH₄浓度拟合结果

各季节，回水末端区域的溶解甲烷浓度最大。水库水体溶解CH₄包括内源产生和外源输入，各水库上游天然河道的水体溶解CH₄浓度均小于回水末端的水体浓度(表 3-9)，说明库尾水体中溶解甲烷以内源产生为主。河流流入区水流缓慢，泥沙堆积，往往会造成泥沙三角洲富含大量有机质^[71, 72]。部分水库的库尾设有人工拦污网，天然河流汇入水库后，大量来自上游的污染物可能被截取后累积在库尾，刘佳等^[73]在西北口水库的监测结果显示沉积物中总磷含量从库尾至库首呈现递减趋势。全年监测中库尾表层水体的叶绿素浓度均高于中、下游水面开阔的区域，秋季西北口水库库尾表层水体叶绿素浓度最高可达32 μg·L⁻¹，比库首开阔区高6倍。藻类在库尾聚集、腐烂、分解，并向水体中释放大量有机质，这些有机质在微生物的作用下被矿化；同时，沉降在沉积物的藻类残体会在微生物的作用下发酵产生甲烷^[74]，进而增加沉积物的甲烷产量^[75, 76]。根据图 3-29 可以发现，表层溶解甲烷浓度会在距回水末端2~4km 内急剧下降，这可能是因为库尾溶解甲烷浓度常表现为过饱和，溶解甲烷沿水流方向向下游扩散、消耗，导致浓度逐渐降低。河流汇入区存在较高的溶解甲烷浓度在其他研究中也有报道，例如 Borges 等^[77]人对 Kivu 湖的巡航观测发现，靠近小支流的溶解CH₄浓度总比湖中心高，Paranaíba 等^[78]对三个水库的走航监测后发现每个水库的支流流入区溶解CH₄浓度均较高。Pighini 等^[79]发现不同湖泊中岸边水体溶解CH₄浓度比湖中心区域高很多。

氮作为水体中重要的营养盐，表层水体的TP含量范围为0.61~1.75mg/L，春、冬季库尾区域TN含量高于其他区域，可能来自于上游河流径流携带。氮作为水体中重要的营养盐，是水体生物生长所需的重要元素，磷同样是水体富营养化的限制因素，三座水库表层水体的TP含量范围为0.01~0.03mg/L，达到《地表水环境质量标准》的III类水质标准，水质较好。整体上各季节库尾的TP含量均高于其他区域，有利于藻类的生长繁殖。

表 3-9 水库上、下游河道水体溶解 CH_4 浓度季节性变化

采样点	水体溶解 CH_4 浓度 ($\mu\text{mol/L}$)			
	春	夏	秋	冬
玄庙观水库上游天然河道	0.027	0.111	0.022	-
玄庙观水库上游天然河道	0.061	0.170	0.060	0.003
天福庙水库上游天然河道	0.036	0.130	0.051	0.028
天福庙水库上游天然河道	0.041	0.110	0.075	0.031
西北口水库上游天然河道	0.072	0.090	0.153	0.020
西北口水库上游天然河道	0.130	0.220	0.030	-

注：“-”代表无数据

各季节表层水体溶解甲烷浓度与 pH 呈显著正相关关系，其中春季、冬季相关性最明显 ($r=0.91$, $p<0.01$)。黄柏河流域分布着广泛的碳酸盐，水体内 pH 受碳酸盐体系控制，整体呈现弱碱性。除了夏季降雨过后，沿库首至库尾方向 pH 值逐渐降低，其他季节均表现为库尾 pH 值大于库首，库尾水体可能是因为藻类的光合作用较强，消耗水体的二氧化碳提高了水体的 pH 值。有研究表明，水体 pH 值会影响产甲烷菌的活性，一般产甲烷菌在中性或弱碱性水体中最为活跃^[80]，库尾 pH 较高的环境可能会使沉积物中甲烷产量更高，这与福建闽江河口、九龙江河口池塘水体、湖南脱甲河小流域水系水体的研究结果类似^[81, 82]。

水深也是影响表层甲烷浓度空间分布的重要因素，各季节表层水体溶解 CH_4 浓度均与水深呈显著负相关关系($r>-0.714$, $p<0.01$)。水深会影响沉积物中甲烷气泡的产生、排放过程。首先水深越大，静水压力越大，沉积物越难以产生气泡^[25]，从而降低气泡在上升的过程中与周围水体的交换^[83]。库尾浅水区域较小的静水压力和受到风浪的扰动更容易产生气泡^[84, 85]，这些气泡在水柱中上升的过程中迅速和周围水体进行气体交换而增加水体溶解甲烷的量。Rosal P 等^[26]发现一般水库水深小于 5 米的区域甲烷气泡释放量是水深大于 5 米区域气泡释放量的 30~40 倍。河道型水库底部坡度变化一般较连续，所以库尾段浓度会在短距离骤降，而库中和库首水深和水面面积均较大，受气泡扩散的影响较小。其次，沉积物扩散的甲烷在向水面扩散的过程中通过的水柱越长，其被氧化的概率越大^[21, 86]。为进一步说明水深对水柱中溶解甲烷氧化消耗的影响，引入基于 ^{13}C 稳

定碳同位素分馏原理计算甲烷氧化速率的方法，该方法为在开放系统的稳态假设下，水体中被氧化的比例（ f_{open} ，单位：%）可以通过以下两个方程进行估算：

$$\begin{cases} f_{open} = \frac{\delta_s - \delta_b}{(\alpha - 1) \times 1000} \\ f_{open} = \frac{\delta_b - \delta_s}{(\delta_s + 1000) \cdot (\frac{1}{\alpha} - 1)} \end{cases} \quad (3-4)$$

其中， δ_s 和 δ_b 分别代表水体表层(s)和河底或湖库底部(b)的 $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ 比值， α 为特定水体中甲烷氧化过程的稳定碳同位素分馏因子，可通过实验获得，文献中选取1.025~1.033。以西北口水库冬季为例，选取不同 α 值估算水柱中甲烷氧化消耗占比，如表所示。冬季水体翻覆混合，水体稳定，水深变化不大，库首至库尾方向，水柱中氧化消耗的比值逐渐降低，所以水深越大，氧化路径越长，表层水体中溶解浓度越低。

表 3-10 水柱中溶解甲烷氧化消耗的比值

位置	表层 $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ (‰)	底层 $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ (‰)	f_{open} (%)
库首	-49.85	-61.93	48~52
库中	-50.18	-54.95	19~21
库尾	-53.73	-55.47	6~7

根据前一段分析，表层水体溶解浓度并非均匀变化。因此，需将各水库表层溶解浓度变化分区讨论。河道型水库一般具有河流和湖泊的双重特性，据相关研究表明，水库从库尾至库首在水平方向可以将其分为三个区域：河流区、过渡区、湖泊区，这三个区域的水动力条件、化学成分、生物指标存在连续的梯度变化^[87]，水库纵向分区依据如表3-11。

表 3-11 水库纵向分区特点

	形态结构	流量	营养盐含量	藻类生物量及生长率	透明度
河流区	既窄又浅	高	高	低	最低
过渡区	宽且深	较高	较高	高	较高
湖泊区	最宽最深	低	低	受限于营养盐	最高

综合各水库的河道特性和叶绿素空间分布等因素，对研究区域分过渡区（T 区）和湖泊区（L 区），采样点不涉及河流区（如图 3-30）。玄妙观水库以距大坝 2km 为界限分区，天福庙水库以距大坝 3km 为界分区，西北口水库以距大坝 5km 为界分区。

整体来看，除了冬季西北口水库和春季天福庙水库，其他季节过渡区（T 区）表层水体溶解 CH₄ 浓度均大于湖泊区（L 区）（如图 3-31）。各水库 L 区溶解浓度分布较为均匀，T 区分布空间差异性大，其中冬季西北口水库 T 区的溶解浓度变化最大，标准差为 0.74，其次为天福庙水库秋季，标准差为 0.42。三座水库中，玄妙观水库区域间差异性最为明显，原因是玄妙观水库在距大坝 2km 处，河道变窄，且河道呈“U”字型，左岸有支流汇入，因此两区域间水质情况和水动力条件有明显不同，所以溶解 CH₄ 浓度的空间差异很大。季节变化中，冬季各水库区域间的差异明显比其他季节小，因为冬季枯水期入库流量很小，过渡区水流速度缓慢，湖泊区水位几乎无波动，整个水库湖泊特征更强，且冬季生物活性较低，所以水库区域之间的变化不大。

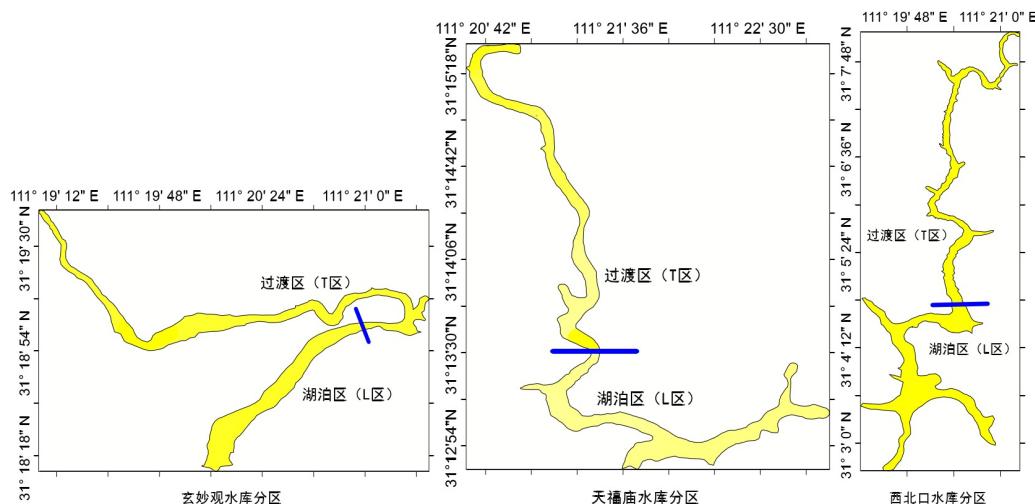
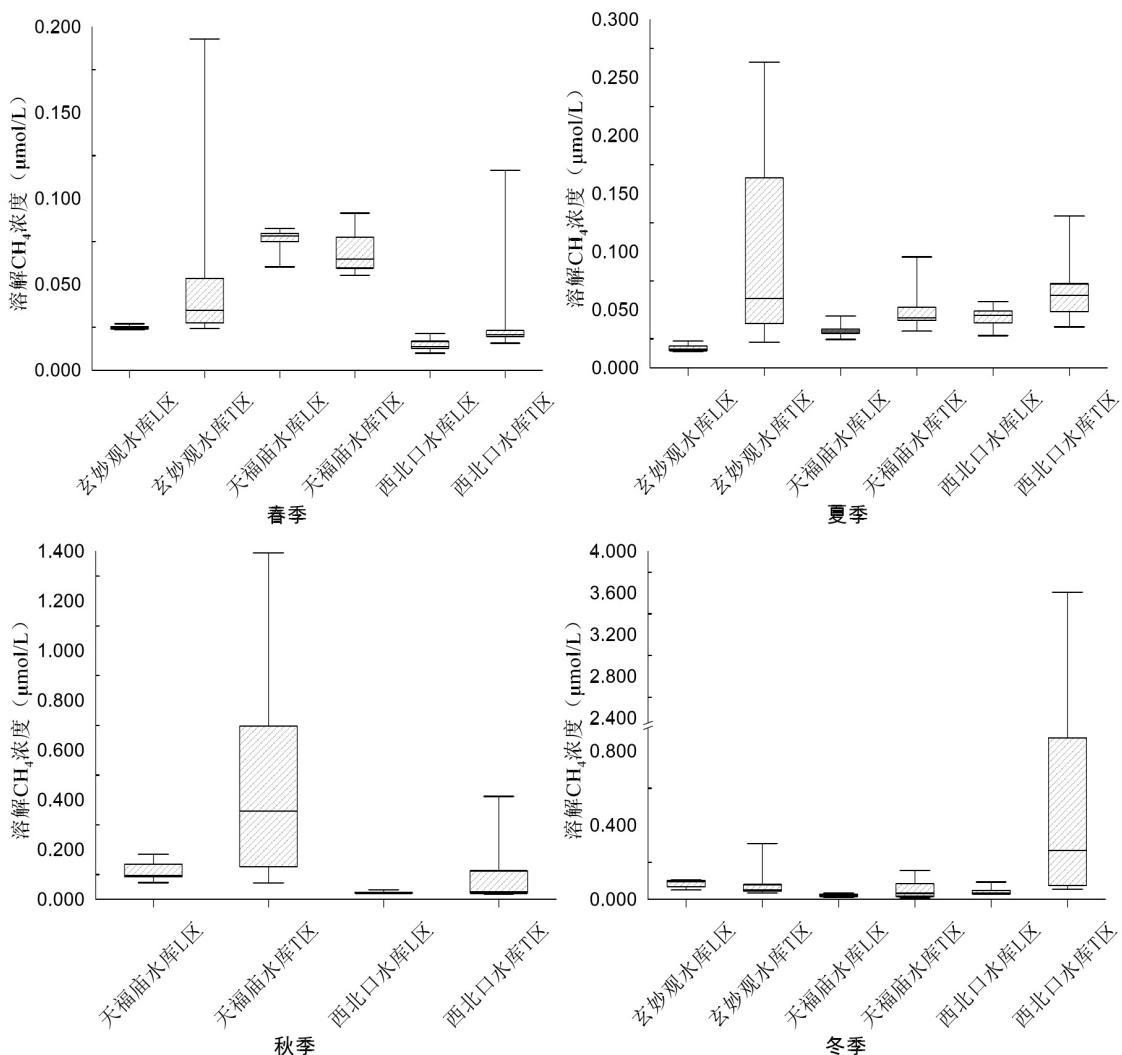


图 3-30 水库分区

图 3-31 水库分区表层水体溶解CH₄浓度

各水库表层水体溶解甲烷浓度有明显的季节性变化。玄庙观水库表层溶解CH₄浓度季节性变化相较另外两座水库小；春季、夏季、冬季三个季节表层CH₄浓度均值分别为0.043、0.074、0.077μmol/L，春季库首为最小浓度0.023μmol/L，冬季库尾最大浓度为0.302μmol/L，夏季溶解CH₄浓度空间差异性最为明显，整个水库全年平均浓度为0.068μmol/L。天福庙水库四个季节的平均浓度为0.072、0.044、0.384、0.045μmol/L，冬季库首最低浓度为0.008μmol/L，秋季库尾最大浓度为1.394μmol/L，其中秋季浓度的空间异质性最强，整个水库全年平均浓度为0.136μmol/L。西北口水库春季至冬季的平均浓度分别为0.022、0.056、0.081、0.370μmol/L，冬季库尾的最大浓度为3.607μmol/L，春季库首为最低浓度0.010μmol/L，全年平均浓度为0.132μmol/L（如图3-32所示）。

分析发现，表层水体溶解CH₄浓度季节性变化很大，整体表现为冬季最大，春季最小。以西北口水库为例，从春季至冬季，表、底层水温差依次为11、9、2.3、0.2℃，说

明在秋末时期和冬季水体已经开始翻覆混合。夏、秋季湖泊区底层均为缺氧状态，水温分层使底层积累了大量溶解甲烷，冬季水体掺混，底层较高浓度的水体被交换到表层，

西北口水库冬季为全年最高，这可能是因为西北口水库夏、秋季上游持续降雨，异重流时期大量有机质汇入水库，秋季水体分层，底层水体严重缺氧，大量溶解甲烷累积在底层，冬季水体翻覆混合后，底层大量溶解甲烷被交换到表层。

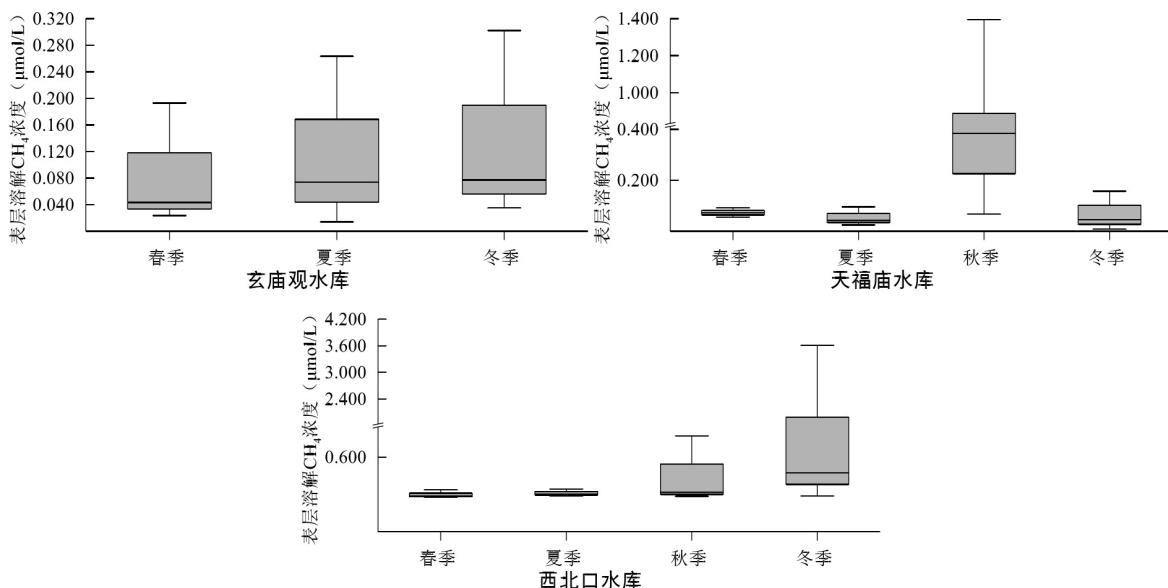


图 3-32 表层水体溶解 CH_4 浓度年变化

3.6.2 水库垂向水体溶解 CH_4 浓度分布规律及原因分析

水库垂向水体溶解浓度变化规律为，春季从表层至底层，浓度先增大后减小，最大浓度在次表层，夏季异重流时期，整个水库底部浓度最大，秋季末期，水体呈水温弱分层，溶解浓度从表层至底层逐渐增大，底部浓度最大，冬季为混合水体，垂向浓度变化不大。

以西北口水库为例，春季水库库首溶解 CH_4 浓度表层为 $0.009\mu\text{mol}/\text{L}$ ，底层 $0.013\mu\text{mol}/\text{L}$ ，最大浓度 $0.149\mu\text{mol}/\text{L}$ 在 9 米处，库中溶解 CH_4 浓度的最大值在水下 9.4 米处为 $0.136\mu\text{mol}/\text{L}$ ，库尾溶解 CH_4 浓度的最大值在水下 7 米处为 $0.125\mu\text{mol}/\text{L}$ 。整个水库溶解甲烷和叶绿素浓度均在次表层最大。原因可能是，次表层藻类浓度大，产甲烷古菌可能会存活在有氧水体的厌氧微环境中产甲烷，如线粒体、直径大于 $500\mu\text{m}$ 聚合物、浮游动物的肠胃、二甲基磺基丙酸盐(DMSP)厌氧的细胞质等^[38]。Bižić 等^[88]认为水体中蓝藻可以将无机碳转化为甲烷，或通过甲基磷酸盐的去甲基化产甲烷。Tang 等^[89]人认为藻类光合作用和固氮作用能使甲烷直接从表层有氧水体中产生。另外，根据图 3-3 可以

发现，水库次表层和库尾浅水区的电导率很相似，而与其他水层有明显区别。春季入库水体水温较水库水温高，上游来流可能从水库次表层潜入，所以次表层水体的溶解浓度来自库尾区域。

夏季强降雨过后，各水库出现了明显的顺坡异重流，库尾高浓度随水体流向下游，在整个水库的底层以库尾为原点呈现浓度梯度。前面分析了玄庙观水库有明显的分区，坝前开阔区域受异重流影响较小，稳定分层期间，垂向溶解甲烷浓度的变化与水温变化趋势相反，在混合层、滞温层浓度变化不大，在温跃层浓度剧烈增大。其他水库垂向上水体溶解浓度从表层至底层浓度逐渐增大。西北口水库7~8月的降雨量及水位-库容线如图3-33所示。

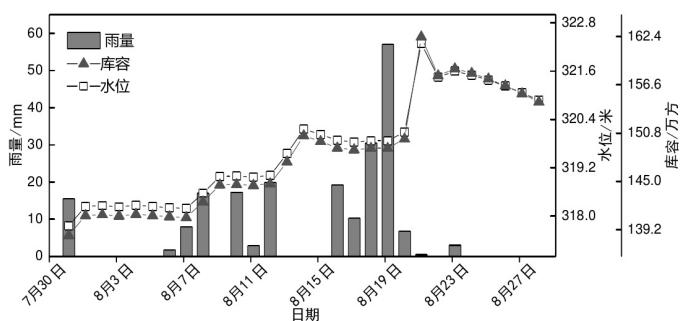


图3-33 西北口水库7~8月降雨量、库容-水位线

秋季，垂向水体溶解CH₄浓度从表层至底层浓度逐渐增大，在底部达到最大。采样时间为10月的秋季末期，表、底层水温差仅2.3℃，水温分层开始消失，入库流量开始减少，水位没有明显波动，但各水库底层水体溶解氧浓度依然小于2mg/L，底部沉积物厌氧区产生大量甲烷，并持续向水体扩散。

冬季气温降低，水库水温均低于10℃，水库水体进入混合期，整个水库仅在回水末端至下游2km的区域浓度较高，库中和库首垂向水柱中溶解浓度基本无差异，沿河道纵向的浓度差异性明显大于剖面。

3.7 本章小结

1、整体上，自库尾至库首方向，表层水体溶解甲烷浓度逐渐降低，其降低趋势基本符合对数函数类型，过渡区溶解浓度的空间差异性明显大于湖泊区。表层溶解浓度与距回水末端距离、水深呈显著负相关；与pH、溶解氧、叶绿素呈显著正相关；与表层水温在春、夏季呈显著正相关关系，在秋、冬季呈显著负相关关系。垂向上，溶解甲烷浓度在春季表现为次表层水体大于中层和底层，可能是有氧产生或者水体迁移；夏季异重流

时期和秋季均表现为从表层至底层溶解浓度逐渐增大；冬季水体混合，垂向溶解浓度变化不大。

2、各水库表层水体溶解 CH₄ 浓度季节性差异明显，整体表现为冬季最大，春季最小。玄庙观水库春、夏、冬季表层水体溶解 CH₄ 浓度平均值分别为 0.043、0.074、0.077μmol/L；天福庙水库从春季至冬季表层水体溶解 CH₄ 浓度平均值分别为 0.072、0.044、0.384、0.046μmol/L；西北口水库从春季至冬季表层水体溶解 CH₄ 浓度平均值分别为 0.022、0.056、0.081、0.370μmol/L。

第4章 水体溶解CO₂浓度时空变化

4.1 春季水体溶解CO₂浓度分布

4.1.1 春季垂向水体溶解CO₂浓度分布特征

玄妙观水库水体溶解CO₂浓度的最大值在库首底层为107.618μmol/L，最小值在库尾表层为10.002μmol/L，溶解CO₂浓度在湖泊区和过渡区有明显的分布差异，湖泊区水深较过渡区大，且底部缺氧，浮游动植物呼吸作用和沉积物扩散的二氧化碳溶于水中。天福庙水库和西北口水库均出现明显的浓度分层，同一断面从表层至底层，溶解CO₂浓度逐渐增大，天福庙水库水体溶解CO₂浓度的最大值在库首的底层为98.787μmol/L，最小值在库尾为8.989μmol/L；西北口水库溶解CO₂浓度的最大值在库首的底层为45.383μmol/L，最小值在库尾表层为4.382μmol/L。

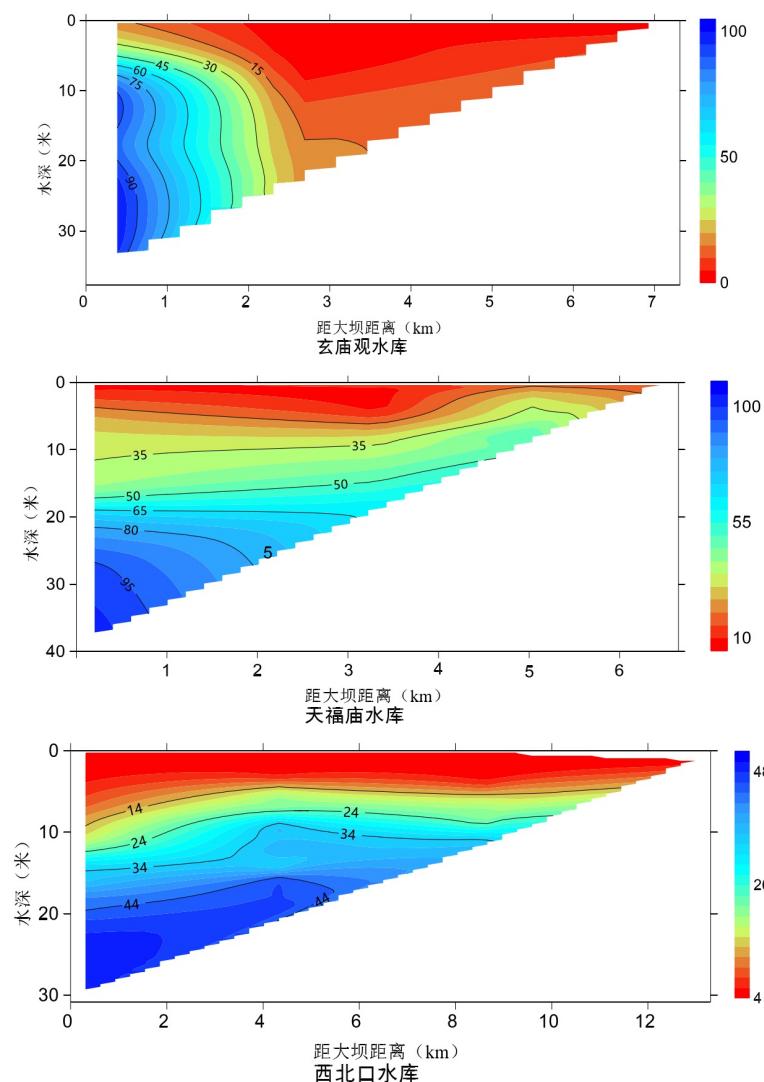


图 4-1 春季水库溶解CO₂浓度垂向空间分布图（单位：umol/L）

4.1.2 春季表层水体溶解 CO₂ 浓度分布特征

玄庙观水库表层水体溶解 CO₂ 浓度从大坝至回水末端，溶解浓度先增大后减小，湖泊区和过渡区分界处溶解浓度为 3.529 μmol/L，是整个水库表层水体浓度的最大值，整个水库表层水体的浓度变化范围为 1.436~3.529 μmol/L，平均值为 2.618 μmol/L，标准偏差 0.608，变异系数 0.232。天福庙水库沿大坝至库尾方向，表层水体溶解 CO₂ 浓度呈先减小后增大的趋势，距大坝 5km 至上游浓度骤然增大，整个水库的浓度变化范围为 7.098~11.482 μmol/L，平均值为 8.49 μmol/L，标准偏差 1.134，变异系数 0.134。西北口水库从大坝至回水末端方向溶解 CO₂ 浓度逐渐减小，整个水库的溶解浓度变化范围为 5.913~6.716 μmol/L，平均值为 6.251 μmol/L，标准偏差 0.187，变异系数 0.03，浓度分区现象不明显。表层水体溶解 CO₂ 浓度分布特征如图 4-2，与各环境因子的相关系数如表 4-1。

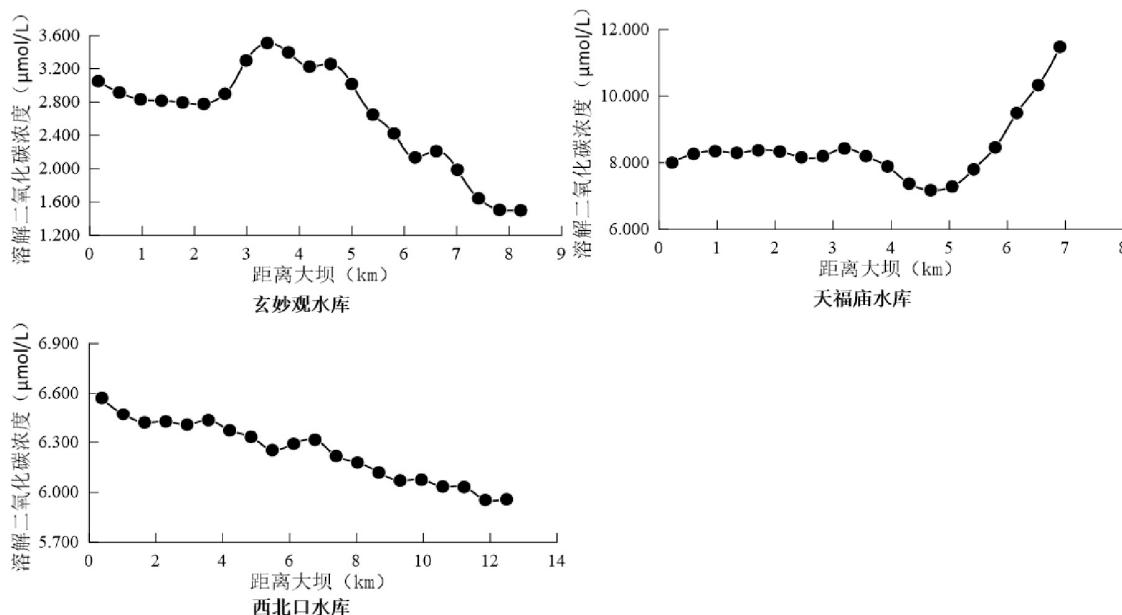


图 4-2 春季表层水体溶解 CO₂ 浓度空间分布

表 4-1 表层溶解 CO₂ 浓度与环境因子相关系数 (n=100)

水库	距回水末端距离	水深	水温	pH	溶解氧	叶绿素
玄妙观水库	0.71**	0.71**	-0.58**	-0.74**	-0.81**	-0.60**
天福庙水库	-0.47**	-0.47**	-0.81**	-0.85**	-0.32**	-0.66**
西北口水库	0.85**	0.85**	-0.54**	-0.62**	-0.85**	-0.25**

注：**为极显著相关 P<0.01，*为显著相关 P<0.05。

4.2 夏季水体溶解CO₂浓度分布

4.2.1 夏季垂向水体溶解CO₂浓度分布特征

与春季的分布情况一样，玄妙观水库湖泊区和过渡区为界呈现明显的上、下游差异，最大浓度在库尾底层为68.185μmol/L，最小值在库中表层为6.412μmol/L，湖泊区垂向水柱的水体溶解CO₂浓度差异不明显。天福庙水库和西北口水库均呈现明显的浓度分层，从表层至底层水体溶解浓度逐渐增大，天福庙水库最大浓度在库首底层为84.278μmol/L，最小值在库尾表层为4.378μmol/L。西北口水库最大溶解浓度在库首底层为67.367μmol/L，最小值在库尾表层为16.272μmol/L。

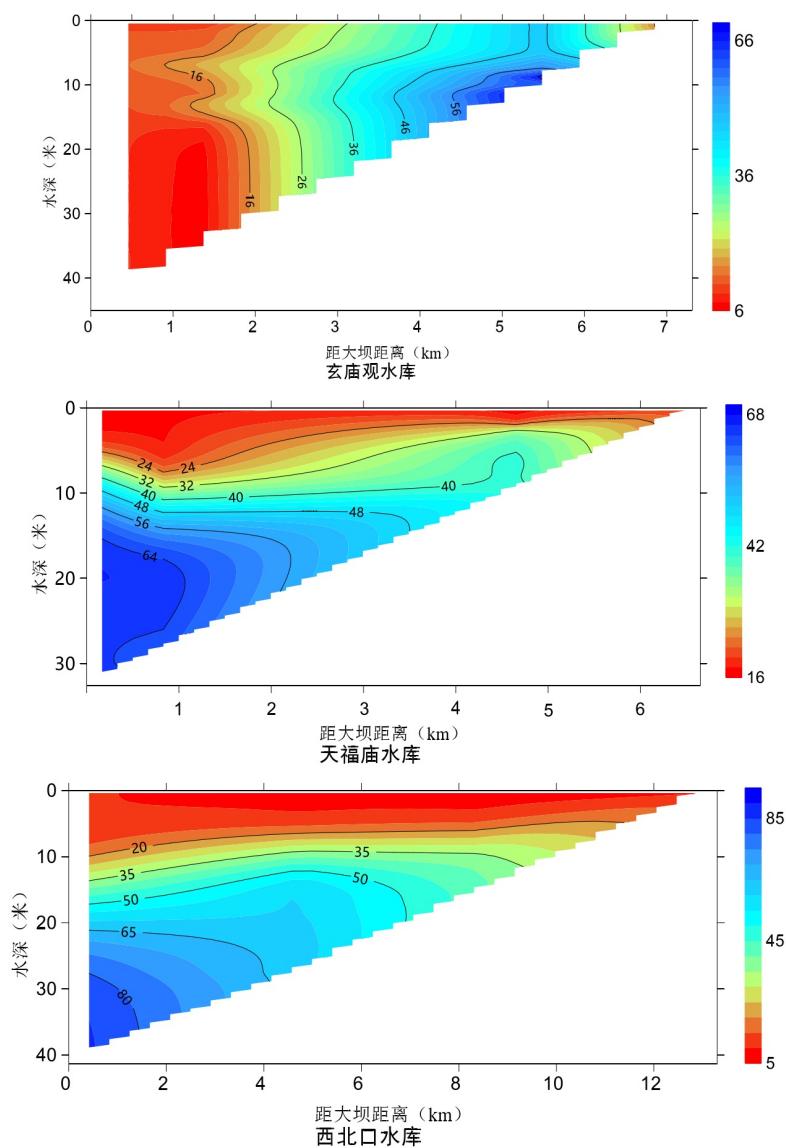


图 4-3 夏季水库溶解CO₂浓度垂向空间分布图（单位：μmol/L）

4.2.2 夏季表层水体溶解 CO₂ 浓度分布特征

玄妙观水库从大坝至库尾方向，表层水体溶解 CO₂ 浓度先增大后减小，浓度最大值依然在库中“U”字型河道处，浓度变化范围为 4.943~5.172 μmol/L，平均值为 5.057 μmol/L，标准偏差为 0.043，变异系数为 0.009。天福庙水库从库首至库尾方向，表层水体溶解浓度缓慢增大，浓度变化范围为 15.600~18.878 μmol/L，平均值为 16.683 μmol/L，标准偏差 0.764，变异系数 0.046。西北口水库从库首至库尾方向溶解浓度整体呈现逐渐减小的趋势，但是相较其他两座水库，溶解浓度的变化波动较大，整个水库的浓度变化范围为 8.995~12.167 μmol/L，平均值为 10.470 μmol/L，标准偏差 0.692，变异系数 0.066，如图 4-4，与各环境因子相关系数如表 4-2。

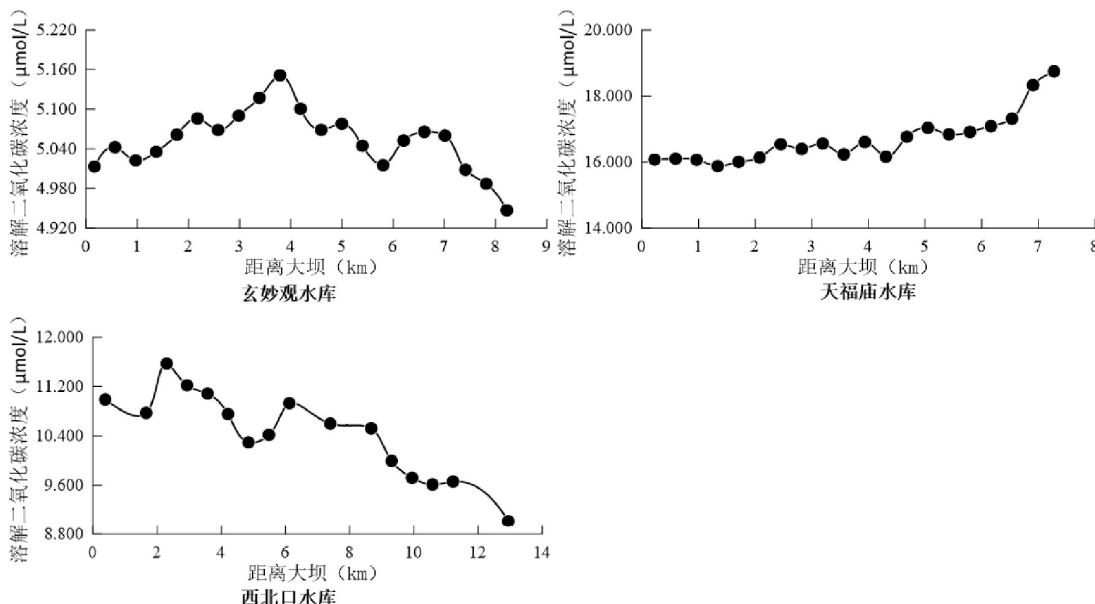


图 4-4 夏季表层水体溶解 CO₂ 浓度空间分布

表 4-2 表层溶解 CO₂ 浓度与环境因子相关系数 (n=100)

水库	距回水末端距离	水深	水温	pH	溶解氧	叶绿素
玄妙观水库	0.15	0.15	-0.60**	0.03	-0.01	-0.19
天福庙水库	-0.78**	-0.78**	0.60**	-0.58**	-0.20	0.04**
西北口水库	0.84**	0.84**	-0.54**	-0.17	-0.15	-0.31**

注：**为极显著相关 P<0.01，*为显著相关 P<0.05。

4.3 秋季水体溶解CO₂浓度分布

4.3.1 秋季垂向水体溶解CO₂浓度分布特征

秋季水库水体呈现分层状态，天福庙水库和西北口水库库首底部的溶解氧均小于0.5mg/L，呈缺氧环境。整体表现为从表层至底层溶解浓度逐渐增大，库首底部浓度最大，库尾溶解浓度最小。天福庙水库库首底层为107.234μmol/L，最小值在库尾表层为1.278μmol/L，西北口水库秋季最大浓度在库首底层为74.273μmol/L，最小值在库尾表层为14.382μmol/L。

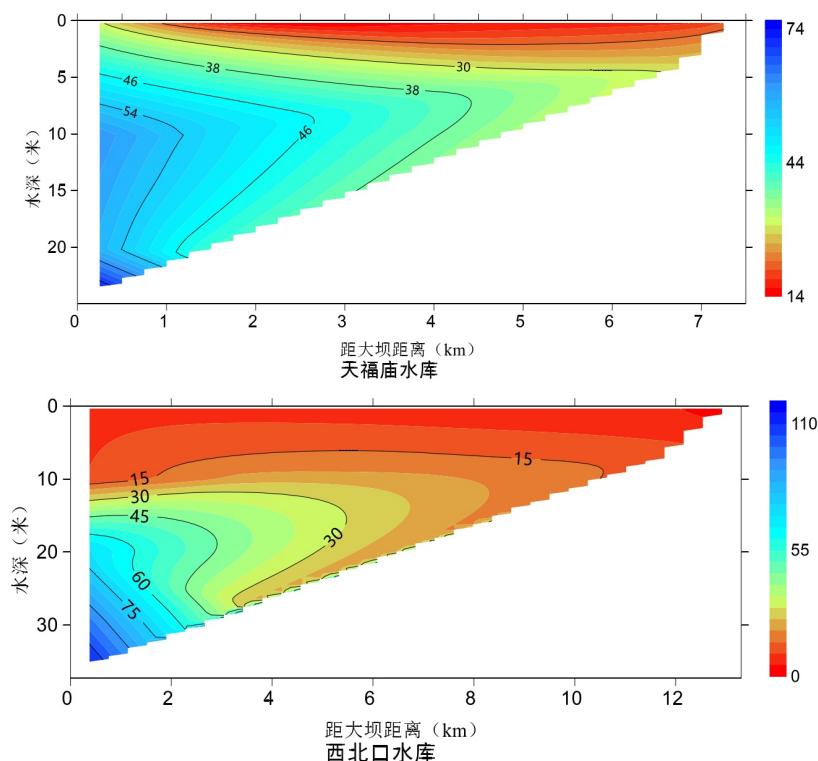
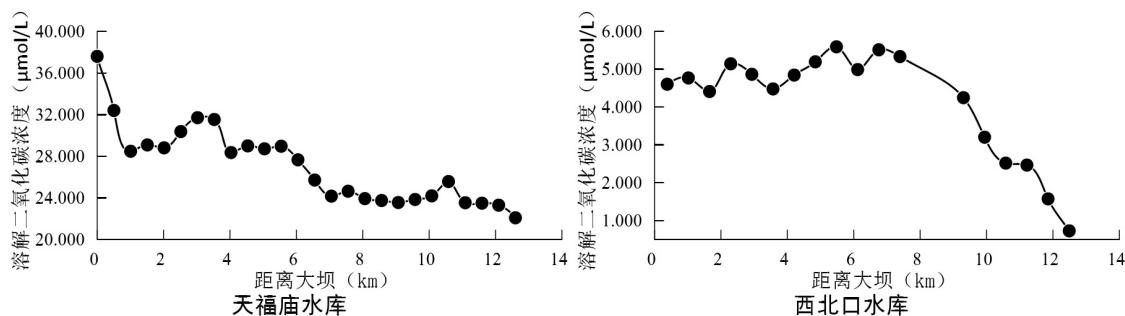


图 4-5 秋季水库溶解CO₂浓度垂向空间分布图（单位：μmol/L）

4.3.2 秋季表层水体溶解CO₂浓度分布特征

天福庙水库沿大坝至库尾方向溶解CO₂浓度逐渐增大，距大坝7km后溶解浓度骤然增大，浓度变化范围为22.086~37.603μmol/L，平均值为26.983μmol/L，标准偏差3.276，变异系数0.121。西北口水库沿大坝至库尾方向浓度逐渐减小，浓度最大值在库首表层为56.000μmol/L，最小值在库尾为49.152μmol/L。

图 4-6 秋季表层水体溶解 CO₂ 浓度空间分布表 4-3 表层溶解 CO₂ 浓度与环境因子相关系数 (n=15)

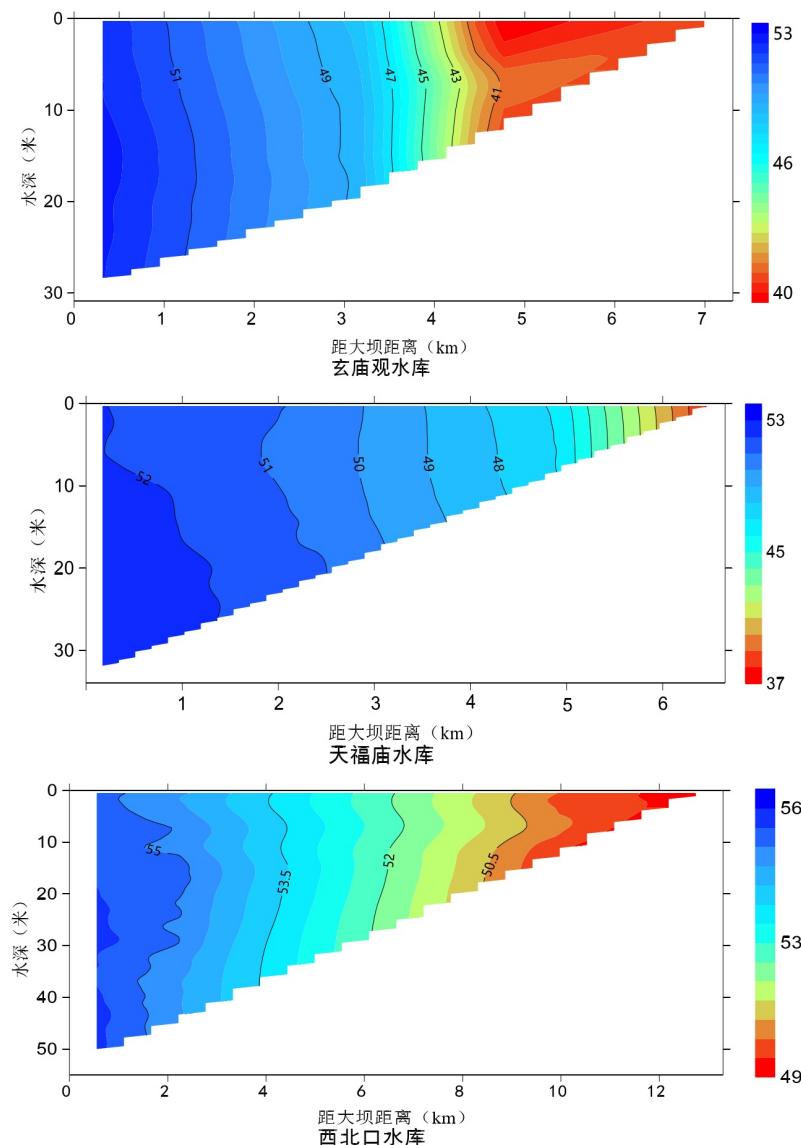
水库	距回水末端距离	水深	水温	pH	溶解氧	叶绿素
天福庙水库	0.18	0.39	-0.96**	-0.61*	-0.82**	-0.22
西北口水库	0.78**	0.61	0.45	-0.78*	-0.83**	-0.87**

注：**为极显著相关 $P<0.01$ ，*为显著相关 $P<0.05$ 。

4.4 冬季水体溶解 CO₂ 浓度分布

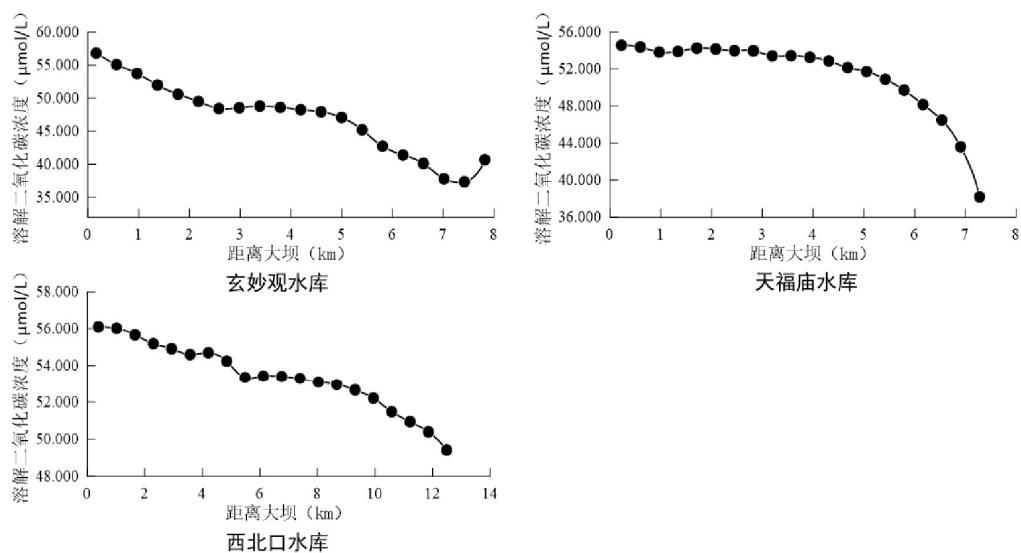
4.4.1 冬季垂向水体溶解 CO₂ 浓度分布特征

冬季气温降低，温跃层逐渐消失，垂向水温低于 10°C，水库水体进入混合期，底层水和表层水体交换后，表层水体溶解 CO₂ 浓度和底层差别不大，纵向水体溶解浓度差异性明显大于剖面，并且各水库库首溶解浓度相差不大，各水库间的差异性在冬季最小。玄妙观水库溶解 CO₂ 浓度的最大值在库首底层为 51.300 μmol/L，最低值在库尾表层为 39.500 μmol/L；天福庙水库水体溶解 CO₂ 浓度最大值在库首底层为 52.854 μmol/L，最小值在库尾表层为 37.382 μmol/L；西北口水库溶解 CO₂ 浓度最大值在库首底层为 56.833 μmol/L，最小值在库尾表层为 50.223 μmol/L。

图 4-7 冬季水库溶解CO₂浓度垂向空间分布图（单位：μmol/L）

4.4.2 冬季表层水体溶解CO₂浓度分布特征

玄妙观水库沿大坝至库尾方向表层水体溶解CO₂浓度缓慢减小，变化趋势较平稳，浓度变化范围为36.78~54.792μmol/L，平均值为51.520μmol/L，标准偏差3.945，变异系数0.077。天福庙水库沿大坝至回水末端方向，溶解CO₂浓度逐渐减小，距大坝5公里内浓度变化波动不大；5公里至回水末端，浓度降低的速度明显增快，浓度变化范围为37.376~54.367μmol/L，平均值为49.383μmol/L，标准偏差1.435，变异系数0.339。西北口水库沿大坝至回水末端方向溶解CO₂浓度逐渐从56.000μmol/L降低49.378μmol/L。表层水体溶解CO₂浓度空间分布特征如图4-8，与各环境因子相关系数如表4-4。

图 4-8 冬季表层水体溶解 CO₂ 浓度空间分布表 4-4 表层溶解 CO₂ 浓度与环境因子相关系数 (n=100)

水库	距回水末端距离	水深	水温	pH	溶解氧	叶绿素
玄妙观水库	0.96**	0.96**	0.94**	-0.81**	-0.93**	-0.09
天福庙水库	0.81	0.81	0.95**	-0.98**	-0.99**	-0.92**
西北口水库	0.97**	0.97**	0.88**	-0.96**	-0.97**	-0.87**

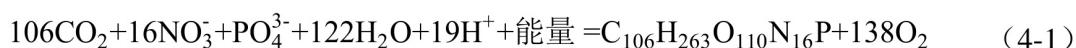
注： **为极显著相关 P<0.01， *为显著相关 P<0.05。

4.5 水体溶解 CO₂ 浓度时空特性及原因分析

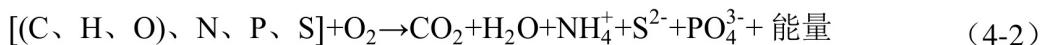
4.5.1 水库表层水体溶解 CO₂ 浓度分布规律及原因分析

空间上，沿库首至库尾方向，水库表层水体溶解 CO₂ 浓度逐渐降低。季节性变化规律不一致，秋、冬季沿库首至库尾方向各水库均沿程降低；玄庙观水库春、夏季在库中局部有较高浓度，天福庙水库春、夏季浓度沿程升高。

叶绿素是光合色素之一，可用于表示光合作用的强弱，是浮游植物生物量的指标。浮游植物利用叶绿素通过光合作用吸收水体中的 CO₂ 同时释放 O₂，使水体中溶解 CO₂ 浓度降低，溶解氧浓度升高。浮游植物的光合作用过程可以用以下化学方程式表示：



生物好氧呼吸能降解有机质并释放 CO₂，这个过程是水体溶解 CO₂ 的重要来源，其好氧呼吸过程可以用以下方程表示：



全年表层水体溶解CO₂浓度整体上与溶解氧浓度和叶绿素浓度呈显著负相关关系。光照充足的春、夏、秋季，强烈的光合作用导致水体二氧化碳浓度大部分呈现欠饱和。以叶绿素浓度为自变量，溶解二氧化碳浓度为因变量做回归分析，除夏季降雨后相关性较差外，其他季节二者均符合对数函数形式，图中Y为表层水体溶解CO₂浓度；X为表层水体叶绿素浓度，玄妙庵水库：XMG，天福庵水库：TFM，西北口水库：XBK。结果如图4-9所示。

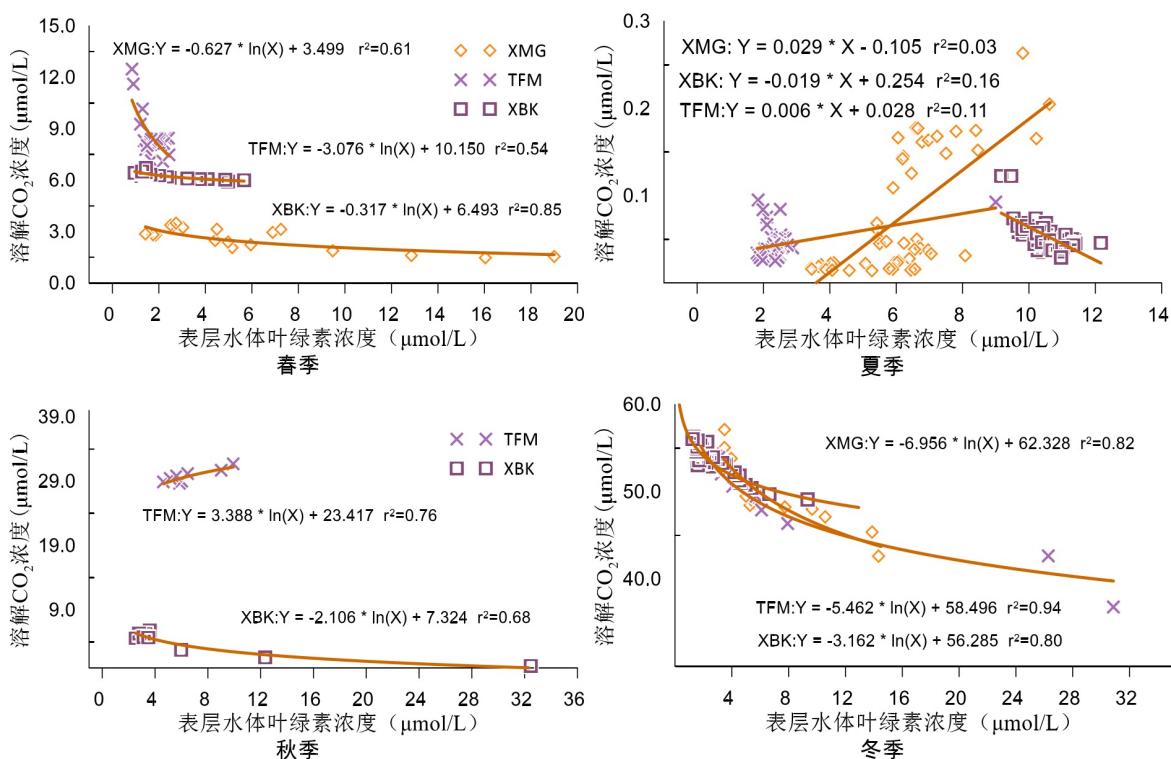
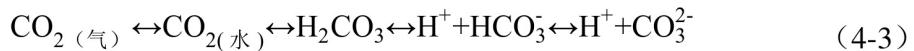


图 4-9 表层叶绿素浓度与溶解二氧化碳浓度回归分析

玄妙观水库、西北口水库各季节表层溶解CO₂浓度均与距回水末端的距离呈显著正相关关系。其中，春、夏季玄庙观水库表层溶解浓度的最大值均出现在过渡区与湖泊区的交界处，该处河道呈现“U”字型，且左岸有一条支流汇入；以该处为分界点，水库垂向水体的理化参数和溶解CO₂浓度均有明显的差异性。刘涛泽^[49]、梅航远^[53]等人在水库走航监测过程中也发现了类似的现象。西北口水库为大(2)型水库，原始河道顺直，支流较少，各季节表层水体溶解CO₂浓度从库尾至库首方向均缓慢升高。天福庙水库春、夏、秋季湖泊区表层水体溶解CO₂浓度均大于过渡区，这可能是因为湖泊区岸边为居民生活区，湖泊区受人为活动的影响较大，并且天福庙水库河道较窄，两岸山体较高，受

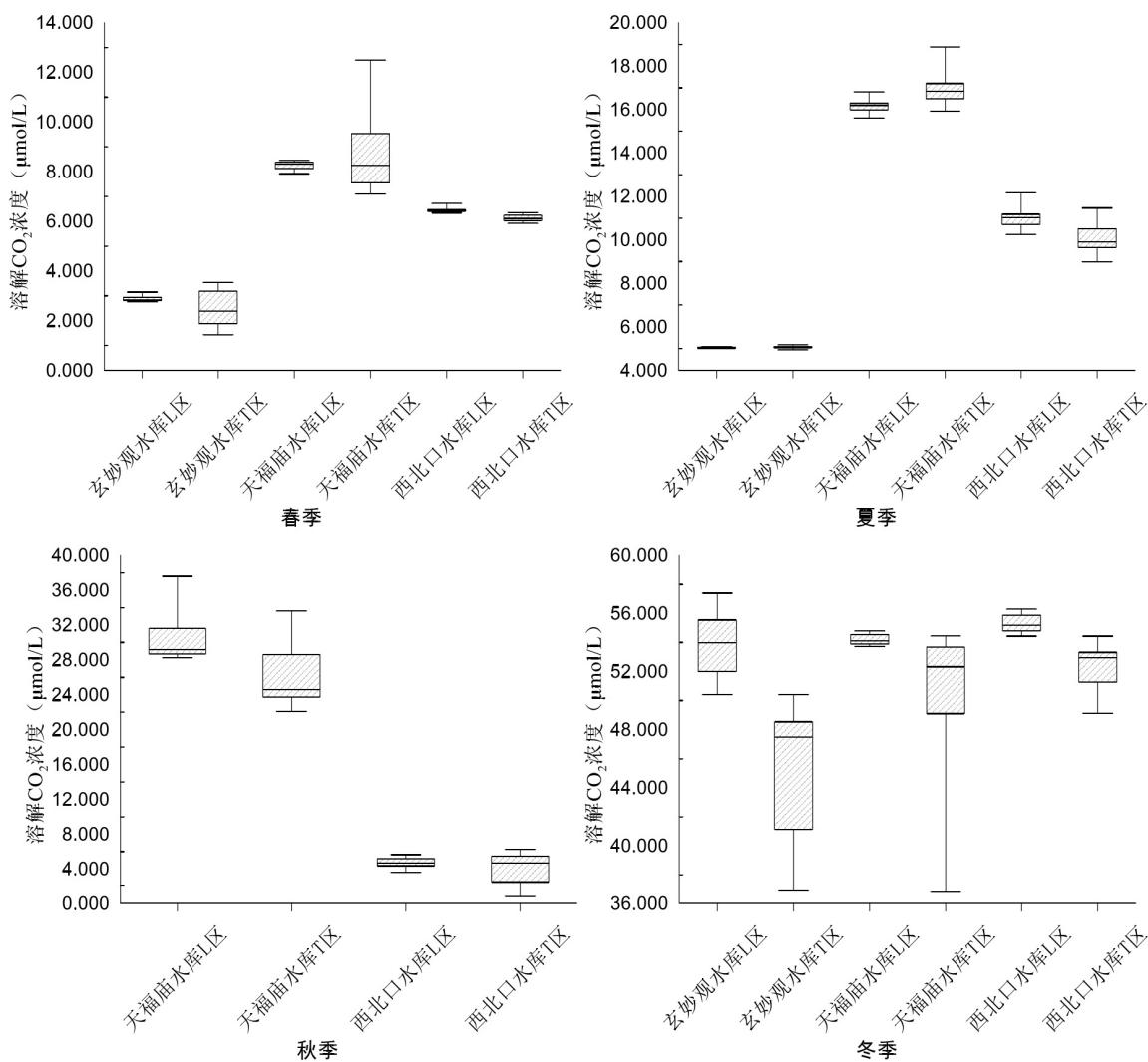
光照不均的影响，浮游植物的光合作用强度可能不同，使得表层水体溶解 CO₂ 浓度的季节性变化规律不一致。

碳酸盐体系的影响主要以 pH 来表征。水体碳酸盐体系的主要组分是 HCO₃⁻、CO₃²⁻、CO₂ 和 H₂CO₃，它们之间存在的热力学平衡（如式 4-3），这将会使水体中溶解 CO₂ 发生变化。



黄柏河流域分布着广泛的碳酸盐，水体内 pH 受碳酸盐体系控制，三个水库水体全年呈现弱碱性。空间上，各季节表层水体溶解二氧化碳浓度均与 pH 呈显著负相关关系。一方面，初级生产力通过光合作用消耗水体的溶解 CO₂，释放氧气，导致水体的 pH 升高。当 pH 值偏高时，水体中的 CO₂ 会转化成 CO₃²⁻ 或者 HCO₃⁻，降低水体中溶解二氧化碳的浓度；同时，在弱碱性水体中，溶解 CO₂ 能形成碳酸，使水体中氧化还原电位增加，进一步导致水体的 pH 值变高，所以各季节库尾水体的 pH 是整个水库的最大值，这与其他学者的研究结果相似^[90, 91]。

根据上一章的标准将水库分区。整体来看，各水库（过渡区）T 区表层水体溶解 CO₂ 浓度均小于（湖泊区）L 区，而 T 区内浓度的差异性明显大于 L 区。如春季，由上至下各水库 L 区的标准偏差为 0.001、0.006、0.003，T 区的标准偏差为 0.038、0.010、0.018。各区域间藻类的分布差异可能是造成溶解浓度分布不均的主要原因，例如玄庙观水库，春、夏季以“U”字型河道为界，湖泊区叶绿素浓度的平均值为 1.89 μg/L，而过渡区叶绿素浓度最大值为 19.11 μg/L。冬季，湖泊区叶绿素浓度均小于 2 μg/L，而回水末端叶绿素浓度仍然很高，最高浓度为 14.00 μg/L。季节变化中，夏季各水库不同区域间溶解浓度的变化明显比其他季节小，因为汛期水库高水位运行，水库来流量和泄水流量均较大，水波波动明显，水库的河流特征较强，并且夏季表层水体叶绿素浓度大，表层水体溶解 CO₂ 被浮游植物光合作用吸收，水体分层以后，表层溶解 CO₂ 浓度整体较低，表现为大气二氧化碳的“汇”。冬季枯水期入库流量很小，湖泊区水位几乎无波动，所以湖泊区浓度差异性不大，表现为大气二氧化碳的“源”，但过渡区受到叶绿素浓度分布不均的原因，空间差异性依然很大。季节变化特征如图 4-10。

图 4-10 水库分区表层水体溶解CO₂浓度

玄庙观水库表层溶解CO₂浓度年变化如图 4-11 所示，春季、夏季、冬季三个季节表层CO₂浓度的平均值分别为2.66、5.151、47.028μmol/L，浓度最小值1.499μmol/L在春季的库尾，浓度最大值56.802μmol/L在冬季的库首，春季表层溶解CO₂浓度空间差异性最为明显，整个水库全年的平均浓度为25.442μmol/L。天福庙水库四个季节的平均浓度为8.148、16.694、27.396、51.347μmol/L，浓度最小值7.176μmol/L在春季库尾，浓度最大值54.572μmol/L在冬季库尾，其中冬季表层浓度的空间异质性最大，整个水库全年平均浓度为24.964μmol/L。西北口水库春季至冬季的表层水体溶存CO₂平均浓度分别为6.247、10.448、4.138、53.407μmol/L，冬季库尾最高浓度为56.105μmol/L，秋季库尾最低浓度为0.728μmol/L，全年平均浓度为18.560μmol/L。分析发现，水库表层溶解二氧化碳整体表现为从春季至冬季，溶解浓度平均值逐渐增加。冬季水体掺混，表层局部

高浓度区域占整个水库的面积不大，对表层水体溶解二氧化碳浓度均值影响较小，各水库水体溶解浓度基本在 45~55 $\mu\text{mol/L}$ 之间，而其他季节差异性较大。

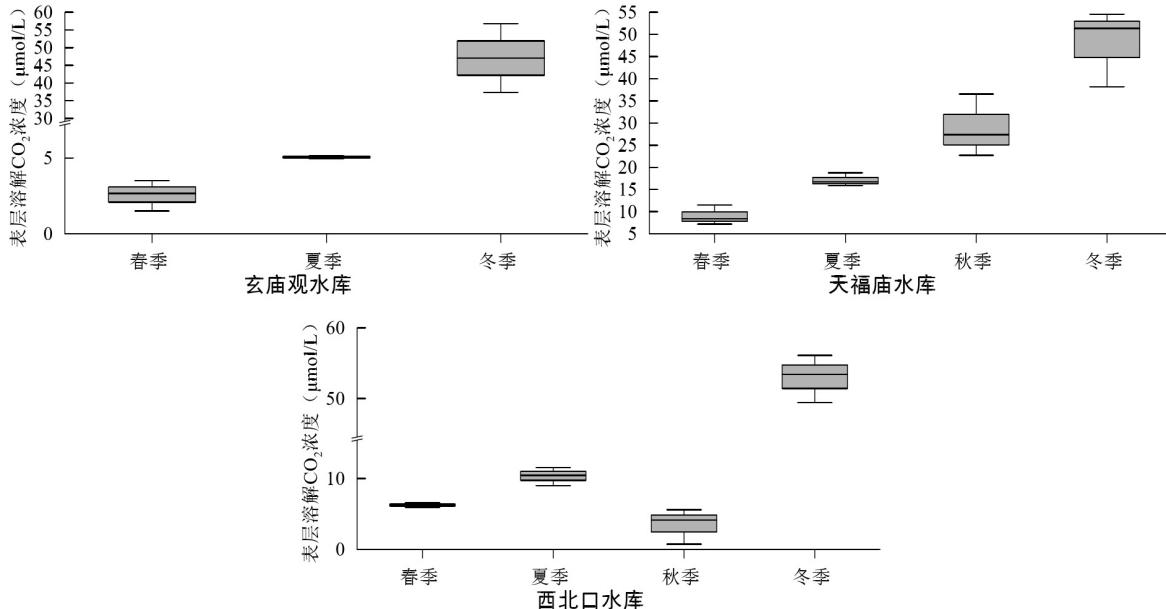


图 4-11 西北口水库表层水体溶解 CO_2 浓度季节性变化

4.5.2 水库垂向水体溶解 CO_2 浓度分布规律及原因分析

水库水体溶解浓度变化规律为，春、夏、秋季有明显的浓度分层，冬季未见浓度分层，在纵向河道有浓度梯度。单个垂向上，春、夏、秋季，溶解二氧化碳浓度与垂向水温、叶绿素的变化趋势相反，在混合层、滞温层变化不大，在温跃层逐渐增大；冬季水体掺混，垂向浓度变化不大。

垂向溶解二氧化碳浓度在春季与水温呈显著正相关关系，在夏、秋、冬季呈显著负相关（如表 4-5）。水温不仅通过影响二氧化碳在水体中的溶解度，并影响水体微生物酶的新陈代谢来控制二氧化碳的产率以及水生植物的初级生产力从而影响二氧化碳的释放量。

表 4-5 垂向水体溶解 CO_2 浓度与主要环境因子相关分析 ($n=110$)

季节	水深	水温	pH	电导率	浊度	溶解氧	叶绿素
春季	-0.398**	0.134**	0.166**	-0.203**	0.483**	0.717**	-0.679**
夏季	-0.323**	-0.225**	0.400**	0.438**	-0.526**	-0.322**	-0.294**
秋季	0.809**	-0.785**	-0.623**	0.717**	-0.791**	-0.787**	-0.553*
冬季	0.932**	-0.823**	-0.747**	-0.369**	0.303**	-0.745**	0.303**

注: **为极显著相关 P<0.01, *为显著相关 P<0.05。

为探究水库季节性水温分层对垂向水体溶解CO₂浓度的影响,引入水体稳定系数,该参数能较好的评价水体混合、分层情况。参考 Reynolds^[92]等的方法计算水体垂向稳定系数。该方法考虑到水体垂向密度梯度,适用于评价水体分层状态,其计算式为:

$$N^2 = \frac{2}{\rho_{avg}} \frac{\rho_H - \rho_0}{H} \quad (4-4)$$

式中: N²为水体垂向稳定系数; ρ_H、ρ₀分别为底层和表层水体密度; ρ_{avg}为水体垂向平均密度; H为水深。

本文忽略水体中泥沙对水体体积的影响,不同水温(T)对应水体密度(ρ_T)按照以下公式计算:

$$\rho_T = 1000 \left[1 - \frac{T+288.9414}{508929.29(T+68.12963)} (T-9.9863)^2 \right] \quad (4-5)$$

当 N²<5×10⁻⁵s⁻²时,评价为混合水体;当 N²>5×10⁻⁵s⁻²时,评价为分层水体;当 5×10⁻⁵s⁻²<N²<5×10⁻⁴s⁻²时,评价为弱分层水体^[93, 94]。

以西北口水库为例,冬季水体翻覆混合,表、底温差仅 0.317°C。春季气温升高,太阳辐射明显增强,表层温度明显升高,底层水温变化不明显,库首最大温度梯度出现在 4 米为 3.39°C·m⁻¹,热分层现象开始出现。6 月后随着气温继续升高,热分层更加明显,夏季已经形成稳定的热分层,库首最大温度梯度 4.56°C·m⁻¹出现在 2.86 米处。2.86 米至 10.24 米出现明显的温跃层,表底温差为 6.82°C。秋季最大温度梯度 1.8°C·m⁻¹出现在水下 0.5 米处,水下 1 米到 6 米存在明显的温跃层,水体垂向温性系数如表 4-6。

表 4-6 水体稳定性系数季节性变化

季节	春	夏	秋	冬
水体分层系数 (10 ⁻⁴ ·s ⁻²)	0.60	0.80	0.50	0.01
水体分层状态	弱分层水体	弱分层水体	弱分层水体	混合水体

根据水体分层和水体中溶解CO₂浓度的垂向变化将春、夏、秋季三个季节水柱中溶解浓度的分布特征归纳为一类,冬季分布特征归为一类。对比垂向水体中稳定系数与表层水体溶解浓度发现,春、夏季水体分层系数大的时候,表层水体光合作用强,持续消耗二氧化碳,而中、底层水体难以与上层水体交换,所以温暖季节,表层浓度均呈现较低水平。但水体分层系数并不是决定表层浓度的唯一指标,沉积物持续扩散二氧化碳的

同时，表层水体绿色植物光合作用也在持续光合作用消耗二氧化碳，当水体浓度低于大气浓度时，水体会吸收二氧化碳呈现“碳汇”，并且这种吸收的状态可能受风速的影响更直接，这也解释了为什么夏季分层系数比秋季更大，但浓度反而比秋季低。

垂向水柱上，溶解二氧化碳浓度与 pH 值在春、夏季呈显著正相关关系，秋、冬季呈显著负相关关系。入春后光照充足，藻类大量繁殖，水体光合作用开始加强，使碳酸平衡体系向 pH 升高的方向移动，而 pH 垂向分布与水温相似，表层水体中最高，并随着深度增大而减少，10m 水深以下开始稳定。受此时热分层的影响，物质传输得到阻碍，碳酸盐平衡反应主要发生在表层，这也是 pH 分层的原因，并且 pH 分层的厚度取决于水温分层的厚度。所以在春、夏、秋季通常在 10 米水深以下，水体中无机碳平衡逐渐受水生动植物呼吸作用的控制，二氧化碳浓度缓慢升高，冬季整个水库垂向水柱的 pH 值变化不大，二氧化碳浓度变化也不大。

垂向水体溶解 CO₂ 浓度在冬季与叶绿素浓度呈显著正相关，在春、夏、秋季呈负相关关系。冬季水体掺混，水体温度较低，水体中藻类呼吸作用占主导，所以二氧化碳浓度与叶绿素浓度呈正相关。春季中、上层水温升高，藻类开始生长繁殖，玄庙观水库温跃层以上的叶绿素浓度是恒温层的 16 倍，夏、秋季除了库尾叶绿素浓度的最大值出现在次表层以外，库首和库中在 0 到 2 米范围内变化不大，而在温跃层急剧减小，在恒温层的叶绿素浓度基本不变。所以在温暖季节，温跃层以上水体的溶解二氧化碳均被用于光合作用，而温跃层以下随着水深的增加光照强度降低，光合作用很低，所以溶解二氧化碳与叶绿素浓度呈负相关。以叶绿素浓度作为表征垂向水体溶存 CO₂ 浓度的关键因素做叶绿素浓度与溶存 CO₂ 浓度的回归模型（如表 4-7 所示），式中：C_{CO₂} 为溶解 CO₂ 浓度、Chla 为叶绿素浓度。

表 4-7 垂向水体叶绿素浓度与溶解 CO₂ 浓度的回归方程

季节	函数形式	R ²
春季	$\ln(C_{CO_2}) = -0.058 * \ln(Chla) + 1.872$	0.89
夏季	$\ln(C_{CO_2}) = -0.117 * \ln(Chla) + 2.512$	0.87
秋季	$\ln(C_{CO_2}) = -1.084 * \ln(Chla) - 2.876$	0.88
冬季	$\ln(C_{CO_2}) = -0.058 * \ln(Chla) + 4.032$	0.98

4.6 本章小结

1、空间上，整体表现为沿库首至库尾方向，表层水体溶解CO₂浓度逐渐降低。受生物与非生物因素的共同影响，季节性变化规律不一致，沿库首至库尾，秋、冬季各水库均沿程降低；玄庙观水库春、夏季在库中局部有较高浓度，天福庙水库春、夏季浓度沿程升高。表层水体溶解CO₂浓度与叶绿素浓度、溶解氧、pH呈显著负相关，玄妙观水库和西北口水库表层水体溶解浓度与距回水末端的距离呈显著正相关，天福庙水库与各因子相关性不明显；春、夏、秋季表层水体溶解CO₂浓度与表层水温呈显著负相关关系，冬季呈显著正相关关系。垂向上，春、夏、秋季有明显的浓度分层；冬季未见浓度分层，主要受水温分层和垂向叶绿素浓度的影响。

2、各水库表层水体溶解CO₂浓度季节性变化明显，玄庙观水库春、夏、冬季表层水体溶解CO₂浓度平均值分别为2.618、5.057、47.189μmol/L；天福庙水库从春季至冬季表层水体溶解CO₂浓度平均值分别为8.49、16.683、26.983、51.520μmol/L；西北口水库春季至冬季的表层水体溶存CO₂平均浓度分别为6.247、10.448、4.138、53.407μmol/L。

第5章 黄柏河流域梯级水库水-气界面 CH₄、CO₂ 扩散通量

5.1 通量及气体交换速率空间变化特征

利用通量箱法，冬季在各水库沿库尾至库首方向（库尾：7号，库首：1号）进行扩散通量监测，通量箱法的原理是利用一个倒扣在水面的封闭容器，通过密闭空间单位时间内气体浓度的变化量来估算水-气界面甲烷、二氧化碳的排放或者吸收，将密闭容器连接温室气体分析仪现场实时观测箱内温室气体随时间的变化，本研究用以下公式^[68]计算水-气界面 CH₄、CO₂ 扩散通量：

$$\text{Flux} = \frac{\text{slope} \times F_1 \times F_2 \times \text{volume}}{\text{surface} \times F_3} \quad (5-1)$$

式中，Flux为水-气界面的气体通量，单位为 mg·(m²·h)⁻¹，slope 为箱内温室气体浓度随时间的变化率，F₁ 为 μmol·L⁻¹ 到 μg·m³ 的转化系数（甲烷：655.47，二氧化碳：1798.45），F₂ 为秒到小时的转化系数(3600)，volume 为静态箱漂浮在水面时箱内气体的体积(m³)，surface 为通量箱箱底的面积(m²)，F₃ 为 μg 到 mg 的转化系数(1000)。

各水库沿监测方向甲烷扩散通量沿程降低，其中天福庙水库的扩散通量最大；二氧化碳通量沿程升高，扩散通量的变化与表层溶解浓度具有高度一致性，如图 5-1 所示。

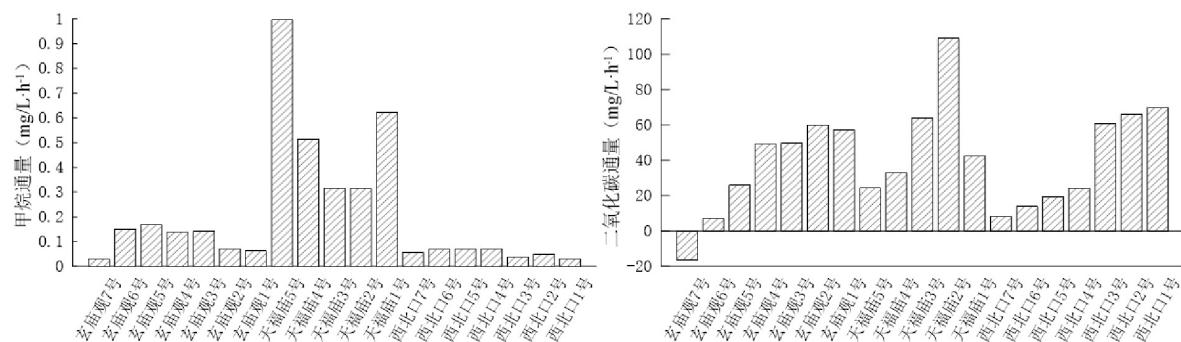


图 5-1 冬季梯级水库扩散通量空间变化特征

根据通量箱监测的通量结果与水体浓度，反算气体传输速率。k_{600CH₄} 和 k_{600CO₂} 在各个水库中均表现为沿库尾至库首方向，传输速率缓慢增大，这可能是由于各个水库库首水面更开阔，并且风速相对较大导致。西北口水库的k_{600CH₄} 和 k_{600CO₂} 在库尾和库中差异不大，在玄庙观水库、天福庙水库和西北口水库库首和库中k_{600CH₄} 均小于k_{600CO₂}；平均来看，k_{600CO₂} 比k_{600CH₄} 高 2.8 倍，这种结果与 Prairie 等^[95 96]夏季在水库的研究结果不同，他们发

现表层 $k_{600\text{CH}_4}$ 多数比 $k_{600\text{CO}_2}$ 大，推测可能存在甲烷的微气泡从而增大了甲烷的传输速率。但根据 Fick 定律， $k_{600\text{CO}_2}$ 和 $k_{600\text{CH}_4}$ 应该很相似，所以在不同季节和随机采样点之间，二者的差异性需要进一步验证，如图 5-2 所示。

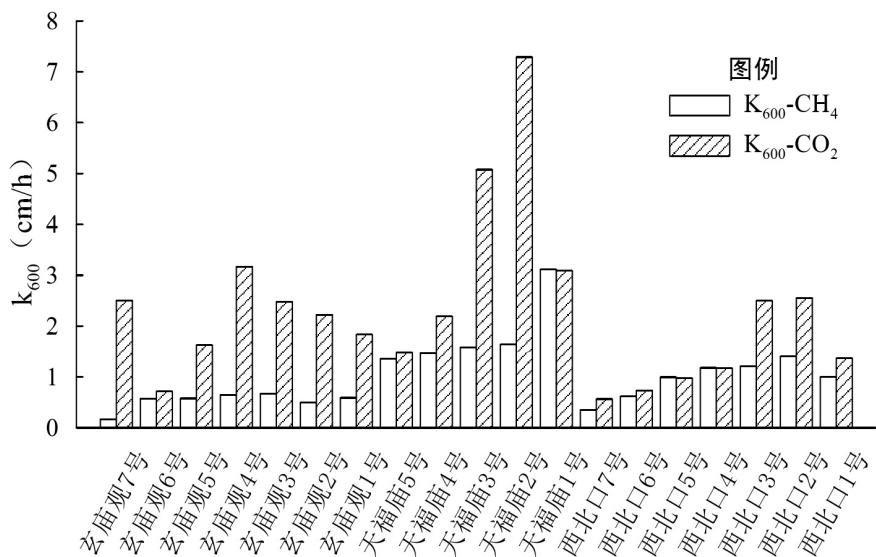


图 5-2 梯级水库气体传输速率空间变化特征

5.2 基于薄边界层模型的水库水-气界面扩散通量

5.2.1 水库水-气界面扩散通量估算

利用 TBL 模型估算法对各水库水-气界面扩散通量进行估算，观测方案和评估方法详见第二章。结果显示，三个水库在各季节均呈现为大气中甲烷的“源”，年变化量非常相似，均呈现丰水期大于枯水期的特征。玄庙观水库甲烷排放量年变化范围为 0.007~0.032 mg·m²·h⁻¹，年平均通量为 0.019 mg·m²·h⁻¹；天福庙水库甲烷排放量年变化范围为 0.003~0.097 mg·m²·h⁻¹；西北口水库甲烷排放量年变化范围为 0.003~0.028 mg·m²·h⁻¹。一年的变化均呈现一个开口向下的二次抛物线状，在春季和夏季交替的过程中，三个水库的释放通量均有不同程度的增加，天福庙水库在夏季至秋季的过程中，扩散通量的增量明显高于其他季节，并且在走航式研究中也发现，秋季天福庙表层水体溶解 CH₄ 浓度为该水库全年最高值。

天福庙水库的夏季、秋季以及各水库的冬季均呈现为大气二氧化碳的“源”；其他季节表现为大气二氧化碳的“汇”。玄庙观水库二氧化碳通量年变化范围为 -12.000~23.616 mg·m²·h⁻¹，年平均通量为 1.939 mg·m²·h⁻¹；天福庙水库二氧化碳通量年变

化范围为 $-2.869\sim9.130\text{mg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$, 年平均通量为 $4.350\text{mg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$; 西北口水库二氧化碳通量年变化范围为 $-7.182\sim8.403\text{mg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$, 年平均通量为 $1.221\text{mg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$, 如图 5-3 所示。

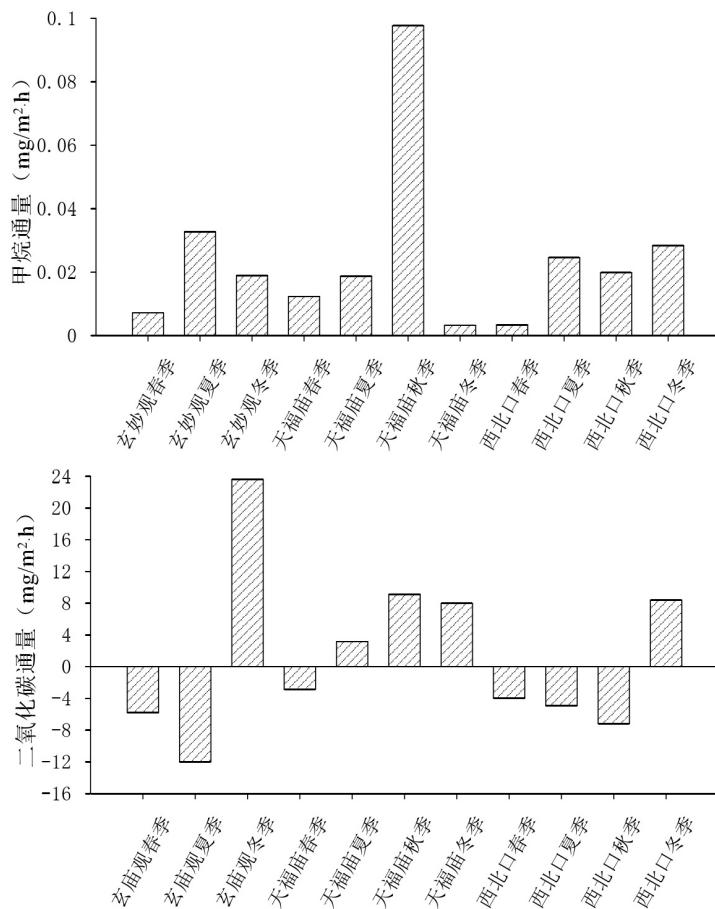


图 5-3 水-气界面甲烷、二氧化碳扩散通量季节性变化

以玄庙观为例, 依据模型计算该水库水-气界面气体扩散通量的空间分布。整个水库在春季的二氧化碳扩散通量的范围为 $-6.39\sim-5.47\text{mg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$, 标准差为 0.31; 夏季的二氧化碳扩散通量的范围为 $-12.17\sim-12.04\text{mg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$, 标准差为 0.04; 冬季的二氧化碳扩散通量的范围为 $14.59\sim25.06\text{mg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$, 标准差为 3.48。整个水库在春季的甲烷扩散通量的范围为 $0.004\sim0.015\text{mg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$, 标准差为 0.01; 夏季的甲烷的扩散通量的范围为 $0.006\sim0.080\text{mg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$, 标准差为 0.03; 冬季的甲烷的扩散通量的范围为 $0.009\sim0.043\text{mg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$, 标准差为 0.01, 如图 5-4 所示。

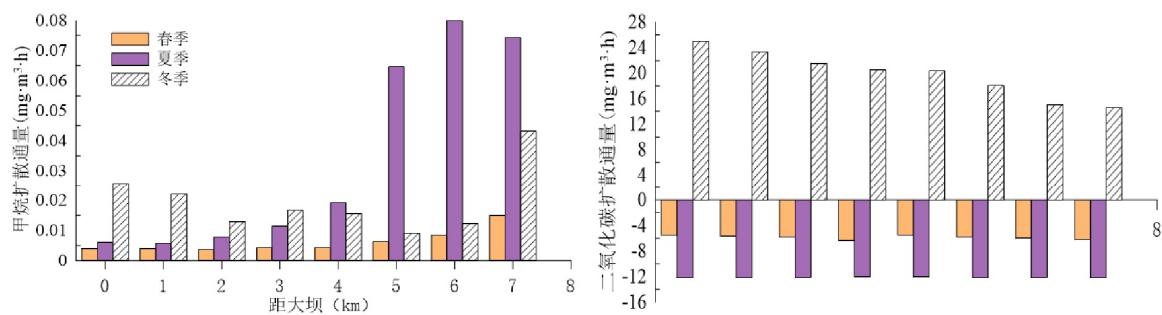


图 5-4 玄庙观水库水-气界面甲烷、二氧化碳扩散通量季节性变化

TOC 是反应水库中碳水平的重要指标，直接影响到温室气体碳的来源，他包括溶解态有机碳和颗粒态有机碳，通常情况下水体中有机碳的主要成分是溶解态有机碳(DOC)，而颗粒态有机碳只占到总量的 10~17%。总有机碳主要来源于外源碳和内源碳。水体中动植物残体、浮游动植物及微生物等是内源碳主要来源：而外源碳是入库水体携带的颗粒和溶解态有机质碳。从陆地迁移到水环境中的溶解有机碳是水体重要的有机碳来源，并且也是释放到大气中 CO₂ 的重要来源。浮游植物的光合作用会增加水中 DOC 的含量。藻类通过光合作用将无机碳转化为有机碳，达到了固定 CO₂ 的作用。如图 5-5 可以看出，从玄庙观水库至西北口水库水体 TOC 逐级递减，说明梯级水库有明显的碳拦截作用，但与甲烷和二氧化碳的扩散通量相关性较差，水体 TOC 含量是否直接影响水体碳通量还需进一步研究。

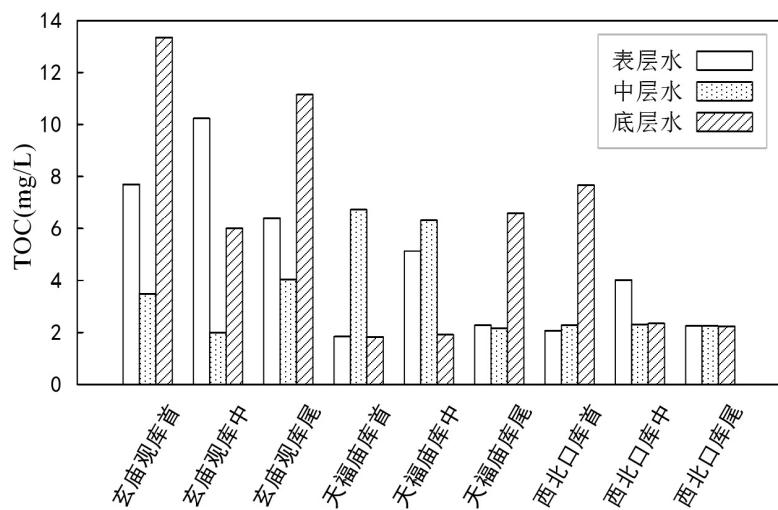


图 5-5 冬季梯级水库 TOC 含量变化特征

5.2.2 模拟采样

TBL 方法估算通量的方法主要需要利用水面以上风速和水体表层溶解浓度。目前，利用风速仪高频监测水面以上风很容易实现，但长时间、高频监测水体浓度比较困难。传统方法监测水体浓度需要在水面采集水样带回实验室进行分析，为了对比有限个采样点与走航式监测浓度对于估算水体扩散通量的区别，引入自展分析方法。以西北口水库冬季为例，实际走航监测得到 1550 个浓度数据，第一组模拟以样本量等于 10 为例，从 1550 个表层水体溶存 CH_4 浓度数据中随机提取 10 个不重复的数据并计算其浓度的平均值，重复此过程 1000 次，第二组至第六组计算方法与第一组一致。结果表明，表层水体溶存 CH_4 浓度监测结果的变异系数从 10 个样本时的 0.53 持续下降到 1000 个样本时的 0.017。而在冬季温度低，表层叶绿素浓度较低的情况下，整个水库表层溶解 CO_2 浓度的空间异质性不明显，模拟采样中任意 10 个不相同的点位数据即可使变异系数小于 0.012，证明数据可信，如图 5-6 所示。自展分析更加凸显走航式监测对于估算水库甲烷扩散通量的重要性。

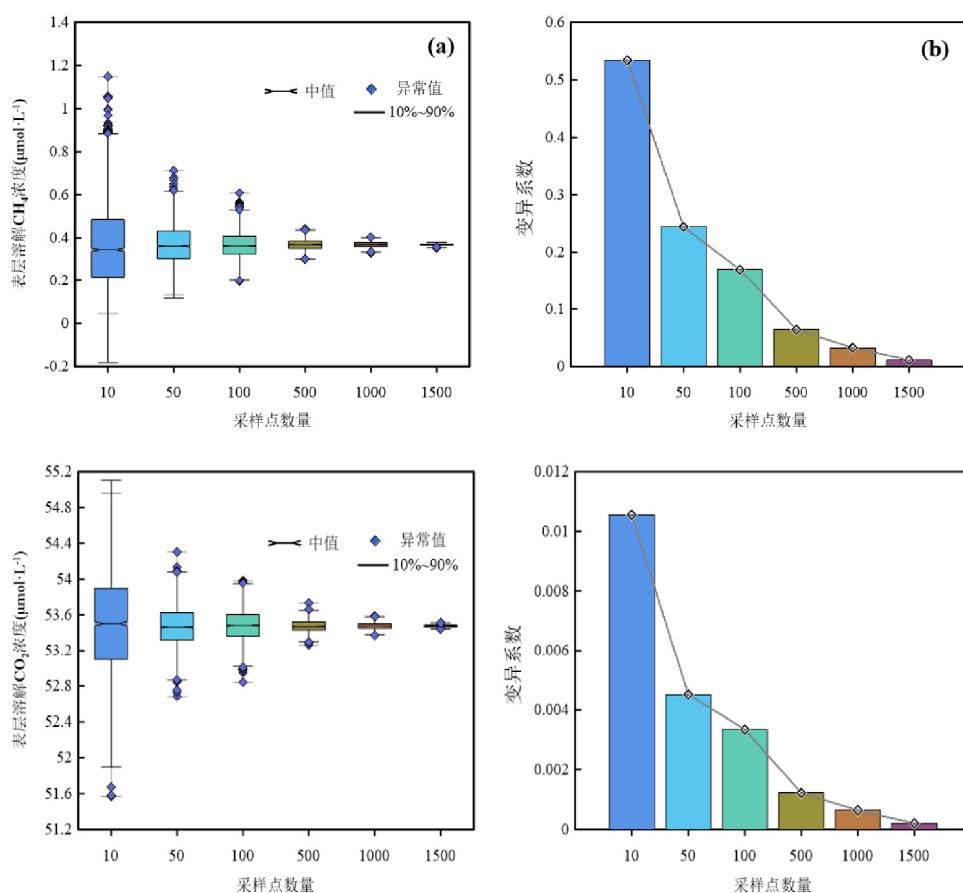


图 5-6 自展分析

比较分析国内其他水库的水气界面扩散通量，如表 5-1、表 5-2。本研究甲烷扩散通量介于 0.003~0.090 mg·m²·h⁻¹ 之间，二氧化碳扩散通量介于 -7.182~23.616 mg·m²·h⁻¹。与全国各水库的监测数据相比甲烷扩散通量处于较低水平，二氧化碳通量与其他淡水生态系统相当。分析其原因可能：①部分水库在采样过程中进行了清库工作，可能致使底层产甲烷碳源减少；②研究区域的三座山区河道型水库均为饮用水源地，人类活动相对较弱，并且梯级水库之间协调调度，外来输入碳源较少；③各水库水深均较深，且水体停留时间较长，甲烷消耗量大导致表层扩散量小。④山区河道型水库，除了坝前开阔区域的风速较大以外，库中受两岸山体的遮挡，全年风速较小。

表 5-1 国内其他水库甲烷扩散通量

地点	扩散通量平均值 (mg·m ² ·h ⁻¹)	范围 (mg·m ² ·h ⁻¹)	文献来源
大龙洞水库（夏季）	0.5	-	[97]
乌山头水库	0.053	-	[98]
新安江水库	0.08±0.06	-	[99]
水布垭水库	0.51±0.02	-	[22]
思江安水库（夏季）	0.3	0.14~0.61	[100]
三峡水库（消落带）	0.29±0.37	-	[101]
三峡水库（水域）	0.05	0.02~0.07	[102]
三峡水库干流	0.06±0.03	-	[103]
三峡水库(水域)	0.33	0.1~1.47	[104]
丁解水库（春季）	1.7±0.14	-	[105]
二滩水库	0.12±0.06	-	[106]
泥河水库	6.56	-	[107]
东升水库	2.87	0.05~4.7	[108]
玉渡山水库	-	0.46~0.87	[109]
密云水库（水域）	0.3	-	[110]
黄柏河流域典型水库	0.02	0.003~0.09	本研究

表 5-2 国内其他水库二氧化碳扩散通量

地点	扩散通量平均值 ($\text{mg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$)	范围 ($\text{mg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$)	文献来源
隔河岩水库	58.69 ± 66.33	-39.24~330.26	[111]
三峡水库 (5、6、7月)	84.02	-	[112]
三峡水库	16.01 ± 23.21	15.34~23.21	[113]
水布垭水库 5月	27.20	-17.15~305.91	[114]
洪家渡水库	11.256	-	[115]
万安水库	23.35	-	[116]
新丰江水库	20.5	-	[117]
本研究	7.51	-7.182~23.616	

5.3 本章小结

1、沿库尾至库首方向，水库中 $k_{600\text{CH}_4}$ 和 $k_{600\text{CO}_2}$ 均表现缓慢增大。利用通量箱法沿库尾至库首方向进行扩散通量监测，结果显示沿监测方向甲烷扩散通量沿程降低，二氧化碳通量沿程升高，扩散通量的变化与表层溶解浓度的变化高度一致。玄庙观水库至西北口水库水体 TOC 逐级递减，梯级水库碳拦截作用明显。

2、水库水-气界面甲烷和二氧化碳扩散通量均具有明显的季节性差异。玄庙观水库甲烷排放量年变化范围为 $0.007\sim0.032\text{mg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$ ，年平均通量为 $0.019\text{mg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$ ；天福庙水库甲烷排放量年变化范围为 $0.003\sim0.097\text{ mg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$ ；西北口水库甲烷排放量年变化范围为 $0.003\sim0.028\text{ mg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$ 。玄庙观水库二氧化碳通量年变化范围为 -12.000~23.616 $\text{mg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$ ，年平均通量为 $1.939\text{mg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$ ；天福庙水库二氧化碳通量年变化范围为 $-2.869\sim9.130\text{ mg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$ ，年平均通量为 $4.350\text{mg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$ ；西北口水库二氧化碳通量年变化范围为 $-7.182\sim8.403\text{mg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$ ，年平均通量为 $1.221\text{mg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$ 。

第6章 结论与展望

6.1 结论

本文以黄柏河流域东支上游河道型梯级水库(玄妙观、天福庙、西北口水库)为例,于2020年1月、3月、8月、10月采用自主研发的新-型快速水气平衡装置连接便携式温室气体分析仪的方法,对水库表层及垂向水体溶解CH₄、CO₂浓度进行现场高频监测,同步测定水体理化指标,探讨山区河道型水库水体溶解CH₄、CO₂浓度和水-气界面碳通量的时空变化规律,本文的主要工作及认识如下:

(1) 空间上,各水库表层水体溶解CH₄浓度的变化趋势一致,整体表现为沿库尾至库首方向浓度逐渐降低,沿程变化符合对数函数形式。春季,玄妙观水库浓度变化范围为0.023~0.193μmol/L,天福庙水库浓度变化范围为0.055~0.092μmol/L,西北口水库浓度范围为0.010~0.116μmol/L,表层浓度均值表现为天福庙>玄妙观>西北口水库。夏季,玄妙观水库浓度范围为0.014~0.263μmol/L,天福庙水库浓度范围为0.024~0.096μmol/L,西北口水库浓度范围为0.028~0.131μmol/L,浓度均值表现为玄妙观>西北口>天福庙水库。秋季,天福庙水库浓度变化范围为0.067~1.394μmol/L,西北口水库浓度变化范围为0.022~0.913μmol/L,浓度均值表现为天福庙>西北口水库。冬季,玄妙观水库浓度变化范围为0.008~0.157μmol/L,天福庙水库浓度变化范围为0.035~0.302μmol/L,西北口水库浓度变化范围为0.027~3.607μmol/L,表层浓度均值西北口>天福庙>玄妙观水库。将各水库分为过渡区和湖泊区,表层溶解CH₄浓度在过渡区的浓度均值和空间差异性明显大于湖泊区。表层溶解浓度与距回水末端的距离、水深呈显著负相关关系,与pH、溶解氧、叶绿素呈显著正相关关系。表层浓度均值有明显季节性差异,整体表现为冬季最大,春季最小。

(2) 空间上,各水库表层水体溶解CO₂浓度整体表现为沿库尾至库首方向浓度逐渐升高,以叶绿素浓度为自变量,表层溶解水体CO₂浓度为因变量,二者符合对数函数形式。春季,玄妙观水库浓度变化范围为1.436~3.529μmol/L,天福庙水库浓度变化范围为7.098~11.482μmol/L,西北口水库浓度范围为5.913~6.716μmol/L,表层浓度均值表现为天福庙>西北口>玄妙观水库。夏季,玄妙观水库浓度范围为4.943~5.172μmol/L,天福庙水库浓度范围为15.600~18.878μmol/L,西北口水库浓度范围为8.995~12.167μmol/L,浓度均值表现为天福庙>西北口水库。秋季,天福庙水库浓度范围为22.086~37.603μmol/L,西北口水库浓度范围为49.152~56.000μmol/L,浓度均值表现为西

北口>天福庙水库。冬季，玄妙观水库浓度范围为 $36.780\sim54.792\mu\text{mol/L}$ ，天福庙水库浓度范围为 $37.376\sim54.367\mu\text{mol/L}$ ，西北口水库浓度范围为 $49.378\sim56.000\mu\text{mol/L}$ ，表层浓度均值表现为玄妙观>西北口>天福庙水库。将各水库分为过渡区和湖泊区，表层溶解CO₂浓度在过渡区的浓度均值小于湖泊区，但浓度空间差异性明显大于湖泊区。整体上，溶解CO₂浓度与叶绿素、溶解氧、pH呈显著负相关关系。全年表层浓度整体表现为冬季>秋季>夏季>春季。

(3) 垂向上，溶解CH₄浓度在春季呈现为次表层>底层>表层，夏、秋季从表层至底层浓度逐渐增大，冬季水体翻覆混合，垂向上浓度无明显差异。溶解CO₂浓度春、夏、秋季有明显的浓度分层，整体上与水温、叶绿素、溶解氧呈显著负相关关系，冬季未见明显浓度分层。垂向水体溶解甲烷浓度的变化范围为 $0.022\sim4.621\mu\text{mol/L}$ ，溶解二氧化碳浓度范围为 $0.311\sim56.833\mu\text{mol/L}$ 。

(4) 水库甲烷扩散通量的变化范围为 $0.003\sim0.097\text{mg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$ ，全年为大气甲烷的“源”，二氧化碳扩散通量的变化范围为 $-7.182\sim23.616\text{mg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$ ，冬季为大气二氧化碳的“源”，其他季节为“汇”。空间上，沿库尾至库首方向，甲烷扩散通量沿程降低，二氧化碳通量沿程升高，扩散系数k_{600CH₄}、k_{600CO₂}均沿程增大。从玄庙观水库至西北口水库水体 TOC逐级递减，梯级水库有明显的碳拦截作用。

6.2 展望

1、本实验主要以野外监测为主，根据监测数据寻找河道型水库溶解甲烷和二氧化碳的分布规律，但缺少该规律的机理性研究，以后需要设计实验以其中某一关键因素为主要变量设计实验挖掘分布规律的本质原因，利用本文的新型装置连接温室气体分析仪如 picarroG2201-i 分析 CH₄、CO₂ 碳同位素，进一步明确梯级水库开发对于淡水生态系统中碳循环的影响。

2、本研究的实验均以现场实验为主，可能会受天气情况的影响。如果能在各水库架设长时间监测站实时监测水体溶解浓度和风速，能对河道型水库日变化和极端恶劣条件下的水体浓度和通量变化有更丰富的认识。

参 考 文 献

- [1] van der Geest Kees, van den Berg Romy. Slow-onset events: a review of the evidence from the IPCC Special Reports on Land, Oceans and Cryosphere[J]. Current Opinion in Environmental Sustainability, 2021, 50.
- [2] 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, (08): 2377-2384.
- [3] Duchemin E, Lucotte M, Canuel R, et al. Production of the greenhouse gases CH₄ and CO₂ by hydroelectric reservoirs of the boreal region[M]. Global Biogeochemical Cycles, 1995.
- [4] Fearnside P. Hydroelectric Dams in the Brazilian Amazon as Sources of 'Greenhouse' Gases[J]. Environmental Conservation, 1995, 22: 7-19.
- [5] Deemer B R, Harrison J A, Li S, et al. Greenhouse Gas Emissions from Reservoir Water Surfaces: A New Global Synthesis[J]. BioScience, 2016, 66(11): 949-964.
- [6] St. L, Kelly D, Rudd J, et al. Reservoir Surfaces as Sources of Greenhouse Gases to the Atmosphere: A Global Estimate[J]. Bioscience, 2000, (9): 9.
- [7] Yang L, Lu F, Wang X, et al. Spatial and seasonal variability of diffusive methane emissions from the Three Gorges Reservoir[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2013, 118.
- [8] Xiao S, Wang Y, Liu D, et al. Diel and seasonal variation of methane and carbon dioxide fluxes at Site Guojiaba, the Three Gorges Reservoir[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(10): 2065-2071.
- [9] 赵玮, 朱孔贤, 黄文敏, 等. 三峡水库湖北段甲烷排放通量时空特征及其影响因素分析[J]. 水生生物学报, 2013, 37(04): 776-781.
- [10] Chen H, Wu Y, Yuan X, et al. Methane emissions from newly created marshes in the drawdown area of the Three Gorges Reservoir[J]. Journal of Geophysical Research, 2009, 114.
- [11] 李双. 三峡水库库中地区典型干、支流水体 p(CO₂)的时空分布及影响因素研究[D]. 上海大学, 2014.
- [12] 袁希功, 黄文敏, 毕永红, 等. 香溪河库湾春季 pCO₂ 与浮游植物生物量的关系[J]. 环境科学, 2013, 34(05): 1754-1760.

- [13] Wang F, Wang B, Liu C, et al. Carbon dioxide emission from surface water in cascade reservoirs-river system on the Maotiao River, southwest of China[J]. Atmospheric Environment - ATMOS ENVIRON, 2011, 45: 3827-3834.
- [14] 喻元秀, 刘从强, 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, (07): 1193-1199.
- [15] Descloux S, Chanudet V, Serça D, et al. Methane and nitrous oxide annual emissions from an old eutrophic temperate reservoir[J]. Science of the Total Environment, 2017, 598.
- [16] Cardoso-Silva S, de Lima Ferreira P A, Figueira R C L, et al. Factors that control the spatial and temporal distributions of phosphorus, nitrogen, and carbon in the sediments of a tropical reservoir[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(31).
- [17] Wenqing S, Qiuwen C, Qitao Y, et al. Carbon Emission from Cascade Reservoirs: Spatial Heterogeneity and Mechanisms.[J]. Environmental science & technology, 2017, 51(21).
- [18] 张芳. 新乡市卫河水体 N_2O 和 CH_4 溶存浓度的时空分布及排放通量研究[D]. 河南师范大学, 2016.
- [19] NAHLIK A M, MITSCH W J. Methane emissions from tropical freshwater wetlands located in different climatic zones of Costa Rica[J]. Global Change Biology, 2011, 17(3).
- [20] 杨文辉. 龙开口水库 CO_2 通量时空分异及其影响因素[D]. 云南大学, 2017.
- [21] Bastviken D, Cole J J, Pace M L, et al. Fates of methane from different lake habitats: Connecting whole-lake budgets and CH_4 emissions[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2008, 113(G2).
- [22] 赵登忠, 谭德宝, 汪朝辉, 等. 清江流域水布垭水库温室气体交换通量监测与分析研究[J]. 长江科学院院报, 2011, 28(10): 197-204.
- [23] Casper P, Maberly S C, Hall G H, et al. Fluxes of methane and carbon dioxide from a small productive lake to the atmosphere[J]. Biogeochemistry, 2000, 49(1).
- [24] DelSontro T, Boutet L, Pierre A S, et al. Methane ebullition and diffusion from northern ponds and lakes regulated by the interaction between temperature and system productivity[J]. Limnology and Oceanography, 2016, 61(S1).
- [25] Wik M, Crill P M, Varner R K, et al. Multiyear measurements of ebullitive methane flux from three subarctic lakes[J]. Journal of Geophysical Research, 2013, 118(3): 1307-1321.

- [26] Rosa L P, Santos M A D, Matvienko B, et al. Biogenic gas production from major Amazon reservoirs, Brazil[J]. John Wiley & Sons, Ltd, 2003, 17(7).
- [27] Roehm C, Tremblay A. Role of turbines in the carbon dioxide emissions from two boreal reservoirs, Québec, Canada[J]. John Wiley & Sons, Ltd, 2006, 111(D24).
- [28] Guérin F, Abril G, Richard S, et al. Methane and carbon dioxide emissions from tropical reservoirs: Significance of downstream rivers[J]. John Wiley & Sons, Ltd, 2006, 33(21).
- [29] Balcerak E. Sources and sinks of methane in Lake Kivu[J]. Eos, Transactions American Geophysical Union, 2011, 92(41).
- [30] Itoh M, Kobayashi Y, Chen T Y, et al. Effect of interannual variation in winter vertical mixing on CH₄ dynamics in a subtropical reservoir[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2015, 120(7).
- [31] Li B, Gu Q, Miao Y, et al. Methane distribution patterns along a transect of Lake Fuxian, a deep oligotrophic lake in China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019: 1-13.
- [32] Juutinen S, Rantakari M, Kortelainen P, et al. Methane dynamics in different boreal lake types[J]. Biogeosciences, 2009, 6(2): 209-223.
- [33] Grossart H, Frindte K, Dziallas C, et al. Microbial methane production in oxygenated water column of an oligotrophic lake[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2011, 108(49): 19657-19661.
- [34] Donis D, Flury S, Stöckli A, et al. Full-scale evaluation of methane production under oxic conditions in a mesotrophic lake[Z]. Nature Publishing Group, 2017: 8.
- [35] Hofmann H. Spatiotemporal distribution patterns of dissolved methane in lakes: How accurate are the current estimations of the diffusive flux path?[J]. Geophysical Research Letters, 2013, 40: 2779-2784.
- [36] Peeters F, Encinas Fernandez J, Hofmann H. Sediment fluxes rather than oxic methanogenesis explain diffusive CH₄ emissions from lakes and reservoirs[J]. Scientific Reports, 2019, 9.
- [37] Zhou Y, Xiao Q, Yao X, et al. Accumulation of Terrestrial Dissolved Organic Matter Potentially Enhances Dissolved Methane Levels in Eutrophic Lake Taihu, China[J].

- Environmental Science & Technology, 2018, 52.
- [38] Bii-Ionescu M, Ionescu D, Günthel M, et al. Oxic Methane Cycling: New Evidence for Methane Formation in Oxic Lake Water[M]. Biogenesis of Hydrocarbons, 2018.
- [39] 龚琬晴, 文帅龙, 王洪伟, 等. 大黑汀水库夏秋季节温室气体赋存及排放特征[J]. 中国环境科学, 2019, 39(11): 4611-4619.
- [40] 彭文杰, 李强, 宋昂, 等. 五里峡水库初级生产力对水气界面二氧化碳和甲烷排放速率时空变化的影响[J]. 环境科学, 2018, 39(06): 2673-2679.
- [41] 姜星宇, 张路, 姚晓龙, 等. 江西省水库温室气体释放及其影响因素分析[J]. 湖泊科学, 2017, 29(04): 1000-1008.
- [42] 袁希功, 黄文敏, 毕永红, 等. 香溪河库湾春季 $p\text{CO}_2$ 与浮游植物生物量的关系[J]. 环境科学, 2013, 34(05): 1754-1760.
- [43] Yang R, Chen B, Liu H, et al. Carbon sequestration and decreased CO_2 emission caused by terrestrial aquatic photosynthesis: Insights from diel hydrochemical variations in an epikarst spring and two spring-fed ponds in different seasons[J]. Applied Geochemistry, 2015, 63.
- [44] 吕迎春, 刘从强, 王仕禄, 等. 贵州喀斯特水库红枫湖、百花湖 $p(\text{CO}_2)$ 季节变化研究[J]. 环境科学, 2007, (12): 2674-2681.
- [45] Li S, Zhang Q. Partial pressure of CO_2 and CO_2 emission in a monsoon-driven hydroelectric reservoir (Danjiangkou Reservoir), China[J]. Ecological Engineering, 2014, 71.
- [46] Wang X, He Y, Yuan X, et al. Greenhouse gases concentrations and fluxes from subtropical small reservoirs in relation with watershed urbanization[J]. Atmospheric Environment, 2017, 154.
- [47] 张斌, 李哲, 李翀, 等. 水库温室气体净通量评估模型(G-res Tool)及在长江上游典型水库初步应用[J]. 湖泊科学, 2019, 31(05): 1479-1488.
- [48] 孙志禹, 陈永柏, 李翀, 等. 中国水库温室气体研究(2009—2019): 回顾与展望[J]. 水利学报, 2020, 51(03): 253-267.
- [49] 刘涛泽, 王宝利, 朱四喜, 等. 红枫水库水-气界面二氧化碳分压及扩散通量的时空变化[J]. 地球与环境, 2019, 47(06): 851-856.
- [50] 赵梦, 焦树林, 梁虹, 等. 万峰湖水库回水区二氧化碳分压及扩散通量特征时空变

- 化[J]. 环境化学, 2019, 38(06): 1307-1317.
- [51] 张军伟, 雷丹, 肖尚斌, 等. 三峡库区香溪河秋末至中冬 CO₂ 和 CH₄ 分压特征分析[J]. 环境科学, 2016, 37(08): 2924-2931.
- [52] 吴兴熠, 肖尚斌, 张文丽, 等. 2016 年 10~11 月宜昌莲心湖水——气界面 CO₂ 排放通量[J]. 湿地科学, 2020, 18(03): 368-373.
- [53] 梅航远, 汪福顺, 姚臣谌, 等. 万安水库春季二氧化碳分压的分布规律研究[J]. 环境科学, 2011, 32(1): 58-63.
- [54] 张佩, 王晓锋, 袁兴中. 中国淡水生态系统甲烷排放基本特征及研究进展[J]. 中国环境科学, 2020, 40(08): 3567-3579.
- [55] LOUIS V L S, KELLY C A, DUCHEMIN É, et al. Reservoir Surfaces as Sources of Greenhouse Gases to the Atmosphere: A Global Estimate[J]. BioScience, 2000, 50(9).
- [56] Guérin F, Abril G, Richard S, et al. Methane and carbon dioxide emissions from tropical reservoirs: Significance of downstream rivers[J]. John Wiley & Sons, Ltd, 2006, 33(21).
- [57] Li S, Bush R T, Santos I R, et al. Large greenhouse gases emissions from China's lakes and reservoirs[J]. Water Research, 2018.
- [58] 李琼, 刘佳, 李永凯. 黄柏河流域水库底泥内源磷释放对水质影响分析[J]. 人民长江, 2019, 50(03): 60-65.
- [59] 刘君龙, 陈进, 周晓明, 等. 考虑水文情势变化的黄柏河流域纳污能力[J]. 南水北调与水利科技, 2019, 17(01): 84-91.
- [60] 颜萍. 宜昌市黄柏河流域东支及水库综合整治[J]. 城建档案, 2017, (12): 102-104.
- [61] 黄珂珂, 董晓华, 陈亮, 等. 黄柏河流域近 40 年极端降水变化特性分析[J]. 三峡大学学报(自然科学版), 2019, 41(05): 19-24.
- [62] Liu L. A Fast-Response Automated Gas Equilibrator (FaRAGE) for continuous in situ measurement of CH₄ and CO₂ dissolved in water[J]. Hydrology and Earth System Sciences, 2020, 24: 3871-3880.
- [63] 陈敏, 许浩霆, 王雪竹, 等. 降雨径流事件对三峡水库香溪河库湾甲烷释放的影响[J]. 环境科学, 2021, 42(02): 732-739.
- [64] Holzhüter W, Rehder G, Schneider B, et al. A new method for continuous measurement of methane and carbon dioxide in surface waters using off-axis integrated cavity output

- spectroscopy (ICOS): An example from the Baltic Sea[J]. Limnology and oceanography, methods, 2011, 9.
- [65] Yuhong L I, Liyang Z, Jiexia Z, et al. Equilibrator-based measurements of dissolved methane in the surface ocean using an integrated cavity output laser absorption spectrometer[J]. Acta Oceanologica Sinica, 2015, 34(06): 34-41.
- [66] Sander R. Modeling Atmospheric Chemistry: Interactions between Gas-Phase Species and Liquid Cloud/Aerosol Particles[J]. 1999, 20(1): 1-31.
- [67] Hne B J I S, Libner P, Fischer R, et al. Investigating the transfer processes across the free aqueous viscous boundary layer by the controlled flux method[J]. Tellus B, 1989.
- [68] Tremblay A, Therrien J, Hamlin B, et al. Analytical techniques for measuring fluxes of CO₂ and CH₄ from hydroelectric reservoirs and natural water bodies[J]. Greenhouse Gas Emissions-Fluxes and Processes: Hydroelectric Reservoirs and Natural Environments, 2021: 37-85.
- [69] Yakushev V, Semenov A, Bogoyavlenskiy V, et al. Experimental modeling of methane release from intrapermafrost relic gas hydrates when sediment temperature change[J]. Cold Regions Science and Technology, 2018, 149.
- [70] Nakagawa F, Yoshida N, Nojiri Y, et al. Production of methane from allasses in eastern Siberia: Implications from its ¹⁴C and stable isotopic compositions[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2002, 16(3): 11-14.
- [71] Maeck A, Hofmann H, Lorke A. Pumping methane out of aquatic sediments – Ebullition forcing mechanisms in an impounded river[J]. Biogeosciences, 2014, 11: 2925-2938.
- [72] Sobek S, DelSontro T, Wongfun N, et al. Extreme organic carbon burial fuels intense methane bubbling in a temperate reservoir[J]. Geophysical Research Letters, 2012, 39.
- [73] 刘佳, 雷丹, 李琼, 等. 黄柏河流域梯级水库沉积物磷形态特征及磷释放通量分析 [J]. 环境科学, 2018, 39(04): 1608-1615.
- [74] 闫兴成, 张重乾, 季铭, 等. 富营养化湖泊夏季表层水体温室气体浓度及其影响因素[J]. 湖泊科学, 2018, 30(05): 1420-1428.
- [75] West W E, Coloso J J, Jones S E. Effects of algal and terrestrial carbon on methane production rates and methanogen community structure in a temperate lake sediment[J]. Freshwater Biology, 2012, 57(5): 949-955.

- [76] Loken L C, Crawford J, Schramm P, et al. Large spatial and temporal variability of carbon dioxide and methane in a eutrophic lake[J]. Journal of Geophysical Research, 2019, 124(7): 2248-2266.
- [77] Borges A V, Abril G, Delille B, et al. Diffusive methane emissions to the atmosphere from Lake Kivu (Eastern Africa)[J]. Journal of Geophysical Research, 2011, 116(G3).
- [78] Paranaíba J R, Barros N, Mendona R, et al. Spatially Resolved Measurements of CO₂ and CH₄ Concentration and Gas-Exchange Velocity Highly Influence Carbon-Emission Estimates of Reservoirs[J]. Environmental Ence & Technology, 2017, 52(2): 607-615.
- [79] Pighini S, Ventura M, Miglietta F, et al. Dissolved greenhouse gas concentrations in 40 lakes in the Alpine area[J]. Aquatic Sciences, 2018, 80(3): 32.
- [80] Lehner B, Reidy Liemann C, Revenga C, et al. High-resolution mapping of the world's reservoirs and dams for sustainable river-flow management[J]. Frontiers in Ecology and the Environment, 2011.
- [81] Yang P, Zhang Y, Yang H, et al. Large Fine-Scale Spatiotemporal Variations of CH₄ Diffusive Fluxes from Shrimp Aquaculture Ponds Affected by Organic Matter Supply and Aeration in Southeast China[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2019:2.
- [82] 张羽, 李悦, 秦晓波, 等. 亚热带农业小流域水系溶存甲烷浓度和扩散通量研究[J]. 中国农业科学, 2016, 49(20): 3968-3980.
- [83] McGinnis D F, Greinert J, Artemov Y, et al. Fate of rising methane bubbles in stratified waters: How much methane reaches the atmosphere?[J]. Journal of Geophysical Research Oceans, 2006, 111(C9).
- [84] Hofmann H, Federwisch L, Lorke A, et al. Wave-induced release of methane in lake littoral zones[M]. 2009.
- [85] Sontro T, Kunz M, Wuest A, et al. Spatial Heteogeneity of Methane Ebullition in a Large Tropical Reservoir (Lake Kariba, Zambia/Zimbabwe)[J]. AGU Fall Meeting Abstracts, 2011: 7.
- [86] Lima I. Short Communication Biogeochemical distinction of methane releases from two Amazon hydroreservoirs[J]. 2020.
- [87] 张斌. 金沙江下游梯级水库水体 CH₄、CO₂ 分布与源汇特征研究[D]. 中国科学院大学(中国科学院重庆绿色智能技术研究院), 2019.

- [88] Mina Bižić M, Klintzsch T, Ionescu D, et al. Aquatic and Terrestrial Cyanobacteria Produce Methane[J]. *Science Advances*, 2020, 6(3).
- [89] Tang K. W., McGinnis D. F., Frindte K., et al. Paradox reconsidered: Methane oversaturation in well-oxygenated lake waters[J]. *Limnology and Oceanography*, 2014, 59(1).
- [90] 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, (07): 1193-1199.
- [91] 焦树林, 刘昆, 高全洲. 西江河口段秋季表层水体 CO₂ 分压的变化特征[J]. *环境科学学报*, 2008, (02): 356-361.
- [92] Reynolds C, Bellinger E. Patterns of abundance and dominance of the phytoplankton of Rostherne Mere, England: Evidence from an 18-year data set[J]. *Aquatic Sciences*, 1992, 54: 10-36.
- [93] 纪道斌, 刘德富, 杨正健, 等. 三峡水库香溪河库湾水动力特性分析[J]. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2010, 40(01): 101-112.
- [94] 杨正健, 刘德富, 马骏, 等. 三峡水库香溪河库湾特殊水温分层对水华的影响[J]. *武汉大学学报(工学版)*, 2012, 45(01): 1-9.
- [95] Daniel F, McGinnis, Georgiy, et al. Enhancing surface methane fluxes from an oligotrophic lake: exploring the microbubble hypothesis.[J]. *Environmental science & technology*, 2015.
- [96] Prairie Y, Giorgio P. A new pathway of freshwater methane emissions and the putative importance of microbubbles[J]. *Inland Waters*, 2013, 3: 311-320.
- [97] 李建鸿, 蒲俊兵, 孙平安, 等. 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[J]. *环境科学*, 2015, 36(11): 4032-4042.
- [98] 王树伦, 陈镇东, 张哲明. 台湾地区湖泊甲烷释放量[J]. *海洋与湖沼*, 1998, (05): 527-534.
- [99] Le Yang. Contrasting methane emissions from upstream and downstream rivers and their associated subtropical reservoir in eastern China[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(9).
- [100] 李建鸿, 蒲俊兵, 孙平安, 等. 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[J]. *环境科学*, 2015, 36(11): 4032-4042.
- [101] Chen H, Yuan X, Chen Z, et al. Methane emissions from the surface of the Three Gorges

- Reservoir[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2011, 116(D21).
- [102] Xiao S, Wang Y, Liu D, et al. Diel and seasonal variation of methane and carbon dioxide fluxes at Site Guojiaba, the Three Gorges Reservoir[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(10): 2065-2071.
- [103] 赵玮, 朱孔贤, 黄文敏, 等. 三峡水库湖北段甲烷排放通量时空特征及其影响因素分析[J]. 水生生物学报, 2013, 37(04): 776-781.
- [104] Le Yang, Lu F, Wang X, et al. Spatial and seasonal variability of diffusive methane emissions from the Three Gorges Reservoir[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2013, 118(2).
- [105] 韩洋, 郑有飞, 吴荣军, 等. 南京典型水体春季温室气体排放特征研究[J]. 中国环境科学, 2013, 33(08): 1360-1371.
- [106] Zheng H, Zhao X, Zhao T, et al. Spatial-temporal variations of methane emissions from the Ertan hydroelectric reservoir in southwest China[J]. Hydrological Processes, 2011, 25: 1391-1396.
- [107] 李紫桥, 柴龙会, 黄璞祎, 等. 泥河水库的甲烷排放特征及其影响因子[J]. 黑龙江水利科技, 2014, 42(06): 16-19.
- [108] 黄璞祎. 扎龙湿地 CO₂ 和 CH₄ 通量研究[D]. 东北林业大学, 2010.
- [109] 李红丽, 杨萌, 张明祥, 等. 玉渡山水库生长季温室气体排放特征及其影响因素[J]. 生态学杂志, 2012, 31(02): 406-412.
- [110] 杨萌, 李红丽, 雷霆, 等. 北京密云水库甲烷排放通量时空特征及其影响因素研究[J]. 湿地科学, 2011, 9(02): 191-197.
- [111] 赵登忠, 谭德宝, 李翀, 等. 隔河岩水库二氧化碳通量时空变化及影响因素[J]. 环境科学, 2017, 38(03): 954-963.
- [112] 吴学谦, 操满, 傅家楠, 等. 三峡水库夏季干流、支流(草堂河)水体的二氧化碳分压及扩散通量[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2015, 21(03): 311-318.
- [113] Wenmin, Huang, Yonghong, et al. Spatio-temporal variations of GHG emissions from surface water of Xiangxi River in Three Gorges Reservoir region, China[J]. Ecological Engineering, 2015.
- [114] 赵登忠, 谭德宝, 汪朝辉, 等. 水布垭水库水气界面二氧化碳交换规律研究[J]. 人民长江, 2012, 43(08): 65-70.

- [115] 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(07): 1193-1199.
- [116] 梅航远, 汪福顺, 姚臣谌, 等. 万安水库春季二氧化碳分压的分布规律研究[J]. 环境科学, 2011, 32(01): 58-63.
- [117] 叶丽菲. 新丰江水库二氧化碳分压及其通量[D]. 中山大学, 2014.

攻读硕士学位期间取得的研究成果

一、已发表（包括已接受待发表）的论文，以及已投稿、或已成文打算投稿、或拟成文投稿的论文情况：

序号	作者（全体作者，按顺序排列）	题 目	发表或投稿刊物名称	发表的年份、卷期、页码	相当于学位论文的哪一部分（章、节）	级别
1	王雪竹，刘佳，牛凤霞，肖尚斌，陈敏	基于走航高频监测的水库冬季水体溶解甲烷浓度分布：以湖北西北口水库为例	湖泊科学	拟发表在2021年第5期上	3.1、4.1	EI

致 谢

行文至此，回望研究生三年，时光匆匆，犹如白驹过隙。一路走来，虽然过程艰难困苦，但收获颇多。回想在三峡大学 7 年的学习和生活，心中充满了感激，在此我要向帮助过我的老师和朋友表达诚挚的谢意。

首先，最要感谢的是我的导师肖尚斌教授，本论文的选题及实验的开展都是在肖老师悉心指导下逐步完成，过程中倾注了大量心血。此外，感谢肖老师在科研及学习生活中对我的谆谆教诲，尤其是在学术造诣中肖老师以身作则，从不放过实验过程中任何有价值的细节，专注严谨的态度让我钦佩。肖老师经常说：在现有的条件下，达到能力范围内最好的结果，这句话我牢记在心，对我以后的学习和工作有很大的启发。

其次要感谢陈敏老师、牛凤霞老师以及雷丹老师。无论是小论文还是大论文，陈老师都会在百忙中抽出时间为我们一字一句的修改，并给出有价值的意见。感谢牛凤霞老师平时对我们生活中的无微不至，在大论文框架和行文逻辑给了我诸多指导。感谢雷丹老师在野外实验和室内实验过程中给我们学习专业知识和实践技能的机会，并迅速融入课题组，为我在硕士期间顺利完成野外实验打下基础。

接下来，感谢大师兄刘佳博士，从进课题组就一起去采样，走南闯北，从香溪河到黄柏河，从长江到澜沧江，从下牢溪到神农溪，感谢你三年的帮助和照顾。感谢同门虞之锋、胡芳方、吴兴熠、陈巍。茫茫人海，相识已不易，能志同道合，更是难能可贵。从学习测定营养盐、学习写报告到每一次的学术汇报，我们都从几个稚嫩的学生变成能独当一面的师兄师姐，承蒙你们三年的支持和帮助。感谢郑祥旺、许浩霆、李威、梁爽、马晓阳等师弟师妹对我实验的鼎力相助，忘不掉每一次采样的欢声笑语，忘不掉每天工作室的喜笑颜开。

最后，感谢女友向玲莉近 9 年的陪伴，从大学到硕士，从考研到找工作，感谢你每个阶段的鼓励和包容，感谢你让我在读研过程中承受的压力有地方倾诉，感谢你在我论文修改过程中给我排忧解难、出谋划策，希望能和你携手相伴，共度余生。感谢爸妈对我学业一如既往的支持和生活中无微不至的关怀，感谢你们给了我幸福的家庭环境，感谢姐姐、姐夫求学期间各方面对我的帮助。

王雪竹

2021 年 5 月 20 日