

万安水库春季二氧化碳分压的分布规律研究

梅航远¹, 汪福顺^{1*}, 姚臣谌¹, 王宝利²

(1. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444; 2. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

摘要:为研究河道型水库二氧化碳释放特征, 于 2009 年 5 月利用喷淋-鼓泡式平衡器-非分散红外检测器系统对万安水库二氧化碳分压 $p(\text{CO}_2)$ 进行了走航观测, 并比较了入库水体和出库水体 $p(\text{CO}_2)$ 特征. 结果表明, 水库入库水体章水、梅江、桃江都具有很高的二氧化碳分压, 分别为 211.5、91.7、259.7 Pa; 走航结果表明库区来水 $p(\text{CO}_2)$ 区间为 180 ~ 210 Pa, 库区中段 $p(\text{CO}_2)$ 区间为 140 ~ 180 Pa, 库区坝前 $p(\text{CO}_2)$ 区间为 70 ~ 110 Pa; 水库出水 $p(\text{CO}_2)$ 为 176.2 Pa, 高于坝前表层水体; 万安水库入库水体、库区水体、出库水体都表现为大气 CO_2 的源, 但是水库对河流温室气体释放的减缓作用明显.

关键词:万安水库; 温室气体; 二氧化碳分压; CO_2 扩散通量

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)01-0058-06

Diffusion Flux of Partial Pressure of Dissolved Carbon Dioxide in Wan'an Reservoir in Spring

MEI Hang-yuan¹, WANG Fu-shun¹, YAO Chen-chen¹, WANG Bao-li²

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: In order to understand the emission of greenhouse gases (CO_2) from the river-type reservoir, this study investigated the partial pressure of CO_2 [$p(\text{CO}_2)$], in the surface water, inflow waters, outflow waters of the Wan'an reservoir in China in the May 2009. $p(\text{CO}_2)$ in the inflow water, outflow water were calculated from titration method, and the surface water $p(\text{CO}_2)$ was measured underway using a continuous measurement system (equilibrator-NDIR system). Results showed that the inflow water from the Zhangshui, Meijiang, Taojiang have higher $p(\text{CO}_2)$ than atmosphere level, with the values of 211.5, 91.7, 259.7 Pa respectively. $p(\text{CO}_2)$ in the surface water of the incoming section of Wan'an reservoir was between 180-210 Pa, and in the middle section and central section near the dam, $p(\text{CO}_2)$ in the surface water were about 140-180 Pa and 70-110 Pa. In the outflow waters, $p(\text{CO}_2)$ reached to 176.2 Pa, higher than that in central section. As a result, it can be concluded that the surface water, inflow waters, outflow waters in the Wan'an reservoir are all the source to CO_2 . However there is clear evidence showing that the reservoir indeed has a role in mitigating the CO_2 emission in this case.

Key words: Wan'an reservoir; greenhouse gas; partial pressure of carbon dioxide; CO_2 diffusion flux

近年来温室气体所引发的气候变化已经引起人们极大的关注^[1], 哥本哈根气候峰会的召开更是将温室气体减排提到了事关人类生存发展的高度. 温室气体主要包括二氧化碳 (CO_2)、甲烷 (CH_4) 和一氧化二氮 (N_2O), 其中, 尤以 CO_2 最为重要, 占到了温室气体总量的 80% ~ 85%^[2].

通常认为二氧化碳人为排放主要来源于化石燃料燃烧, 水电长期被认为是可再生的清洁能源得到大力推广^[3,4]. 近年来, 有许多文献报道淡水水库也具有较大的温室气体释放通量, 有些水库单位电力所释放的温室气体甚至大于火电^[5-12]. 据研究报道, 法属圭亚那 (热带地区) Petit Saul 水库, 其运行的第 1 个 20 a 时间里, 估计每年会产生 300 万 t 二氧化碳, 而一个相同规模的燃煤电厂每年只产生 50 万 t 二氧化碳^[13]. 巴西的巴尔比那水电站发电的前

8 a 时间里释放的温室气体更是达同当量火电厂的 16 倍. 这些温室气体主要来源于水库建成后, 被淹没区中的有机质降解产生的 CO_2 、 CH_4 及 N_2O . 但这些研究大多是集中在热带水库、温带泥炭地水库或浅水库区, 对深水水库、峡谷型水库和河道型水库等研究相对较少. 此外, 我国水库众多, 但相关数据严重缺乏, 这对于维护我国在气候框架协议中的权益不利. 基于这种原因, 本研究于 2009 年春季对河道型水库——万安水库进行了观测, 探讨了河道型水库温室气体释放的现状 & 机制.

收稿日期: 2010-01-18; 修订日期: 2010-03-31

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40873066); 上海市青年科技启明星计划项目 (08QA14029); 环境地球化学国家重点实验室开放基金项目; 上海市重点学科 (第三期) 项目 (S30109)

作者简介: 梅航远 (1985 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水体环境.

* 通讯联系人, E-mail: fswang@shu.edu.cn

1 研究地区与方法

1.1 研究区域概况

赣江为江西省内第一大河,纵贯江西南北,是长江八大支流之一,发源于江西、福建两省交界的瑞金市赣源峯,自南向北流经赣州、万安、吉安、樟树等 20 多个县市至南昌市分 4 支注入鄱阳湖,主河长 823 km,流域面积 82 809 km²,约占江西省总面积的 50%。万安水库位于赣江中上游,从赣州市始至大坝所在的万安县,库区所处地貌单元为赣中南中低山与丘陵区,库岸主要由变质岩系和花岗岩体组成,来水主要有梅江、桃江、章水。

1.2 样品的采集

2009 年 5 月于万安水库入库支流章水、梅江、桃江采集表层水,库区坝前采集表层水,并采集大坝下泄水。采样点位见图 1。同时,从万安县坝前到赣州市区,利用水泵抽取库区表层水进行 $p(\text{CO}_2)$ 及相关水质参数的走航观测。

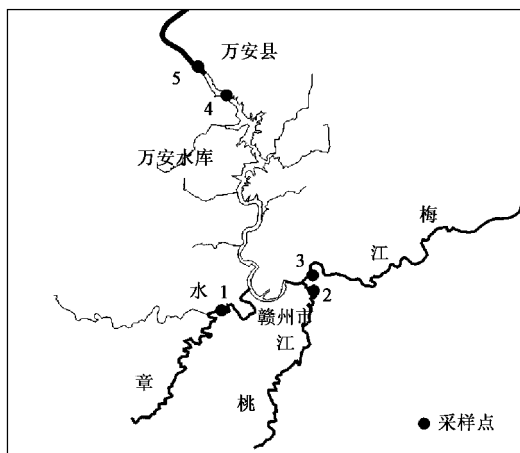


图 1 采样点分布示意

Fig.1 Geographic location of study area and sampling sites

1.3 分析方法

利用 YSI-6600 水质参数仪原位测定了水样的 pH、温度(t)、溶解氧(DO)、叶绿素(Chl-a)等参数。现场滴定水样中的 HCO_3^- 。现场过滤水样,分装于 15 mL 的离心管中。用于测定阳离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 和 Na^+)的水样中加入超纯 HNO_3 ,使水样酸化至 $\text{pH} < 2$;测定阴离子(SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^-)的样品直接封装。阴离子采用 Dionex 公司 ICS-90 型离子色谱仪进行分析,检测限为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。阳离子采用美国 Vista MPX 型电感耦合等离子体-发射光谱(ICP-OES)分析仪进行分析,上述各阳离子的检

测限为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.4 $p(\text{CO}_2)$ 的测定和计算方法

库区 $p(\text{CO}_2)$ 采用走航观测的方法,用水泵抽取库区表层水,利用自制喷淋-鼓泡式平衡器-非分散红外检测器(CA-10)系统测定 $p(\text{CO}_2)$,同时用 YSI 水质参数仪测定 pH、 t 、DO、Chl-a。用 GPS 对走航路线进行定位。平衡器的制作参考了文献[14,15]改进的喷淋-鼓泡式平衡器,其原理主要通过装满玻璃球的垂直玻璃树脂管增加水气接触面积,并在容器顶部设置平衡室,以便快速达到液气平衡并抽气监测。

各支流、坝前采集的表层水和下泄水根据 CO_2 在水溶液中的碳酸平衡原理,由测得的 HCO_3^- 、pH、水温和阴阳离子,计算出水溶液中的 CO_2 分压^[16,17]。

2 结果与分析

2.1 库区表层 $p(\text{CO}_2)$ 的走航监测结果

YSI 水质测定坝前剖面的结果显示剖面上温度、pH 等参数变化并不显著,水体混合程度较高。走航观测结果显示从坝前到库尾,温度变化不大,在 $22.9 \sim 24.5^\circ\text{C}$ 之间,pH、DO、Chl-a 呈递减趋势, $p(\text{CO}_2)$ 呈递增趋势(图 2),特别是在距大坝 19 km 处 $p(\text{CO}_2)$ 急剧上升,主要是因为此处为一个弯道,水流速度变化明显,出现明显的水库-河流分界现象。过了弯道处呈现明显的河流特征。在库首坝前 $p(\text{CO}_2)$ 区间为 $70 \sim 110 \text{ Pa}$,库区中段 $p(\text{CO}_2)$ 区间为 $140 \sim 180 \text{ Pa}$,库尾 $p(\text{CO}_2)$ 区间为 $180 \sim 210 \text{ Pa}$ 。

2.2 支流及出水结果

万安水库的来水主要有章水、梅江、桃江,出水为大坝下泄水。来水及出水温度变化并不明显,最低为章水的 22.71°C ,最高为桃江的 23.7°C (表 1)。水样 pH 平均为 7.31 ± 0.3 ,呈弱碱性。DO 在 $7.19 \sim 8.32 \text{ mg/L}$ 之间,水体水质状况较好。Chl-a 值均处于低水平,章水仅为 $0.82 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,梅江和桃江均低于检测限,下泄水为 $1.43 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这主要是因为赣江流域春季水量较丰富,并且万安水库为河道型水库,水库水体滞留时间较短,并未发生藻类大量繁殖状况。入库水体章水、梅江、桃江 $p(\text{CO}_2)$ 分别为 211.5、91.7、259.7 Pa,均大大高于大气中的 $p(\text{CO}_2)$ (38 Pa),河流水体向空气释放 CO_2 作用明显。下泄水中 $p(\text{CO}_2)$ 的值为 176.2 Pa,也表现为 CO_2 源。

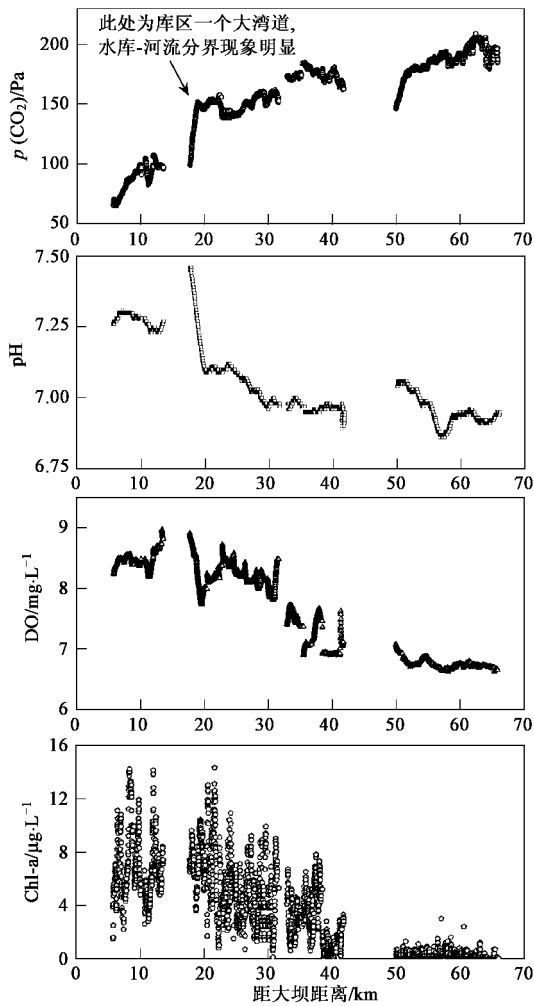


图2 万安水库走航观测结果

Fig. 2 Result of continuous measurement in Wan'an reservoir

表1 入水与出水水质参数

| Table 1 Hydrochemistry parameters of inflow water and outflow water | | | | | | |
|---|----------------|------|-----------|------------------------------|------------------------------------|------------------------------|
| 采样点 | <i>t</i> /℃ | pH | DO /mg | Chl-a /μg·L ⁻¹ | <i>p</i> (CO ₂) /Pa | DIC /mmol·L ⁻¹ |
| 章水 | 22.71 | 7.38 | 8.32 | 0.82 | 211.5 | 0.82 |
| 梅江 | 23.24 | 7.61 | 8.06 | 0 | 91.7 | 0.60 |
| 桃江 | 23.70 | 7.01 | 7.19 | 0 | 259.7 | 0.42 |
| 下泄水 | 23.63 | 7.25 | 7.90 | 1.43 | 176.2 | 0.49 |

3 讨论

3.1 水库表层水体 CO₂ 释放现状分析

决定水气界面 CO₂ 交换通量的因数主要是水气界面 CO₂ 的分压差和气体交换系数. 利用水-气界面 CO₂ 释放理论扩散模型, 具体的估算公式为:

$$F = D(c_{\text{water}} - c_{\text{air}}) / Z$$

式中, D 代表与温度相关的气体扩散系数, Z 代表边界层(水气界面受风速/流速和河水浑浊度影响的

薄膜)厚度, D/Z (即 k 值)代表气体交换系数, 表示单位时间与大气 CO₂ 达平衡的水深 (cm/h), c_{water} 为水体中实测溶解 CO₂ 浓度; c_{air} 为空气中 CO₂ 浓度.

k 值主要受流速、风速、温度等因素影响, 湖泊、水库 k 值的计算法目前引用较多的是 Cole 等^[18]的经验计算公式:

$$k = 2.07 + 0.215U^{1.7}$$

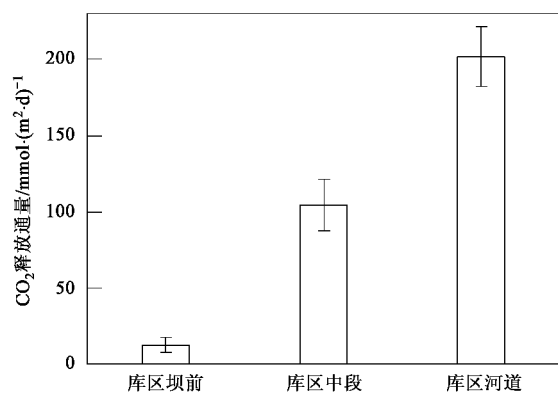
式中 U 是风速. 根据现场实测万安水库的风速约为 0.8 ~ 1.2 m/s, 计算得 k 值为 2.217 ~ 2.36 cm/h (0.532 ~ 0.566 m/d), 与国外的研究结果较为接近, 也处于王仕禄等^[16]对于红枫湖、洪家渡水库的取值(0.5 ~ 0.8 m/d)之间, 是较为合理的.

由于河流是个动态系统, 流速大于湖泊、水库, 而且需要考虑其浑浊度的影响, 以上公式求得的 k 值并不适用. 通过借鉴其它已有的研究, 如 Amazon 河流平均风速为 1 ~ 3 m/s, 浑浊度中等, 其 k 最大值为 13.33 cm/h^[19]; Xijiang 河风速为 0.7 ~ 2.7 m/s, 浑浊度中等, 其 k 值估算区间为 8 ~ 15 cm/h^[20]. 赣江的风速为 0.8 ~ 1.2 m/s, 浑浊度中等, 但水流速度较快, 其 k 值应该与 Amazon 河、Xijiang 河较为接近, 本研究取 k 的上限值为 15 cm/h (3.60 m/d), 下限值取河流 k 值的下限值 8 cm/h (1.92 m/d), 设定估算区间.

根据以上分析和走航结果, 本研究选取适当的 k 值分段计算坝前、库区中段、库区河道的 CO₂ 释放通量. 水库坝前水体水流缓慢, 具有湖泊的特征, 本研究按湖泊水库 k 值的取值范围取中间值 2.289 cm/h (0.549 m/d); 库区中段, 受水库的影响, 水流较上游河流缓慢, 但近似于河流形态, 取河流的下限值 8 cm/h (1.92 m/d); 库区河道, 流速、风速都高于库区中段, 基于对 Amazon 河、Xijiang 河分析比较, 本研究取 12 cm/h (2.88 m/d). 计算得坝前、库区中段、库尾河道的 CO₂ 释放通量分别为 7.8 ~ 17.6、87.4 ~ 121.7、182.5 ~ 221.1 mmol·(m²·d)⁻¹ (图3). 计算结果显示, 水库坝前、库区中段、库尾河道都表现为 CO₂ 的源, 但经过水库过程后, 释放量明显降低.

3.2 $p(\text{CO}_2)$ 与水化学参数相关性分析

通过对 DO、pH、Chl-a 与 $p(\text{CO}_2)$ 进行相关性分析, 可以发现 DO、pH、Chl-a 与 $p(\text{CO}_2)$ 之间均存在显著的负相关关系(图4). 这表明水生生物光合作用和呼吸作用对 $p(\text{CO}_2)$ 具有显著的控制作用. 库区河道、库区中段高 $p(\text{CO}_2)$ 、低 DO、低 Chl-a 说明库区

图3 万安水库各段 CO₂ 释放通量Fig.3 Release flux of CO₂ in different parts in Wan'an reservoir

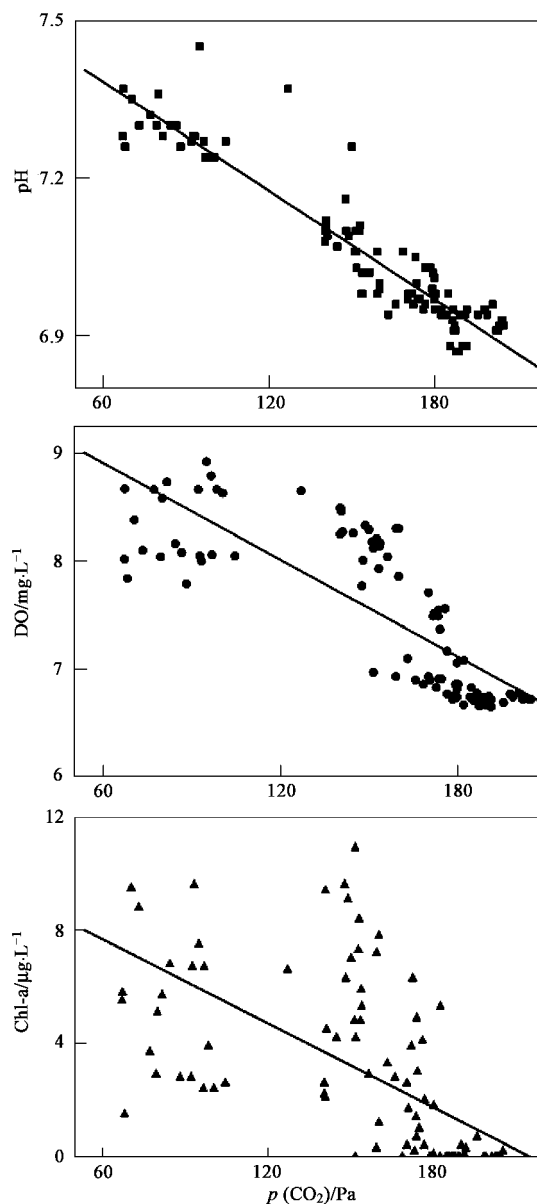
来水主要受呼吸作用的控制,河流异养体系消耗了部分陆源有机碳和 DO 并向空气中释放大量的 CO₂,为明显的碳源。而库区坝前水体,受大坝拦截的影响,水流较缓、营养盐累积,为浮游植物的生长创造了很好的条件,表现出高 Chl-a、高 DO 的形态,有机质降解释放的 CO₂ 也得到了一定程度的吸收。

3.3 出水分析

出库水体 $p(\text{CO}_2)$ 值为 176.2 Pa,明显高于水库坝前的表层水体(约 70 ~ 110 Pa),接近于库区中段和库区河道。这跟大坝泄水来自水库底层相关,从万安水库的地形结构以及淹没区有机质较少的特征来看,下泄水释放的 CO₂ 可能主要源于上游河流输送的陆源有机质和水库自身浮游植物的降解。万安水库由于库区水深较浅、水体混合程度较高,并未出现类似我国西南地区深水水库出水温室气体大量释放的现象,但水库下泄水也是 CO₂ 释放的一个重要通道。

3.4 水库、河流 CO₂ 释放通量比较

对比世界上主要河流、水库的水气界面 CO₂ 交换通量可以看出(表 2),河流为明显的温室气体源,其水气界面 CO₂ 交换通量要大大高于水库。赣江水气界面 CO₂ 交换通量相对于 Amazon 河要低很多,但比加拿大的 St. Lawrence、Ottawa 河高,与 Xijiang 河较为接近。万安水库水气界面 CO₂ 交换通量要大大低于巴西、加拿大的水库,与国内红枫湖、洪家渡水库较为接近,而万安水库为河道型水库,其水库面积相对于巴西的水库要小很多,因此其温室气体释放作用并不明显。

图4 $p(\text{CO}_2)$ 与水化学参数线性关系分析Fig.4 Relationship between surface $p(\text{CO}_2)$ and hydrochemistry parameters

河流由于携带了大量流域内有机质,受呼吸作用的影响为明显的温室气体源。大坝的拦截作用,减缓了河流的流动性,同时为浮游植物的生长创造了条件,对河流水气界面 CO₂ 交换通量的减缓作用较为明显。但是水库建造方式,淹没面积,淹没区自然环境对水库 CO₂ 释放的影响非常明显。深水河道型水库因为其淹没范围小,能够对河流温室气体的释放起到减缓作用。

表 2 世界上主要水库、河流水气界面 CO₂ 交换通量

Table 2 Exchange flux of CO₂ between water and air in main reservoirs and rivers of the world

| 分类 | 名称 | 位置 | 水气界面 CO ₂ 交换通量 /mmol•(m ² •d) ⁻¹ | 文献 |
|----|--------------|-----|---|------|
| 水库 | Petit Saut | 圭亚那 | 101.36 | [7] |
| | Lokkaf | 芬兰 | 24.00 | [21] |
| | Porttipahtaf | 芬兰 | 35.00 | [21] |
| | Dworshak | 美国 | -23.41 | [23] |
| | Shasta | 美国 | 30.82 | [23] |
| | Curua-Una | 巴西 | 65.91 | [9] |
| | Tucuruí | 巴西 | 192.61 | [9] |
| | Samuel | 巴西 | 361.77 | [7] |
| | Laforge-1 | 加拿大 | 52.27 | [7] |
| | 红枫湖 | 中国 | 20.20 | [22] |
| | 洪家渡水库 | 中国 | 6.14 | [17] |
| 河流 | 万安水库 | 中国 | 12.74 | 本研究 |
| | Amazon | 巴西 | 559.30 | [19] |
| | Xijiang | 中国 | 273.55 | [20] |
| | St. Lawrence | 加拿大 | 118.29 | [24] |
| | Ottawa | 加拿大 | 105.43 | [25] |
| | 赣江 | 中国 | 201.86 | 本研究 |

4 结论

(1) 通过对万安水库及其支流的调查,发现天然河流作为陆地生源要素向海洋输送的通道,携带大量的有机质,在搬运过程中受呼吸作用降解有机质的影响,向大气释放了大量的 CO₂,为明显的温室气体“源”。而像万安水库这种由变质岩系和花岗岩体组成的河道型水库,本身库区淹没的有机质含量并不高,并且大坝的拦截作用降低了水流速度,使水生生态系统由“河流型”异养体系向以浮游生物为主的“湖沼型”自养体系演化,减缓了河流温室气体的释放。

(2) 通过对 DO、pH、Chl-a 与 p(CO₂) 的相关趋势分析,发现水体表层 p(CO₂) 与 DO、pH、Chl-a 均存在显著的负相关关系。水体 p(CO₂) 的大小受呼吸作用和光合作用的控制现象明显。

(3) 万安水库下泄水虽然未出现 CO₂ 集中释放的现象,但释放量大大高于坝前表层水体,为水库温室气体释放的重要通道。

致谢:本研究所用平衡器得到厦门大学翟惟东博士的技术支持,在此表示感谢!

参考文献:

[1] Tett S F B, Stott P A, Allen M R, et al. Causes of twentieth century temperature change near the earth's surface [J]. Nature, 1999, **399**: 569-572.

[2] Allan R, Forstner U, Salomons W. Greenhouse gas emissions—fluxes and process: Hydroelectric Reservoirs and Natural Environments [R]. New York: Springer, 2005. 21-34.

[3] Chamberland A, Levesque S. Hydroelectricity, an option to reduce greenhouse gas emissions from thermal power plants [J].

Energy Conversion and Management, 1996, **37** (6/8): 885-890.

[4] Victor D G. Global warming: Strategies for cutting carbon [J]. Nature, 1998, **395**: 837-838.

[5] Kelly C A, Rudd J W M, Bodaly R A, et al. Increases in fluxes of greenhouse gases and methyl mercury following flooding of an experimental reservoir [J]. Environmental Science and Technology, 1997, **31**: 1334-1344.

[6] Duchemin E, Lucotte M. Production of the greenhouse gases CH₄ and CO₂ by hydroelectric reservoirs of the boreal region [J]. Global Biogeochemical Cycles, 1995, **9**: 529-540.

[7] St Louis V L, Kelly C A, Duchemin E, et al. Reservoir surfaces as sources of greenhouse gases to the atmosphere: a global estimate [J]. BioScience, 2000, **50**: 766-775.

[8] Fearnside P M. Greenhouse gas emissions from a hydroelectric reservoir (Brazil's Tucuruí Dam) and the energy policy implications [J]. Water Air and Soil Pollution, 2002, **133** (1-4): 69-96.

[9] 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**: 481-488.

[10] Huttunen J T, Vaisanen T S, Hellsten S K, et al. Fluxes of CH₄, CO₂, and N₂O in hydroelectric reservoirs Lokka and Porttipahta in the northern boreal zone in Finland [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2002, **16**: 1-17.

[11] Duchemin E, Lucotte M, St Louis V, et al. Hydroelectric reservoirs as an anthropogenic source of greenhouse gases [J]. World Resource Review, 2003, **14**: 334-353.

[12] Xing Y P, Xie P, Yang H, et al. Methane and carbon dioxide fluxes from a shallow hypereutrophic subtropical lake in China [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**: 5532-5540.

[13] Guérin F, Abril G, De Junet A, et al. Anaerobic decomposition of tropical soils and plant material: Implication for the CO₂ and CH₄ budget of the Petit Saut Reservoir [J]. Applied

- Geochemistry, 2008, **23**: 2272–2283.
- [14] Frankignoulle M, Borges A, Biondo R. A new design of equilibrator to monitor carbon dioxide in highly dynamic and turbid environments [J]. *Water Research*, 2001, **35**(5): 1344–1347.
- [15] Abril G, Richard S. *In situ* measurements of dissolved gases (CO_2 and CH_4) in a wide range of concentrations in a tropical reservoir using an equilibrator [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **354**: 246–251.
- [16] 王仕禄, 万国江, 刘丛强, 等. 云贵高原湖泊 CO_2 的地球化学变化及其与大气 CO_2 的源汇效应 [J]. *第四纪研究*, 2003, **23**(5): 581.
- [17] 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.
- [18] 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**: 647–656.
- [19] 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**: 617–620.
- [20] Yao G, Gao Q, Wang Z *et al.* Dynamics of CO_2 partial pressure and CO_2 outgassing in the lower reaches of the Xijiang River, a subtropical monsoon river in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, **376**(1/3): 255–266.
- [21] 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.
- [22] 刘丛强. 生物地球化学过程与地表物质循环——西南喀斯特流域侵蚀与生源要素循环 [M]. 北京: 科学出版社, 2007. 486–528.
- [23] Soumis N, Duchemin É, Canuel R, *et al.* Greenhouse gas emissions from reservoirs of the western United States [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2004, **18**: GB3022, doi: 10. 1029/2003GB002197.
- [24] Hélie J F, Hillaire-Marcel C, Rondeau B. Seasonal changes in the sources and fluxes of dissolved inorganic carbon through the St. Lawrence River—isotopic and chemical constraint [J]. *Chemical Geology*, 2002, **186**: 117–138.
- [25] Telmer K, Veizer J. Carbon fluxes, $p(\text{CO}_2)$ and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: carbon isotope perspectives [J]. *Chemical Geology*, 1999, **159**: 61–86.