

三岔河 p_{CO_2} 特征及水-气界面通量分析

钱娟婷¹, 吴起鑫^{1*}, 安艳玲¹, 侯祚亮¹, 韩贵琳², 涂成龙³ (1. 贵州大学喀斯特环境与地质灾害防治重点实验室, 贵州 贵阳 550003; 2. 中国地质大学(北京), 科学研究院, 北京 100083; 3. 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, 贵州 贵阳 550002)

摘要: 为了解喀斯特中小型河流 p_{CO_2} 的分布及其影响因素, 于 2014 年 2 月和 8 月调查了三岔河的温度、EC、DO、pH 值和溶解无机碳(DIC), 并计算水体 CO_2 分压 (p_{CO_2})。结果表明: EC、pH、TDS 和 DIC 均表现为枯水期 > 丰水期, 水体 p_{CO_2} 在 300~10000 μatm 之间, 年平均值为 3100 μatm , 枯水期 < 丰水期。过饱和 CO_2 与表观耗氧量的相关关系分析发现, 枯水期 p_{CO_2} 与 HCO_3^- 含量呈正相关, 表明枯水期主要受碳酸盐岩溶解控制的碳酸体系的影响; 而丰水期河流水体高 p_{CO_2} 则主要受有机好氧呼吸作用和高浓度土壤 CO_2 进入到水体的影响。三岔河水-气界面 CO_2 交换速率为 10.8~20.3 $\text{MgC}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$, CO_2 释放通量约为 0.9~1.7 $\times 10^9 \text{ molC/a}$ 。对比分析发现, 喀斯特中小型河流三岔河 CO_2 释放速率高于亚马逊河、长江、西江等大型河流, 却低于喀斯特地区以及北欧等小型溪流, 可见不同级别河流具有不同的 CO_2 释放通量, 长期以来可能低估了中小型河流对区域 CO_2 循环的贡献。

关键词: 三岔河; 二氧化碳分压 (p_{CO_2}); 水-气界面 CO_2 通量

中图分类号: X131.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2017)06-2263-07

Partial pressure of CO_2 and CO_2 outgassing fluxes of Sancha River. QIAN Juan-ting¹, WU Qi-xin^{1*}, AN Yan-ling¹, HOU Yi-liang¹, HAN Gui-lin², TU Cheng-long³ (1. Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard Prevention, Guizhou University, Guiyang 550003, China; 2. School of Scientific Research, China University Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang 550002, China). *China Environmental Science*, 2017, 37(6): 2263~2269

Abstract: In order to understand the distributions and influences of p_{CO_2} in medium and small karstic rivers, the Sancha River was investigated in February and August 2014. The temperature, EC, DO, pH and dissolved inorganic carbon (DIC) of the river were measured and the partial pressure of CO_2 (p_{CO_2}) was calculated. The results showed that EC, pH, TDS and DIC in dry season were higher than that in wet season. The p_{CO_2} in the surface water ranged between 300 and 10000 μatm , with an average value of 3100 μatm . The p_{CO_2} values in the wet season were higher than that in dry season. The analyses of supersaturated CO_2 and apparent oxygen utilization demonstrated that p_{CO_2} was controlled by the carbonate system in the dry season. The in-situ aerobic respiration was one of the significant influencing factors in the wet season, and the supersaturated CO_2 may attribute to the flushing of carbon dioxide from soils. The CO_2 emission flux from Sancha River to atmosphere was estimated about 0.9~1.7 $\times 10^9 \text{ molC/a}$ and 10.8~20.3 $\text{MgC}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$. The water-to-air CO_2 outgassing flux from Sancha River was higher than that from large rivers (i.e. Amazon River, Yangtze River) and lower than that from streams (i.e. Houzhai River, Gädtdjärn River). The results indicated that the CO_2 emission fluxes from surface water systems are influenced by the scale of rivers, and the contribution to the regional carbon cycling brought by the medium and small river may be underestimated for a long time.

Key words: Sancha River; partial pressure of CO_2 (p_{CO_2}); CO_2 outgassing fluxes

大气中 CO_2 自工业革命以来浓度从 280 μatm ^[1] 增加至 2016 年 7 月的 404.39 μatm ^[2], 每年仍以 2 μatm 的速度持续增加。河流是连接陆地和海洋生态系统两大碳库的重要环节, 在向海洋输送碳(0.9 PgC/a)的同时也会向大气释放碳

1.8 PgC/a , 与陆地生态系统净吸收 2.6 PgC/a 相

收稿日期: 2016-11-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42603123); 中国博士后科学基金资助项目(2014M562388); 水利部公益性项目(201401050)

* 责任作者, 副教授, wuqixin@mail.gyig.ac.cn

当^[3].因此,正确评价河流水-气界面 CO_2 通量,对系统的理解碳的生物地球化学循环和握碳收支状况及全球气候变迁有着重大意义.

水体 CO_2 分压(p_{CO_2})是控制水体表面向大气释放 CO_2 的最重要的因素之一,而河流 p_{CO_2} 主要受其内部碳酸盐体系及外部生物地球化学过程的影响^[4-5].由于河流物理、化学、生物等过程相关环境因子的不同,如 pH 值、温度、降雨量、营养元素含量、基岩/土壤类型、河流内部新陈代谢、水力条件、土壤-水体联通性以及人类活动等^[6],都有可能致使其 p_{CO_2} 控制机制的不同.在已有的河流水体 p_{CO_2} 影响因素的报道中,亚马逊河流域实际观测水体 p_{CO_2} 平均值 $4360\mu\text{atm}$,河流侵蚀带来有机碳的呼吸作用是其高 p_{CO_2} 的主要因素^[7];加拿大渥太华河干流水体的 p_{CO_2} 平均值 $1200\mu\text{atm}$ ^[8],土壤呼吸及矿物风化作用释放的游离 CO_2 是导致水体高 p_{CO_2} 的主要控制因子;我国秋季黄河平水期现场实测 p_{CO_2} 平均值为 $1100\mu\text{atm}$,流域内强烈的机械侵蚀和化学风化作用形成的碳酸盐体系影响水体 p_{CO_2} ^[5];对福建九龙江枯水期和丰水期调查中发现, p_{CO_2} 分布差异很大,平均值为 $3500\mu\text{atm}$,由水体有机物好氧呼吸作用和沉积物过程共同驱动^[9];西江河流枯水期 p_{CO_2} 受光合作用和呼吸/分解有机质作用的交替变化影响,丰水期 p_{CO_2} 主要受到土壤呼吸作用的影响,但洪水的稀释作用也使得 p_{CO_2} 值降低^[10].

综上所述,不同的河流控制水体 p_{CO_2} 分压的因素是复杂多样的,对不同背景的河流进行系统研究,对于更为精确的评估河流碳释放是非常必要的.但目前我国河流 p_{CO_2} 的研究大部分集中在少数大型河流主河道、河口以及大型水库,而对于低级别河流研究还很匮乏.三岔河流域是乌江的正源,喀斯特地貌广泛,为亚热带季风性湿润气候,流域内矿产资源丰富,中上游分布有许多大中小型煤矿、煤炭洗选、火力发电厂及炼焦企业.对三岔河 p_{CO_2} 特征及水-气界面通量分析,探讨喀斯特小流域的碳排放机制和驱动因素,为我国西南喀斯特地区碳循环模和碳收支平衡提供科学依据.

1 采样与分析

研究区域和采样点如图 1 所示,本次采样于 2014 年 2 月和 8 月进行相同点位采样,主要采集三岔河流域干流及其主要支流的河水样品,其中 2 月处于三岔河的枯水期,而 8 月份采样时间对应于三岔河的丰水期,丰水期降雨量约占全年降水量的 71%~88%,全年的径流量主要发生在 6~10 月^[11],丰水期、枯水期各采样点 25 个,干流 18 个,1~8 号为上游干流采样点,9~11 号中游干流采样点,12~18 号下游干流采样点,支流 7 个,19 号为上游支流采样点,20~23 号为中游支流采样点,24~25 为下游支流采样点.

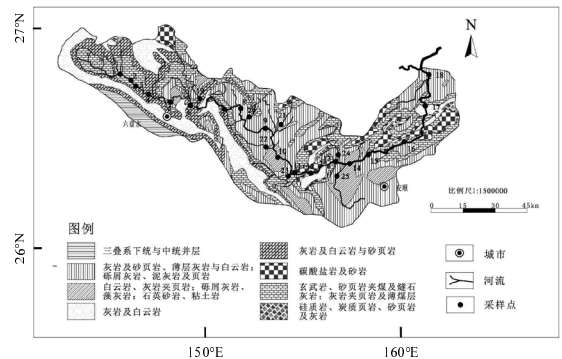


图 1 三岔河流域采样点示意

Fig.1 Sampling distribution diagram in Sancha River

采用 WTW 便携式多参数测试仪对河流水的水温(T)、pH 值、溶解氧(DO)、电导率(EC)等值现场测定, HCO_3^- 浓度用事先标定为 0.01mol/L 浓度的 HCl 滴定.采集的水样用 $0.45\mu\text{m}$ 的 Millipore 滤膜现场过滤,过滤后的样品分装在高密度聚乙烯瓶中,其中用于测定阳离子的样品加入超纯盐酸酸化至 $\text{pH}<2$.阳离子和阴离子用离子色谱仪(DIONEX, ICS-1100, IonPac AG-19 阴离子柱, IonPac CS-12A 阳离子柱)分别分析测定,测试精度为 $\pm 5\%$.

由 pH 值、 HCO_3^- 、温度、 CO_2 平衡常数(K_{a1} 、 K_{a2})和 Henry 定律常数(K_H)计算 DIC、 CO_3^{2-} 、 p_{CO_2} (式 1,2,和 3), K_{a1} 、 K_{a2} 、 K_H 均可由温度计算得出^[12].水体 pH 值在 7.08~8.59 之间,平均值 7.81,

在碳酸平衡体系下,水体溶解无机碳以 HCO_3^- 为主^[13-16].

$$[\text{CO}_2] = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/K_{a1} \quad (1)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_{a2}[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}^+] \quad (2)$$

$$p_{\text{CO}_2} = [\text{CO}_2]/K_H = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/K_H K_{a1} \quad (3)$$

过饱和 CO_2 (用 ΔCO_2 表示)是水中释放到大气中去的那部分 CO_2 ^[9,17-18],mmol/L,表观耗氧量 (ΔO_2)是实测氧浓度对于氧溶解度的偏离量.

$$\Delta\text{CO}_2 = [\text{CO}_2] - K_H \times p_{\text{CO}_2}(\text{大气中}) \quad (4)$$

$$\Delta\text{O}_2 = [\text{O}_2]_{\text{eq}} - [\text{O}_2] \quad (5)$$

式中:[CO_2]表示计算出的现场水体游离 CO_2 浓度,mmol/L; p_{CO_2} (大气中)是大气中的 CO_2 分压,取值 $397.7\mu\text{atm}$ (2014 年大气 CO_2 分压)^[2]; $[\text{O}_2]_{\text{eq}}$ 为现场水文气压条件下水体饱和溶解氧^[19],mmol/L; $[\text{O}_2]$ 为现场观测溶解氧,mmol/L.

2 结果与讨论

2.1 pH 值、EC、TDS 及 DIC

三岔河 EC、TDS 和 DIC 浓度值均表现为枯水期>丰水期(表 1),水体 TDS 与 EC 呈显著正相关性(枯水期: $y=1.3974x-2.634, r=0.9902$;丰期: $y=0.9774x+136.4, r=0.7750$),电导率越高,溶解性盐

分越高,TDS 越高.枯水期三岔河干流 TDS 与 DIC 浓度呈正相关($y=0.0018x+1.6888, r=0.43$),表明枯水期河流水体主要来源于喀斯特地下的裂隙流,带来大量的溶解碳酸岩盐,使得水体的 EC、TDS 和 DIC 浓度较大;而丰水期由于高强度降水过程所表现出的稀释作用,地表和地下管道快速流的比例增大,稀释了裂隙岩溶水,使得丰水期河流水体 TDS 和 DIC 的浓度稍小于枯水期;但在丰水期 TDS、DIC 浓度均与温度呈正相关 (TDS 与温度: $y=0.0509x+4.141, r=0.4486$;DIC 与温度: $y=25.026x+70.611, r=0.7248$),表明丰水期高温多雨,径流量增大,加速了流域碳酸盐岩溶解作用,溶解更多的可溶岩,相对弱化了丰水期降雨径流的稀释效应^[20],因此河流 TDS 和 DIC 的浓度并没有表现出特别显著的枯、丰水期差异.三岔河流域矿产资源丰富,其中煤炭资源储量最大,是贵州省重要的煤炭基地;同时,该地区火力发电规模也相对较大,是西电东送的组成部分,属于我国典型的酸雨区^[21],丰水期干流水体 SO_4^{2-} 与 pH 值呈正相关($y=0.4143x-2.1887, r=0.3474$),可见酸雨输入、硫化物的氧化及有机硫氧化过程的酸性物质输入,使得丰水期 pH 值降低.

表 1 三岔河流域河水样品 pH 值、EC、TDS、DIC 一览表

Table 1 The pH, EC and TDS of the river water samples from Sancha River

项目	枯水期			丰水期		
	最小值	最大值	平均值	最小值	最大值	平均值
pH 值	8.02	8.59	8.21	7.08	7.88	7.40
EC($\mu\text{S}/\text{cm}$)	337	840	527	352	569	447
TDS(mg/L)	248	379	379	267	428	318
DIC(mmol/L)	1.69	2.89	2.30	1.08	3.00	2.03

2.2 p_{CO_2}

三岔河枯水期干流 p_{CO_2} 为 $300\sim 1500\mu\text{atm}$,平均值为 $870\mu\text{atm}$,支流为 $600\sim 920\mu\text{atm}$,平均值为 $770\mu\text{atm}$;丰水期干流 p_{CO_2} 为 $1700\sim 10000\mu\text{atm}$,平均值为 $5700\mu\text{atm}$,支流为 $1800\sim 6000\mu\text{atm}$,平均值为 $4300\mu\text{atm}$; p_{CO_2} 表现为枯水期<丰水期,支流<干流,枯水期和丰水期 p_{CO_2} 差异较大,平均值的差别达到一个数量级;三岔河枯水期上、中、下游 p_{CO_2} 平均值分别为 $800、920、820\mu\text{atm}$,变化不大;

其中,采样点 2、3 及 12 号的 p_{CO_2} 值分别为 $360、300$ 和 $380\mu\text{atm}$,低于空气 p_{CO_2} ;三岔河丰水期上、中、下游 p_{CO_2} 平均值分别为 $6700、4300、4500\mu\text{atm}$,上游明显高于中、下游(图 2).

三岔河丰水期 p_{CO_2} 均高于空气 p_{CO_2} ($>400\mu\text{atm}$),处于过饱和状态.从全年来看,三岔河流域全年平均值为 $3100\mu\text{atm}$,略低于乌江上游红枫湖流域 p_{CO_2} 值 $3443\mu\text{atm}$ ^[22],高于全球河流的平均值 $2900\mu\text{atm}$ ^[23].

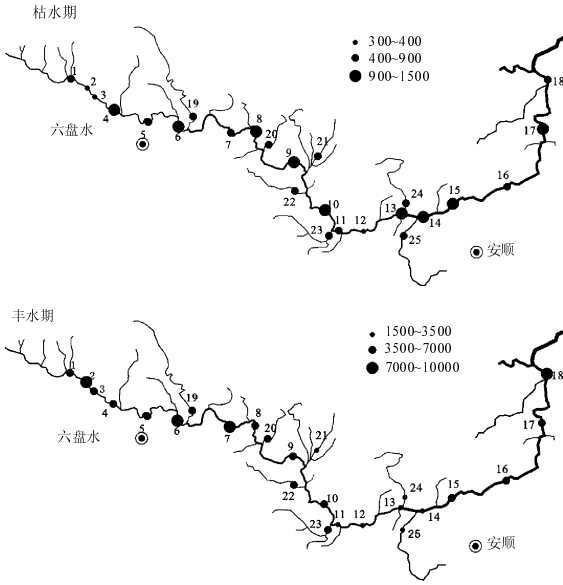
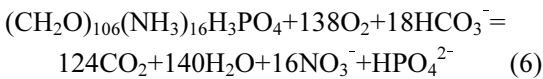


图2 三岔河枯水期和丰水期 p_{CO_2} 分布

Fig.2 p_{CO_2} distribution in the Sancha River in the dry season and in the flood season

2.3 三岔河 p_{CO_2} 的形成机制

世界上大多河流、湖泊以及河口普遍认为 CO_2 过饱和,是大气 CO_2 的源^[6,24-29].生物好氧呼吸作用是水体 CO_2 重要来源,当水体中生物好氧呼吸受到抑制时,水体的溶解氧饱和度增加,好氧呼吸作用产生的 CO_2 相应减少.水体中过饱和 $CO_2(\Delta CO_2)$ 与表观耗氧量 (ΔO_2) 的比值 ($\Delta CO_2:\Delta O_2$) 可以定量表征好氧呼吸的作用程度.假设可以参照海水中的 Redfield 关系来表达淡水水体的好氧呼吸作用^[9],当河流水体中富含 HCO_3^- 时,即有机物在好氧条件下充分矿化,各元素之间的化学计量关系如下式所示,按照经典 Redfield 比值进行计算:



产生的 CO_2 与 DO 消耗之间的摩尔比即 $\Delta CO_2:\Delta O_2$ 的比值为 $124:138 \approx 0.90$,可作为多数水生环境生物好氧呼吸作用的一个标度^[18].另一方面研究显示海洋呼吸熵,即 CO_2 释放/ O_2 消耗值落在在 $0.62\sim 0.79$ 范围内^[30-31].因此,把 $0.62\sim 0.90$ 作为好氧呼吸/矿化导致的 $\Delta CO_2:\Delta O_2$ 比值范围^[18].根据计算结果显示(图 3),三岔河流域 $\Delta CO_2:$

ΔO_2 只有 3 个点落在生源有机物好氧分解的控制范围,分别是枯水期干流第 2、8 以及 15 号点.将枯水期丰水期干流点的数据分别进行汇总,三岔河枯水期的 $\Delta CO_2:\Delta O_2$ 比值 0.448,低于生物好氧呼吸作用控制水体 p_{CO_2} 的理论下限 0.62,说明生物好氧呼吸作用对三岔河 p_{CO_2} 的影响较弱;丰水期三岔河 $\Delta CO_2:\Delta O_2$ 比值为 1.4197,表明丰水期高 p_{CO_2} 并不完全是好氧呼吸作用主导的,扣除好氧呼过程产生的 CO_2 ,仍然有一部分其他来源的 ΔCO_2 .

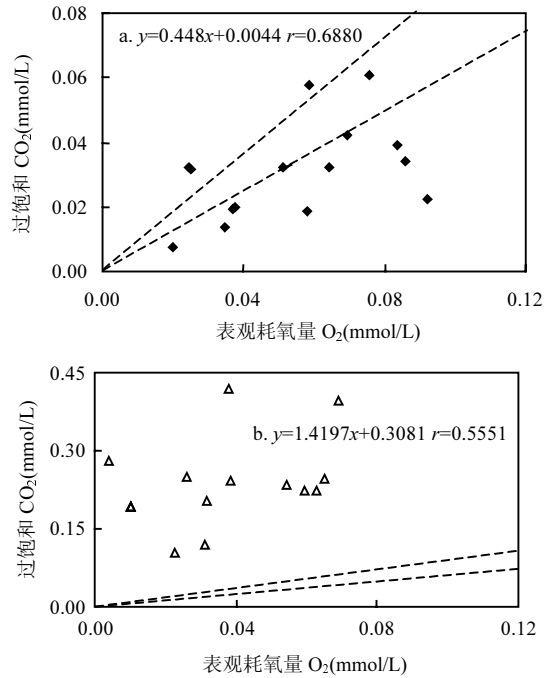
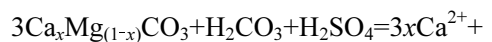


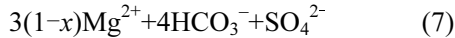
图3 三岔河枯水期(a)和丰水期(b)水体过饱和 CO_2 与表观耗氧量之间的关系

Fig.3 Supersaturated $CO_2(\Delta CO_2)$ versus apparent oxygen utilization (ΔO_2) in the Sancha River in the dry season (a) and in the flood season (b)

两条虚线分别表示有机物耗氧呼吸作用的碳氧比值理论下限和上限

三岔河是典型的喀斯特流域,流域内的风化主要受到碳酸盐岩的控制,其次为硅酸盐岩,蒸发岩盐的影响可以忽略不计,硫酸也参与到岩石风化过程中^[32].三岔河流域化学风化反应可表达为:





三岔河枯水期干流 $p\text{CO}_2$ 与 DIC 呈显著正相关(图 4), $y=782.91x-966.07$, $r=0.6120$, 表明三岔河流域枯水期水体 DIC 通过上述反应平衡影响 $p\text{CO}_2$ 的高低, 水体 $p\text{CO}_2$ 受水体碳酸盐系统的控制. 碳酸盐矿物化学风化过程中, 消耗 H^+ 使得 pH 值升高.

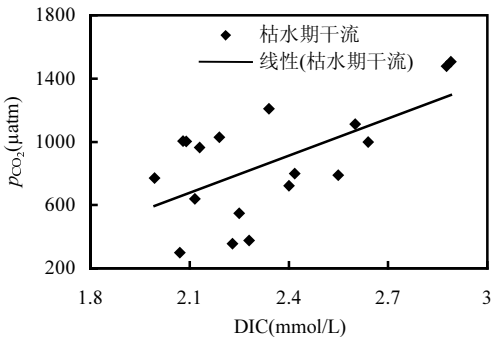


图 4 三岔河枯水期 $p\text{CO}_2$ 与 DIC 关系

Fig.4 $p\text{CO}_2$ versus DIC in the Sancha River Basin in the dry season

在三岔河流域的丰水期, 干流 $p\text{CO}_2$ 与 DIC 无明显的相关性, 流域内碳酸盐岩风化作用对 CO_2 体系的控制作用相对不明显. 根据过饱和 CO_2 与表观耗氧量的耦合分析表明, 扣除水体有机物好氧呼吸作用产生的 CO_2 , 还包含其他过程释放的游离 CO_2 . 在土壤中, 由于植物根部的呼吸作用、土壤有机质的微生物分解作用, 腐殖质和植物根系分解分泌的有机酸将会导致 pH 值降低, 致使土壤的大气 CO_2 分压较高^[33]. 研究表明, 岩溶地区土壤 CO_2 浓度是大气的几十倍甚至是几百倍^[34]. 流域内丰水期高温多雨, 河水主要靠降雨补给, 而降雨过程中雨水-地表水-地下水转换迅速, 雨水渗入土壤, 滞留时间较长, 高浓度的土壤 CO_2 可溶解于水中进入河流体系^[35], 成为大气 CO_2 的源.

2.4 水-气界面 CO_2 交换通量

水气界面 CO_2 交换通量主要受几个因素的影响:(1)水气界面 CO_2 的分压差;(2)气体交换系数, 主要受流速、风速、温度等因素影响. 利用水-气界面 CO_2 释放理论扩散模型, 具体的估算公式为:

$$F=k \times (C_{\text{water}} - C_{\text{air}}) \quad (8)$$

式中: F 为水气界面扩散通量, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, $F > 0$ 表示水体向大气中释放 CO_2 , $F < 0$ 表示水体吸收大气 CO_2 ; C_{water} 为水体中溶解 CO_2 浓度, μatm ; C_{air} 为空气中 CO_2 浓度, μatm ; k 为气体交换系数, 表示单位时间与大气 CO_2 达平衡的水深, cm/h .

三岔河是长江支流乌江的正源, 乌江流域洪家渡、红枫湖 k 取值 $0.5 \sim 0.8 \text{m}/\text{d}$ 之间^[36-37]. 由于河流是个动态系统, 流速大于湖泊、水库, 而且需要考虑浑浊度的影响, 洪家渡、红枫湖 k 值并不适用. 三岔河途经区域盘县、毕节及安顺等地区累计年平均风速(中国气象科学数据共享服务网)值 $0.9 \sim 2.4 \text{m}/\text{s}$. 借鉴其他已有研究, 如 Amazon 流域平均风速 $1 \sim 3 \text{m}/\text{s}$, 干流 k 取值 $1.4 \sim 3.2 \text{m}/\text{d}$ ^[6]; 西江流域风速为 $0.7 \sim 2.7 \text{m}/\text{s}$, 其 k 取值 $1.92 \sim 3.6 \text{m}/\text{d}$ ^[10]; 三岔河的风速为 $0.9 \sim 2.4 \text{m}/\text{s}$, 水流速度较快, 浑浊度中等, 与 Amazon 及西江相似, 其 k 值应该与 Amazon 河流、西江河流较为接近, 本研究取 k 的估算区间 $1.92 \sim 3.60 \text{m}/\text{d}$.

三岔河干流年平均 $p\text{CO}_2$ 为 $3300 \mu\text{atm}$, 根据公式(8)估算三岔河水-气界面 CO_2 交换通量为 $90.8 \sim 170.3 \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, 即 $10.9 \sim 20.4 \text{MgC}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$. 三岔河流域水域面积约为 976.8hm^2 , 估算得到三岔河释放通量约为 $0.9 \sim 1.7 \times 10^9 \text{molC}/\text{a}$. Raymond^[3]、Aufdenkampe 等^[23]研究表明, 不同级别河流 CO_2 释放受不同因素的影响, 其 CO_2 释放速率也有明显的差别. 我国大型河流长江、黄河、珠江研究显示, 其 CO_2 交换速率分别为 $1.9 \sim 4.1 \text{MgC}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ 、 $0.87 \text{MgC}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ 和 $8.3 \sim 15.6 \text{MgC}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ ^[8,10,39], 亚马逊河^[6]、育空河^[40]等世界大河释放速率也均小于 $10 \text{MgC}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$, 这些大型河流的交换速率明显小于三岔河. 而在一些小溪流的监测, 则发现了明显更高交换速率. 如, 在喀斯特溪流后寨河地表水观测点的连续监测显示, CO_2 交换速率达到 $147.6 \text{MgC}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ ^[43], 北欧小流域 VindelIn 为 $14.6 \sim 64.11 \text{MgC}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ ^[42], Gäddtjärn 上游小流域的交换速率为 $17.9 \sim 238.3 \text{MgC}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ ^[44]. 对比不同地区河流可知(表 2), 不同级别河流具有明显不同的 CO_2 释放速率, CO_2 交换速率表现为溪流 $>$ 中小型河流 $>$ 大型河流. 由于不同级别河流的

水力条件、生态环境不同,其 CO_2 释放速率的控制因素可能是截然不同的.而在全球范围内,其他相关研究结果也表明中小型河流可能比大型河流具有更强的释放潜力^[3,23,26].可见,中小型河流作为快速的碳交换系统,在区域碳平衡模型中可能具有不可忽视的地位.

表 2 世界上主要河流 p_{CO_2} 和水-气界面 CO_2 交换通量
Table 2 The p_{CO_2} and CO_2 outgassing flux in rivers around the world

河流级别	名称	河流长度 (km)	p_{CO_2} 平均值(μatm)	CO_2 释放通量 (molC/a)	CO_2 交换速率 [$\text{MgC}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$]	文献
大型河流	全球大型河流	-	2700	$0.16\sim 1.9\times 10^{13}$	2.6~16	[23]
	Amazon	4360	4350	1.77×10^{13}	8.3 ± 2.4	[6]
	Ottawa	1271	1200	1.3×10^{10}	1.70	[7]
	黄河	5464	1100	每季 1.45×10^{10}	0.87	[8]
	西江	2214	2600	$1.29\sim 2.41\times 10^{10}$	8.3~15.6	[10]
	长江	6280	1000	$2.5\sim 5.5\times 10^{10}$	1.9~4.1	[39]
	Yukon	3185	>1500	6.4×10^{11}	7.5	[40]
中小型河流	全球中小型河流	-	3000	$0.17\sim 1.3\times 10^{13}$	5.6~27.2	[23]
	三岔河干流	325.6	3300	$0.9\sim 1.7\times 10^9$	10.8~20.3	本研究
	Ontario	311	4600	-	6.4~24.4	[41]
	VindelIn	197	2700	-	14.6~64.11	[42]
	后寨河	18.23	3160	1×10^7	147.6	[43]
	Gäddtjärn 上游	5.79	2300	$0.37\sim 4.9\times 10^6$	17.9~238.3	[44]

3 结论

3.1 三岔河流域 p_{CO_2} 具有明显的洪枯特征,枯水期显著小于丰水期 p_{CO_2} , 河流控制机制的不同导致河流 p_{CO_2} 差异较大,其中枯水期 p_{CO_2} 受水体碳酸盐岩系统控制;而过饱和 CO_2 与表观耗氧量相关关系分析表明,丰水期水体高 p_{CO_2} 受有机物好养呼吸作用和土壤 CO_2 影响.

3.2 三岔河流域水-气界面 CO_2 交换速率为 $10.8\sim 20.3\text{MgC}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$, CO_2 年释放通量约为 $0.9\sim 1.7\times 10^9\text{molC/a}$, 是大气 CO_2 的源.通过对比分析可知可知,中小型河流对区域尺度的碳循环可能被低估了,因此加强不同尺度河流碳释放研究是非常有必要的.

参考文献:

- [1] Indermühle A, Stocker T F, Joos F, et al. Holocene carbon-cycle dynamics based on CO_2 trapped in ice at Taylor Dome, Antarctica [J]. Revista De La Facultad De Medicina Universidad Nacional De Colombia, 1955,23(8):438-470.
- [2] US NOAA/ESRL. Trends in atmospheric carbon dioxide [EB/OL]. <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>.
- [3] Raymond P A, Hartmann J, Lauerwald R, et al. Global carbon dioxide emissions from inland waters [J]. Nature, 2013,503(7476): 355-359.
- [4] Field C B, Raupach M R, Field C B, et al. The Global Carbon Cycle: Integrating Humans, Climate, and the Natural World [J]. Global Carbon Cycle Integrating Humans Climate & the Natural World, 2004,62(6):2389-2390.
- [5] 张龙军,徐雪梅,温志超. 秋季黄河 p_{CO_2} 控制因素及水-气界面通量 [J]. 水科学进展, 2009,20(2):227-235.
- [6] 丁 虎,刘丛强,郎赞超,等. 河流水-气界面碳交换研究进展及趋势 [J]. 上海大学学报:自然科学版, 2015,21(3):275-285.
- [7] Richey J E, Melack J M, Aufdenkampe A K, et al. Outgassing from Amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric CO_2 [J]. Nature, 2002,416(6881):617-20.
- [8] Telmer K, Veizer J. Carbon fluxes, p_{CO_2} and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: carbon isotope perspectives [J]. Chemical Geology, 1999,159(1-4):61-86.
- [9] 祁 第,翟惟东,陈能汪,等. 九龙江的碳酸盐体系、 CO_2 分压及其调控 [J]. 地球与环境, 2014,42(3):286-296.
- [10] Yao G Y, 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.
- [11] 张艳梅,陈海涛,黄太林,等. 近 50 年六盘水市雨季降水特征分析 [J]. 安徽农业科学, 2011,39(15):9072-9072.
- [12] Marcus W, Shi B I, Ouml, et al. Temporal and spatial variability of dissolved inorganic carbon in a boreal stream network: Concentrations

- and downstream fluxes [J]. *Journal of Geophysical Research Biogeosciences*, 2010,115(G02014):384–397.
- [13] Das A, Krishnaswami S, Bhattacharya S K. Carbon isotope ratio of dissolved inorganic carbon (DIC) in rivers draining the Deccan Traps, India: Sources of DIC and their magnitudes [J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 2005,236(1):419–429.
- [14] Dreybrodt W. Processes in karst systems: physics, chemistry, and geology [M]. Springer-Verlag, 1988:13–30.
- [15] 高全洲,沈承德. 河流碳通量与陆地侵蚀研究 [J]. *地球科学进展*, 1998,13(4):369–375.
- [16] 姚冠荣,高全洲,王振刚,等. 西江下游溶解无机碳含量的时空变异特征及其输出通量 [J]. *地球化学*, 2008,37(3):258–264.
- [17] Richey J E, Devol A H, Wofsy S C, et al. Biogenic gases and the oxidation and reduction of carbon in Amazon River and floodplain waters [J]. *Limnology & Oceanography*, 1988,33(4):551–561.
- [18] Zhai W D, Dai M H, Cai W J, et al. High partial pressure of CO_2 and its maintaining mechanism in a subtropical estuary: The Pearl River estuary, China [J]. *Marine Chemistry*, 2005,93(1):21–32.
- [19] 滕业龙,赵振祥. 一种预测水中饱和溶解氧的新方法 [J]. *上海环境科学*, 1992,9(4):32–33.
- [20] 焦树林,刘丽,孙婷,等. 三岔河流域水文特征与化学风化碳汇效应 [J]. *地理研究*, 2013,32(6):1025–1032.
- [21] Guo J H, Liu X J, Zhang Y, et al. Significant Acidification in Major Chinese Croplands [J]. *Science*, 2010,327(5968):1008–10.
- [22] Wang S, Yeager K M, Wan G, et al. Carbon export and fate in carbonate catchments: A case study in the karst plateau of southwestern China [J]. *Applied Geochemistry*, 27(1):64–72.
- [23] Aufdenkampe A K, Mayorga E, Raymond P A, et al. Riverine coupling of biogeochemical cycles between land, oceans, and atmosphere [J]. *Frontiers in Ecology & the Environment*, 2011, 9(1):53–60.
- [24] Butman D, Raymond P A. Significant efflux of carbon dioxide from streams and rivers in the United States [J]. *Nature Geoscience*, 2011,4(4):839–842.
- [25] Cai W J, Wang Y. The chemistry, fluxes, and sources of carbon dioxide in the estuarine waters of the Satilla and Altamaha Rivers, Georgia [J]. *Limnology & Oceanography*, 1998,43(4):657–668.
- [26] Cole J J, Caraco N F, G W Kling, et al. Carbon dioxide supersaturation in the surface waters of lakes [J]. *Science*, 1994,265(5178):1568–70.
- [27] Kling G W, Kipphut G W, Miller M C. Arctic lakes and streams as gas conduits to the atmosphere: implications for tundra carbon budgets [J]. *Science*, 1991,251(4991):298–301.
- [28] Roehm L C, Prairie Y T, Del G P A. The $p\text{CO}_2$ dynamics in lakes in the boreal region of northern Québec, Canada [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2009,23(3).
- [29] Wang S, Yeager K M, Wan G, et al. Dynamics of CO_2 in a karst catchment in the southwestern plateau, China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015,73(5):2415–2427.
- [30] Chen C T, Lin C M, Huang B T, et al. Stoichiometry of carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur and oxygen in the particulate matter of the western North Pacific marginal seas [J]. *Marine Chemistry*, 1996,54(1/2):179–190.
- [31] Hedges J I, Baldock J A, Gélinas Y, et al. The biochemical and elemental compositions of marine plankton: A NMR perspective [J]. *Marine Chemistry*, 2002,78(1):47–63.
- [32] An Y L, Hou Y L, Wu Q X, et al. Chemical weathering and CO_2 consumption of a high-erosion-rate karstic river: a case study of the Sanchahe River, southwest China [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2015,34(4):601–609.
- [33] 万国江,白占国. 论碳酸盐岩侵蚀与环境变化—以黔中地区为例 [J]. *第四纪研究*, 1998,13(3):279–279
- [34] 蒋颖魁. 喀斯特流域硫同位素地球化学与碳酸盐岩侵蚀 [D]. 贵阳:中国科学院地球化学研究所, 2007.
- [35] 丁虎,刘从强,朗赞超,等. 桂西北典型峰丛洼地降雨过程中地表溶解性碳和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化特征 [J]. *地学前缘*, 2011,18(6): 182–189.
- [36] 王仕禄,万国江,刘从强,等. 云贵高原湖泊 CO_2 的地球化学变化及其大气 CO_2 源汇效应 [J]. *第四纪研究*, 2003,23(5):581–581.
- [37] 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,(7):1193–1199.
- [38] 梅航远,汪福顺,姚臣谏,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.
- [39] Zhai W, Dai M, Guo X. Carbonate system and CO_2 degassing fluxes in the inner estuary of Changjiang (Yangtze) River, China [J]. *Marine Chemistry*, 2007,107(3):342–356.
- [40] Striegl R G, Dornblaser M, McDonald C, et al. Carbon dioxide and methane emissions from the Yukon River system [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2012,26(4):GB0E05.
- [41] Koprivnjak J-F, Dillon P J, Molot L A. Importance of CO_2 evasion from small boreal streams [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2010,24(4):5613–5618.
- [42] Wallin M B, Grabs T, Buffam I, et al. Evasion of CO_2 from streams—The dominant component of the carbon export through the aquatic conduit in a boreal landscape [J]. *Global change biology*, 2013,19(3):785–797.
- [43] Li S L, Liu C Q, Li J, et al. Geochemistry of dissolved inorganic carbon and carbonate weathering in a small typical karstic catchment of Southwest China: Isotopic and chemical constraints [J]. *Chemical Geology*, 2010,277(3/4):301–309.
- [44] Kocik J, Wallin M B, Chmiel H E, et al. Carbon dioxide evasion from headwater systems strongly contributes to the total export of carbon from a small boreal lake catchment [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2015,120(1):13–28.

致谢: 感谢贵州大学安艳玲、吴起鑫及徐畅老师在论文写作中的指导!

作者简介: 钱娟婷(1991–),女,江苏丹阳人,硕士研究生,环境科学专业,主要研究方向为小流域碳循环。