

## 河流水-气界面碳交换研究进展及趋势

丁虎<sup>1</sup>, 刘丛强<sup>1</sup>, 郎赞超<sup>1</sup>, 李思亮<sup>1</sup>, 李晓东<sup>1</sup>, 汪福顺<sup>2</sup>

(1. 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;

2. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444)

**摘要:** 河流水-气界面碳交换是区域和全球碳循环的重要环节, 对陆地碳平衡核算和碳循环模型优化具有重要意义. 介绍了全球河流水-气界面碳交换研究的相关进展, 以及现有研究存在的问题, 并在此基础上提出今后相关的研究应关注不同地质-生态和人类活动干扰背景下河流及中小河流水-气界面碳交换, 要综合利用双碳同位素示踪、化学计量学、生物标志物等方法辨识河流系统中 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 及其他形态碳的来源和迁移转化过程, 同时还要利用野外原位观测、传统采样分析和室内培养的方法开展“水-土/沉积物-气”多界面碳交换的系统综合研究, 揭示控制河流系统水-气界面碳交换的关键因子, 为相关预测模型的建立以及流域的科学管理提供依据.

**关键词:** 河流碳循环; 水-气界面碳交换; 陆地碳平衡; 人类干扰

**中图分类号:** X 142      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1007-2861(2015)03-0275-11

## Recent advances in the research of gaseous carbon exchange between river water and air interface

DING Hu<sup>1</sup>, LIU Cong-qiang<sup>1</sup>, LANG Yun-chao<sup>1</sup>, LI Si-liang<sup>1</sup>,  
LI Xiao-dong<sup>1</sup>, WANG Fu-shun<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University,  
Shanghai 200444, China)

**Abstract:** Gaseous carbon exchange between river water and air interface is an important link of regional and global carbon cycle. It is essential to the precious estimation of terrestrial carbon budget and optimization of carbon cycle model. In this paper, the importance and recent progress in the study of riverine CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> exchange between water-air interface are introduced, and insufficiency in the related study is pointed out. In the future, more researches need to be carried out on CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> exchange between water-air interface of rivers under various geo-eco system and human impacts. Methods of paired carbon isotopes, stoichiometry, biomarker, etc., should be used to trace the sources of gaseous carbon (and other carbon forms) and their relative contributions, and to discover related carbon turn over processes. It is suggested that researches combining filed in-situ observing, traditional sample analysis, and laboratory experiments be conducted in the study of carbon exchange

收稿日期: 2015-05-07

基金项目: 国家重大科学研究计划资助项目(2013CB956700); 国家自然科学基金资助项目(41203090, 41372376); 贵州省自然科学基金资助项目([2011]2350, [2013]2298)

通信作者: 丁虎(1982—), 男, 副研究员, 博士, 研究方向为地表物质循环. E-mail: hu.ding@hotmail.com

between multi-interfaces of soil-water, soil-air, sediment-water and water-air. Key factors that affect carbon exchange between water-air interface should be revealed. The study will provide a basis for related model development and watershed management.

**Key words:** riverine carbon cycle; carbon exchange between water-air interface; terrestrial carbon budget; human disturbance

河流连接着陆地与海洋,在向海洋输送碳( $0.9 \text{ Pg C yr}^{-1}$ )的同时会向大气释放大量的碳( $1.8 \text{ Pg C yr}^{-1}$ )<sup>[1]</sup>,这一量级与政府间气候变化专门委员会(Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC)最新估计的陆地生态系统净吸收碳量( $2.6 \text{ Pg C yr}^{-1}$ )相当.这种新认识更新了陆地碳支出核算<sup>[2]</sup>,已经被纳入 IPCC 最新公布的全球碳循环模型.因此,河流水-气界面  $\text{CO}_2$  交换研究对区域和全球碳循环都具有重要的意义.

本工作对国内外河流水-气界面碳交换研究的现状、进展、存在问题以及未来发展趋势等问题进行了深入探讨.

## 1 研究进展

河流中  $\text{CO}_2$  分压( $p_{\text{CO}_2}$ ) 大于其在大气中的分压,这种认识已有40多年的历史,其中早期研究主要关注湖泊和河口水域,且以往河流碳循环研究主要集中在河流碳的横向搬运,而对界面交换研究较少.自Richey 等<sup>[3]</sup>报道亚马逊河干流河段向大气释放的  $\text{CO}_2$  达  $470 \text{ Tg C yr}^{-1}$ ,是其入海碳通量的 6.5 倍左右后,非河口区河流水-气界面  $\text{CO}_2$  交换问题逐渐引起人们的广泛关注.近十多年以来,河流水-气界面碳交换的相关研究在测定技术、影响因素和全球河流碳交换通量估算等方面均取得了较多进展.

### 1.1 河流水-气界面碳交换通量测定/计算方法

由于自然水体中的一氧化碳(carbon monoxide, CO)和易挥发有机物(volatile organic compound, VOC)含量较低,河流水-气界面碳的交换特指  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  气体的交换.水-气界面碳交换通量可以通过计算公式得到,以  $\text{CO}_2$  为例,有

$$F_{\text{CO}_2} = K \times \Delta p_{\text{CO}_2}, \quad (1)$$

式中,  $F_{\text{CO}_2}$  表示气体  $\text{CO}_2$  的交换通量,  $K$  表示气体传输系数,  $\Delta p_{\text{CO}_2}$  表示河水中  $\text{CO}_2$  的分压与其在大气中的分压差.水-气界面碳交换的方向由  $\Delta p_{\text{CO}_2}$  决定:当  $\Delta p_{\text{CO}_2} > 0$  时,河水向大气释放  $\text{CO}_2$ ;反之,河水吸收大气中的  $\text{CO}_2$ .气体传输系数  $K$  由特定温度下的气体传输速率( $k$ )和气体在水中的溶解度( $s$ )决定,有

$$K = k \times s, \quad (2)$$

式中,  $s$  由 Weiss 公式得到,  $k$  值则通过液面气体扩散模型得到.由于在具体研究中采用的扩散模型可能有所不同,  $k$  值在以往大多数研究中都利用风速的函数获得<sup>[4]</sup>,而在最新的研究中,则通过流速、比降、水深和水宽等估算<sup>[5-6]</sup>.在实际研究中,  $k$  值的估算存在较大争议,这也是水-气界面碳交换通量估算存在争议的主要因素之一<sup>[4]</sup>.另外,  $k$  值也可通过添加易挥发气体示踪<sup>[7]</sup>或利用通量箱法<sup>[8]</sup>、涡度相关法<sup>[9]</sup>测定获得.野外条件等因素限制了人工添加示踪剂的测量方法,而通量箱法和涡度相关法则较多被用于河口、湖泊等流速缓慢的水体.目前,  $k$  值不同测定方法之间的对比研究比较缺乏<sup>[5]</sup>.为了避免  $k$  值对水-气界面碳交换通量计算结果的影响,科学家根据化学平衡、同位素分馏和质量平衡理论提出了利用碱度、 $p_{\text{CO}_2}$  和无机碳同位素组

成( $^{13}\text{C-DIC}$ )估算水-气界面 $F_{\text{CO}_2}$ 的模型<sup>[10]</sup>, 但该模型局限于偏酸性水体, 迄今尚未得到广泛应用。

近年来光谱技术在河水 $p_{\text{CO}_2}$ 的研究中得到了广泛应用。目前使用较多的光谱检测装置可以分为外部检测装置和原位测试装置: 前者或利用平衡器配合 $\text{CO}_2$ 检测器测定<sup>[11]</sup>, 或利用防水透气膜将 $\text{CO}_2$ 抽到检测器测定<sup>[12]</sup>; 而后者则直接将改进的 $\text{CO}_2$ 传感探头插入水中测定<sup>[13]</sup>。相比较而言, 外部检测装置多用于湖泊/水库和河口/河湾区走航测量, 强调 $\text{CO}_2$ 的空间变化。目前, 外部检测装置在国内已广泛使用<sup>[14]</sup>。原位测试装置由于操作简单, 可以实现快速、高时间分辨率原位测定水中 $p_{\text{CO}_2}$ , 侧重于 $\text{CO}_2$ 的剖面和时间变化, 在最近几年的研究中逐渐得到应用<sup>[15]</sup>。红外检测仪结合通量箱在野外直接测定河流水-气界面碳交换通量, 该方法在近年也得到了广泛应用<sup>[16]</sup>。然而, 通量箱法也存在一些缺陷, 在相关研究中需要引起重视<sup>[17]</sup>。

## 1.2 影响河流水-气界面碳交换的因素

由式(1)和(2)可知, 水-气界面碳交换的方向和强度主要受气体分压( $p_{\text{CO}_2}$ )和气体传输速率( $k$ )的影响, 二者具有极大的时空变化特征, 这使全球范围内河流水-气界面的碳交换方向及强度也具有显著的区域性差异。

### 1.2.1 $p_{\text{CO}_2}$ 的影响因素

水体中的 $p_{\text{CO}_2}$ 主要由温度、 $\text{CO}_2$ 浓度和碱度决定, 其中温度受太阳能量输入、水气界面热交换、水气混合层厚度等物理过程控制, 而 $\text{CO}_2$ 浓度和碱度则主要由光合作用、呼吸作用和钙化作用等生物过程控制。光合作用会吸收 $\text{CO}_2$ , 从而使水中的 $p_{\text{CO}_2}$ 降低, 而呼吸作用和生物钙化作用以及碳酸盐矿物沉淀的形成则产生 $\text{CO}_2$ , 使 $p_{\text{CO}_2}$ 升高。另外, 富含 $\text{CO}_2$ 和养分的底层水体上涌到表层, 也会造成 $\text{CO}_2$ 浓度和碱度的变化。因此, 与这些物理和生物过程相关的环境因子, 包括气温、降雨量、植被类型、酸碱度(pH)、水化学组成和营养物质含量、基岩/土壤类型、水中浮游植物和微生物的含量、水力条件以及人类活动等的差异都可能导致 $p_{\text{CO}_2}$ 的变化。

上述环境因子的时空差异使 $p_{\text{CO}_2}$ 存在明显的时间和空间变化特征。如昼间受光合作用和呼吸作用的影响, 而夜间只受呼吸作用影响, 因此白天的 $p_{\text{CO}_2}$ 较低<sup>[12]</sup>; 暖季由于温度较高、生物活动强烈, 通常水量也较大, 而冷季则相反, 因此河流中 $p_{\text{CO}_2}$ 一般在暖季较低<sup>[18]</sup>。也有研究指出, 北方溪流水体中夏季 $p_{\text{CO}_2}$ 远高于春、秋季<sup>[19]</sup>, 而美国克拉克河中的 $p_{\text{CO}_2}$ 则在冬季最低, 秋季最高<sup>[12]</sup>。另外, 降雨量也会对 $p_{\text{CO}_2}$ 产生影响<sup>[6,15]</sup>, 流量对河流 $p_{\text{CO}_2}$ 的季节变化也起关键作用<sup>[3,12]</sup>。气候变化和人类活动使温度、水量、覆被和水中的化学物发生改变, 这些都是可能造成 $p_{\text{CO}_2}$ 具有时间变化特征的原因。据估算, 随着长江流域经济的发展和城市化进程的加快, 从20世纪60年代起, 长江水体中的 $p_{\text{CO}_2}$ 持续降低<sup>[20]</sup>。

另外, 不同地区、河段和气候带河流的气温、降水量、土壤和覆被类型、坡度和流速、人类活动强弱等均可导致 $p_{\text{CO}_2}$ 不同。例如: 上游河道的植被覆盖较好, 土壤气体 $p_{\text{CO}_2}$ 较高, 地下水更容易进入河水, 从而使河源区河段具有较高的 $p_{\text{CO}_2}$ <sup>[21]</sup>; 中下游区域往往处于平原地区, 更容易受到人类活动的影响, 如河岸改造、大坝建设、污染物排放等, 使得中下游河段情况变得较为复杂; 对于河口河段而言, 则有可能受到海水影响,  $p_{\text{CO}_2}$ 与盐度密切相关<sup>[22]</sup>。也有研究指出, 随着河流级别的升高和流域面积的增加, 河流表层水体中的 $p_{\text{CO}_2}$ 通常逐渐降低<sup>[6,23-24]</sup>, 支流河道的 $p_{\text{CO}_2}$ 通常高于干流河道<sup>[3,23,25]</sup>。从区域分布看, 森林和沼泽地区由于土壤和地下水富含 $\text{CO}_2$ , 从而具有较高的 $p_{\text{CO}_2}$ <sup>[3]</sup>; 碳酸盐岩地区由于较强的缓冲能力, 河水的pH偏中性到碱性, 其 $p_{\text{CO}_2}$ 较偏酸性水体低<sup>[26]</sup>; 热带地区的河流较温带和寒带地区具有较高的 $p_{\text{CO}_2}$ 值<sup>[1,6]</sup>。

### 1.2.2 $k$ 值的影响因素

对于溶解度较低的气体(如  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ )而言,水-气界面气体传输速率主要受水面湍流的控制,具体则由风速、水流速度和水深决定。然而,目前绝大部分的河流水-气界面气体交换研究中都利用风速估算  $k$  值,与真实情况往往存在较大差距<sup>[4]</sup>。 $k$  值对通量结果的影响甚至大于分压,需要予以重视<sup>[5]</sup>。研究指出, $k$  值与水流速度和风速存在明显的正相关关系:当风速较小( $<0.5\text{ m/s}$ )时,流速对  $k$  值的影响更明显;而在风速较大( $>2\text{ m/s}$ )时,则影响较小<sup>[27]</sup>。另外,小河流与大河流相比具有更高的  $k$  值,更容易受到水流的影响。随着河流级别的升高, $k$  值有逐渐降低的趋势<sup>[1,5]</sup>。可见,影响风速、水流速度和水深的环境因子,如气候、水量、流域面积、河床坡度、河流宽度等均可以引起  $k$  值的变化。上述指标的时空差异使  $k$  值也具有较强的变化特征,需要开展更多的研究。

### 1.3 全球河流水-气界面碳交换通量估算

传统的碳循环模型将碳库分为陆地、海洋和大气,河流仅作为连接陆地和海洋的碳的通道,因此在陆地碳平衡核算时将河流入海的碳通量( $0.9\text{ Pg C yr}^{-1}$ )作为陆地在水的作用下流失的碳总量。然而,最近十多年的研究发现,由于忽略河流向大气碳的释放,陆地碳汇能力评估存在问题。河流体系向大气释放的碳可占到周围生态系统净生态系统生产力(net ecosystem productivity, NEP)的1%~50%,如果考虑河流体系中的溶解态碳及其向大气释放的碳,温带泥沼地的碳汇能力可能被减弱甚至变为碳源<sup>[28]</sup>。然而,目前对全球河流水-气界面碳交换的估算还存在差异,例如: Cole等<sup>[29]</sup>根据全球范围内 80 条大河的数据得到的全球河流释放的  $\text{CO}_2$  通量约为  $0.23\text{ Pg C yr}^{-1}$ ; Aufdenkampe等<sup>[23]</sup>在不同气候带河流评估的基础上得到全球河流向大气排放的  $\text{CO}_2$  为  $0.56\text{ Pg C yr}^{-1}$ ; 而 Butman 等<sup>[6]</sup>则认为,仅北半球温带( $25^\circ\text{N}\sim 50^\circ\text{N}$ )河流向大气释放的  $\text{CO}_2$  通量就可达  $0.54\text{ Pg C yr}^{-1}$ ,全球河流的释放量显然更高;而据 Raymond 等<sup>[1]</sup>的结果,全球河流向大气释放的  $\text{CO}_2$  可以达到  $1.80\text{ Pg C yr}^{-1}$ ,是河流入海碳通量( $0.90\text{ Pg C yr}^{-1}$ )的 2 倍。此外, Abril 等<sup>[30]</sup>指出,由于河水流量的周期性变化,仅亚马逊河中部河岸带湿地及冲积平原释放的  $\text{CO}_2$  就可以达到  $0.21\text{ Pg C yr}^{-1}$ ,因此全球河流水-气界面碳释放评估中不可忽略这部分碳。综上可以看出,随着研究的深入,全球河流水-气界面碳交换数据不断变化,更准确的数据有待于在全球范围内开展系统深入的研究后得到。

## 2 存在的问题

### 2.1 研究区域代表性不足

目前已发表的相关研究成果涉及的地区(流域)包括美洲的亚马逊河及其支流、密西西比河、育空河和魁北克北部河流和溪流、欧洲的英国泥炭地溪流、瑞典不同级别的河流和亚洲的部分河流。尽管全球河流水-气界面碳释放通量的估计不同,但河流总体上是以向大气释放  $\text{CO}_2$  为主,这些碳释放是区域和全球碳循环的重要环节<sup>[23,30-31]</sup>。特别是最新的研究表明,全球河流向大气释放的  $\text{CO}_2$  达  $1.8\text{ Pg C yr}^{-1}$ ,是全球河流入海的碳通量的 2 倍<sup>[1]</sup>。河流释放  $\text{CO}_2$  存在巨大的区域性差异,特别是亚洲和非洲河流可能是碳释放的“热点”区域<sup>[2]</sup>,全球河流碳释放的科学评估亟需在这 2 个地区开展更多研究。

### 2.2 已有研究大多基于水化学估算,实测研究不多

目前,河流水-气界面碳交换通量研究使用最广的方法是水-气界面气体分压差法,即通过  $\text{CO}_2$  分压差和气体传输速率估算。已有的研究中  $p_{\text{CO}_2}$  大多基于水化学数据估算,而气体传输速率的值则大多基于风速、水速和坡度等估算,而直接测定  $p_{\text{CO}_2}$  和  $k$  值的研究较少,这就使

估算结果存在较大的不确定性。最近有研究指出, 基于水化学计算得到的  $p_{\text{CO}_2}$  与现场实测的结果相差较大, 特别是富含有机质以及低酸度水体, 理论与实测值的差异更为显著<sup>[32]</sup>, 因此需要通过更多的实测数据来修正目前的通量估算结果<sup>[33]</sup>。另外, 气体传输速率的值受风速、河床坡度、水流流速等多种因素的影响, 具有显著的时空变化特征<sup>[25]</sup>, 而在大多数河流水-气界面碳交换通量研究中并没有考虑这些变化, 这显然不能达到科学评估碳通量的要求。

### 2.3 河源区和间歇性河流未得到重视

现有研究大多集中于大江大河, 而对河源区河流关注不够。河源区水体往往因具有更高的  $\text{CO}_2$  分压和更大流速(比降大)而具有更大的  $\text{CO}_2$  释放通量<sup>[5-6]</sup>。另外, 目前缺乏对全流域沿流向的系统采样和观测数据, 且大多以河流某几个点来代表河流的整体情况, 因此所得到的结果往往不能代表整条河流的水平。有研究表明, 小流域上游水体中  $p_{\text{CO}_2}$  远高于下游水体, 并且在溪水流经 200 m 距离内释放了 90% 以上的  $\text{CO}_2$ <sup>[7]</sup>, 显然仅通过下游水体的观测无法捕捉到这些过程。

间歇性河流系统由于周期性干湿交替而具有多变的生物群落和生物地球化学循环, 该过程是河流生物多样性和物质来源的重要供给者<sup>[34]</sup>。据 Datry 等估计, 全球范围内间歇性河流释放的  $\text{CO}_2$  达  $0.28 \text{ Pg C yr}^{-1}$ , 与湖泊的  $\text{CO}_2$  释放量相当<sup>[1]</sup>。全球间歇性河流的长度达全球河流网络的 50% 以上, 且由于气候变化因素在数量和长度上具有增加趋势<sup>[35]</sup>, 因此将间歇性河流纳入区域和全球河流碳循环研究具有重要意义。另外, 全球 3/4 的河漫滩由间歇性湿地构成, 这些湿地生物地球化学循环活跃, 是河流中各形态碳的主要供给区之一, 同样对河流碳排放具有重要意义<sup>[30]</sup>, 因此也需要在今后的区域和全球河流碳释放评估中引起重视。

### 2.4 缺乏高分辨率研究

水文过程是控制河水中碳循环及通量的关键过程<sup>[36]</sup>。降雨期成为河流物质循环的重要时段, 如我国西南喀斯特地区小流域在降雨时的碳(及其他养分)的输出通量明显增多<sup>[37]</sup>; 美国森林小流域暴雨期间的溶解性有机碳(dissolved organic carbon, DOC)输出量占全年输出量的 86% 以上<sup>[38]</sup>; 洪水期间密西西比河流域陆地流失的 DOC 明显增加, 且由于微生物作用, 下游墨西哥海湾北部水域由  $\text{CO}_2$  的汇变为  $\text{CO}_2$  的源<sup>[39]</sup>。降雨时河流中的  $\text{CO}_2$  浓度变化也较大, 如在洪水(暴雨)期, 河流释放的  $\text{CO}_2$  可达全年释放总量的 71%<sup>[15]</sup>, 由于以往的研究多以现场单次采样为主, 因此无法满足高频次观测的需要<sup>[13]</sup>。迄今为止, 区域和全球河流释放碳评估中还无法考虑关键水文过程对河流  $\text{CO}_2$  释放通量估算的影响<sup>[40]</sup>。

### 2.5 $\text{CO}_2$ 的来源需要进一步明确

河流碳来源及去向的判断以及其通量的科学评估是全球及区域碳循环研究的重要环节, 辨识水中  $\text{CO}_2$  的来源不仅关系到河流在碳循环中的“源汇”角色, 也是理解水-气界面  $\text{CO}_2$  交换过程机制的前提<sup>[3]</sup>。研究表明, 土壤  $\text{CO}_2$ <sup>[41]</sup>、河道中有机质(organic matter, OM)降解<sup>[42]</sup>以及碳酸盐矿物的溶解<sup>[43]</sup>是河水中  $\text{CO}_2$  的主要来源。然而, 由于缺乏系统辨识研究,  $\text{CO}_2$  的具体来源及周转尚存争议。如就 OM 的来源问题, 美国东北部的 Hudson 河的  $\text{CO}_2$  主要源于陆源 OM 的降解<sup>[44]</sup>, 亚马逊河主要源于新碳降解<sup>[42]</sup>, 城市河流则可能主要源于污水中 OM 的降解<sup>[45]</sup>。室内培养研究表明, 育空河中年轻的 OM 优先发生降解<sup>[46]</sup>, 而加拿大南部河流中较老的 OM 被选择性地降解<sup>[47]</sup>。同一条河流向大气释放的  $\text{CO}_2$  来源存在空间差异, 如密西西比河上游主要来源于土壤呼吸和农业施用的石灰溶解, 而下游则主要源于内源 OM 的呼吸作用<sup>[48]</sup>。

### 2.6 对人类活动的响应研究不足

河流中的碳通量和来源受农业活动、森林砍伐、城市建设和发展、大坝建设等人类活动的影响。例如, 农业活动导致密西西比河碱度增加<sup>[49]</sup>, 农业为主流域的无机碳通量是背景区河流

的 3~4 倍<sup>[50]</sup>, 农田开发和森林砍伐在增加陆地碳流失的同时, 还导致大量较老的土壤 OM 进入水体<sup>[51]</sup>. 城市发展严重干扰了河流中碳的循环, 其程度甚至大于农业, 如农业流域转变为城市后的 15 年, 河流碱度增加了 17%<sup>[52]</sup>. 城市化率越高的地方无机碳通量也越高<sup>[50]</sup>, 如英国石灰岩城市流域溶解无机碳(dissolved inorganic carbon, DIC)含量是自然流域的 266%<sup>[53]</sup>. 另外, 大坝建设改变了河流生态系统的结构和功能, 引发了河流一系列的物理、化学和生物变化, 从而导致河流水-气界面  $\text{CO}_2$  交换的过程和通量发生改变<sup>[14]</sup>. 据估算, 工业革命以来, 人类活动导致陆地碳流失加剧, 其中河流垂向(水-气界面)  $\text{CO}_2$  的增加量是其横向流失的 4 倍<sup>[54]</sup>, 这表明河流向大气释放  $\text{CO}_2$  的过程对人类活动的响应更为敏感. 由于缺乏相关的研究, 尚不足以评估和预测人类活动影响下河流  $\text{CO}_2$  的释放通量和过程.

### 2.7 河流甲烷排放研究较少

$\text{CH}_4$  的温室效应是  $\text{CO}_2$  的 25 倍, 因此大气中  $\text{CH}_4$  的微小波动可能会引起气候的波动. 据估计, 全球内陆水释放的  $\text{CH}_4$  可达  $1.5 \text{ Tg C yr}^{-1}$ <sup>[55]</sup>, 是全球碳循环的一个重要环节. 然而, 上述估计主要基于湖泊和水库, 河流数据较少. 通常认为, 溪流和河流覆盖范围有限, 不利于  $\text{CH}_4$  的产生. 然而, 最近的研究表明, 溪流中释放的  $\text{CH}_4$  同样是陆地碳流失的一个重要途径<sup>[8]</sup>, 仅亚马逊河释放的  $\text{CH}_4$  即可达  $0.58 \text{ Tg C yr}^{-1}$ <sup>[56]</sup>. 然而, 针对河水  $\text{CH}_4$  释放的研究较少, 且目前已发表的数据不足以评估  $\text{CH}_4$  释放在区域乃至流域尺度碳循环中的作用.

## 3 研究展望

我国对河流体系碳循环的研究主要关注河流输送碳通量、流域风化与碳循环、河流有机碳的来源、水库(湖泊)碳循环以及河口地区碳循环等. 河流水-气界面碳交换的研究较多, 但主要基于水化学估算, 且大多限于河口水体的直接测定. 因此, 今后的研究应主要关注以下 4 个方面.

### 3.1 各种地质-生态背景下的各级别河流研究

受地质-气候等因素的影响, 河流碳释放的时空差异非常明显, 全球河流碳释放估算依然存在诸多不确定性. 中国是世界上江河湖泊众多的国家之一, 天然河道总长 40 多万公里, 是全球河流碳循环的重要组成部分. 截至目前, 我国的河流碳释放研究主要集中于黄河、长江、珠江等大河, 而对中小型河流的报道较少. 然而这一类型河流, 特别是河源区河流和间歇性河流很可能因具有更大的碳释放潜力, 成为目前全球河流碳循环研究中的薄弱环节. 另外, 还应加强对特定岩性背景下河流水-气界面碳交换研究. 例如, 碳酸盐岩喀斯特地区河流游离  $\text{CO}_2$  含量较低, 但这些河水无机碳含量较高, 极易受外界干扰而向大气释放  $\text{CO}_2$ <sup>[57]</sup>, 加之地下河的  $p\text{CO}_2$  远高于地表水, 活跃的地表和地下水交换使喀斯特水体具有较大的  $\text{CO}_2$  释放潜力<sup>[43,58]</sup>, 甚至可能是全球超过半数的湖泊向大气释放  $\text{CO}_2$  的主要因素之一. 全球碳酸盐岩喀斯特广泛分布, 约占地表总面积的 13%<sup>[60]</sup>, 开展这些特殊岩性条件下的河流碳释放研究对精确核算陆地碳收支以及深入理解区域和全球碳循环都具有重要意义.

### 3.2 综合使用多种技术手段研究河流水-气界面碳交换

近年来各种新设备、新技术和新方法极大地促进了河流碳循环研究, 使河流碳释放通量的精确评估以及其过程机制的深入理解成为可能. 今后的河流碳释放研究应该更加注重野外在线仪器的使用, 获得  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  连续的气体浓度或通量数据、捕捉关键时段的气体释放过程, 为更精确的气体释放通量估算提供基础. 同时, 要结合在线水质参数仪开展长时间野外观测, 以便于通过高分辨率的  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  的浓度、酸碱度、溶解氧(dissolved oxygen, DO)、温度、电解质(electricity conductivity, EC)、叶绿素含量等数据辨识控制水-气界面碳交换的

过程机制, 并尝试利用这些数据建立模型或方程, 为制定减少河流碳释放、科学流域管理策略提供科学依据。另外, 要综合利用化学计量学(如 C/N 比值)、生物标志化合物、有机质荧光光谱特征和双碳( $^{13}\text{C}$ 和 $^{14}\text{C}$ )同位素等技术手段, 配合室内模拟实验, 对河水中各形态碳如 POC(particulate organic carbon), DOC, DIC 等, 进行系统的研究, 明确河水中  $\text{CO}_2$  的来源、转化及归趋, 加深对河流碳循环的理解。除此之外, 还应该重视 GIS(geographic information system) 手段在流域边界和面积、地形高程、土地利用/覆被类型等方面的作用, 为通量估算和模型建立提供基础。

### 3.3 人类活动对河流水-气界面碳交换的影响

全球范围内几乎所有河流都不同程度地受人类活动的影响, 特别是在经济快速发展的背景下, 因此开展人类活动对河流碳释放的影响研究十分有必要。如农业种植改变了自然覆被和土壤结构, 施肥可能改变河水的酸碱度及营养状态等, 这些均可能导致河流中  $\text{CO}_2$  的来源和循环过程发生改变。城市发展一方面改变了土地利用类型(城市建设、绿化等), 另一方面产生了大量生活废水, 这些废水处理与否, 以及具体的处理方式都会对河水中的气态碳, 特别是  $\text{CH}_4$  的生物地球化学循环产生重要影响。工业和生活燃煤等产生的致酸离子随大气沉降进入水体后也可导致河水中的酸碱度发生变化而影响水面  $\text{CO}_2$  释放。大坝建设打断河流连续性, 改变河流原有的生态系统结构和功能, 导致水体养分循环和水环境发生改变。在电力短缺和传统能源转型的背景下, 我国进一步发展水电已经势在必行。梯级水电开发的“蓄水河流”正逐渐成为我国河流生态景观格局的重要形式, 河水中碳的释放也会发生相应的变化。以上农业和工业活动、城市化和大坝建设等人类活动都会对河流中的  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  的循环产生影响, 其具体的过程和程度的进一步研究和量化将为预测人类影响下河流碳循环趋势, 减少河流人为成因碳释放等提供依据。

### 3.4 “水-土/沉积物-气”多界面碳交换系统综合研究

科学家在最近几年提出了“无边界碳循环(boundless carbon cycle)”<sup>[31]</sup>的概念, 强调“陆-海水生连续体”(land-ocean aquatic continuum)在碳循环中的作用<sup>[54]</sup>, 认为陆地-河流系统碳循环是多界面综合关联的过程。因此, 河流碳释放不能仅关注水-气界面的碳交换, 还应该重视其所在流域的土-水、土-气界面以及河床沉积物-水界面碳交换过程, 这是水向大气释放碳的来源辨识和过程机制理解的前提。今后的相关研究应该选定多种地质-气候背景下的流域, 开展“水-土/沉积物-气”多界面的同步观测和系统研究, 揭示控制陆地碳淋失的过程机制, 明确河流系统沉积物-水界面的沉淀和溶解、氧化还原过程对河流中  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  及其他形态碳的影响, 为合理评价河流的碳“源汇效应”提供依据。

## 参考文献:

- [1] RAYMOND P A, HARTMANN J, LAUERWALD R, et al. Global carbon dioxide emissions from inland waters [J]. *Nature*, 2013, 503(7476): 355-359.
- [2] WEHRLI B. Biogeochemistry: conduits of the carbon cycle [J]. *Nature*, 2013, 503(7476): 346-347.
- [3] RICHEY J E, MELACK J M, AUFDENKAMPE A K, et al. Outgassing from Amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric  $\text{CO}_2$  [J]. *Nature*, 2002, 416(6881): 617-620.
- [4] RAYMOND P, COLE J. Gas exchange in rivers and estuaries: choosing a gas transfer velocity [J]. *Estuaries*, 2001, 24(2): 312-317.

- [5] WALLIN M B, ÖQUIST M G, BUFFAM I, et al. Spatiotemporal variability of the gas transfer coefficient ( $K_{CO_2}$ ) in boreal streams: implications for large scale estimates of  $CO_2$  evasion [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2011, 25(3): GB3025.
- [6] BUTMAN D, RAYMOND P A. Significant efflux of carbon dioxide from streams and rivers in the United States [J]. *Nature Geoscience*, 2011, 4(12): 839-842.
- [7] ÖQUIST M G, WALLIN M, SEIBERT J, et al. Dissolved inorganic carbon export across the soil/stream interface and its fate in a boreal headwater stream [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(19): 7364-7369.
- [8] CRAWFORD J T, LOTTIG N R, STANLEY E H, et al.  $CO_2$  and  $CH_4$  emissions from streams in a lake-rich landscape: patterns, controls, and regional significance [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2014: 2013GB004661.
- [9] JONSSON A, AERG J, LINDROTH A, et al. Gas transfer rate and  $CO_2$  flux between an unproductive lake and the atmosphere in northern Sweden [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2008, 113(G4): G04006.
- [10] POLSENAERE P, ABRIL G. Modelling  $CO_2$  degassing from small acidic rivers using water  $pCO_2$ , DIC and  $\delta^{13}C$ -DIC data [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2012, 91: 220-239.
- [11] FRANKIGNOULLE M, BORGES A, BIONDO R. A new design of equilibrators to monitor carbon dioxide in highly dynamic and turbid environments [J]. *Water Research*, 2001, 35(5): 1344-1347.
- [12] LYNCH J K, BEATTY C M, SEIDEL M P, et al. Controls of riverine  $CO_2$  over an annual cycle determined using direct, high temporal resolution  $pCO_2$  measurements [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2010, 115(G3): G03016.
- [13] JOHNSON M S, BILLETT M F, DINSMORE K J, et al. Direct and continuous measurement of dissolved carbon dioxide in freshwater aquatic systems-method and applications [J]. *Ecohydrology*, 2010, 3(1): 68-78.
- [14] WANG F, CAO M, WANG B, et al. Seasonal variation of  $CO_2$  diffusion flux from a large subtropical reservoir in East China [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 103: 129-137.
- [15] DINSMORE K J, BILLETT M F, DYSON K E. Temperature and precipitation drive temporal variability in aquatic carbon and GHG concentrations and fluxes in a peatland catchment [J]. *Glob Chang Biol*, 2013, 19(7): 2133-2148.
- [16] CAMPEAU A, LAPIERRE J F, VACHON D, et al. Regional contribution of  $CO_2$  and  $CH_4$  fluxes from the fluvial network in a lowland boreal landscape of Québec [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2014, 28(1): 57-69.
- [17] VACHON D, PRAIRIE Y T, COLE J J. The relationship between near-surface turbulence and gas transfer velocity in freshwater systems and its implications for floating chamber measurements of gas exchange [J]. *Limnol Oceanogr*, 2010, 55(4): 1723-1732.
- [18] GIESLER R, MÖTH C M, KARLSSON J, et al. Spatiotemporal variations of  $pCO_2$  and  $\delta^{13}C$ -DIC in subarctic streams in northern Sweden [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2013, 27(1): 176-186.
- [19] 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): GB4003.
- [20] WANG F S, WANG Y C, ZHANG J, et al. Human impact on the historical change of  $CO_2$  degassing flux in River Changjiang [J/OL]. *Geochemical Transactions*, 2007, 8: 7[2007-08-09]. <http://link.springer.com/article/10.1186/1467-4866-8-7>. DOI: 10.1186/1467-4866-8-7.

- [21] RAWLINS B G, PALUMBO-ROE B, GOODDY D C, et al. A model of potential carbon dioxide efflux from surface water across England and Wales using headwater stream survey data and landscape predictors [J]. *Biogeosciences*, 2014, 11(7): 1911-1925.
- [22] 唐文魁,高全洲. 河口二氧化碳水-气交换研究进展 [J]. *地球科学进展*, 2013, 28(9): 1007-1014.
- [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 and the Environment*, 2011, 9(1): 53-60.
- [24] WALLIN M B, GRABS T, BUFFAM I, et al. Evasion of CO<sub>2</sub> from streams-the dominant component of the carbon export through the aquatic conduit in a boreal landscape [J]. *Glob Chang Biol*, 2013, 19(3): 785-97.
- [25] ALIN S R, RASERA M F F L, SALIMON C I, et al. Physical controls on carbon dioxide transfer velocity and flux in low-gradient river systems and implications for regional carbon budgets [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2011, 116(G1): JG001398.
- [26] YAO G R, GAO Q Z, WANG Z G, et al. Dynamics of CO<sub>2</sub> partial pressure and CO<sub>2</sub> outgassing in the lower reaches of the Xijiang River, a subtropical monsoon river in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 376: 255-266.
- [27] BEAULIEU J J, SHUSTER W D, REBHOLZ J A. Controls on gas transfer velocities in a large river [J]. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences*, 2012, 117(G2): JG001794.
- [28] BILLETT M F, PALMER S M, HOPE D, et al. Linking land-atmosphere-stream carbon fluxes in a lowland peatland system [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2004, 18(1): GB1024.
- [29] COLE J J, CARACO N F. Carbon in catchments: connecting terrestrial carbon losses with aquatic metabolism [J]. *Marine and Freshwater Research*, 2001, 52(1): 101-110.
- [30] ABRIL G, MARTINEZ J M, ARTIGAS L F, et al. Amazon River carbon dioxide outgassing fuelled by wetlands [J]. *Nature*, 2014, 505(7483): 395-398.
- [31] BATTIN T J, LUYSSAERT S, KAPLAN L A, et al. The boundless carbon cycle [J]. *Nature Geoscience*, 2009, 2(9): 598-600.
- [32] ABRIL G, BOUILLON S, DARCHAMBEAU F, et al. Technical Note: large overestimation of pCO<sub>2</sub> calculated from pH and alkalinity in acidic, organic-rich freshwaters [J]. *Biogeosciences*, 2015, 12(1): 67-78.
- [33] STETS E, RAYMOND P A, ABRIL G, et al. Widespread positive bias in calculated carbon dioxide concentration: causes and implications for large-scale estimates of carbon dioxide efflux from freshwater ecosystems [M]. San Francisco: American Geophysical Union, 2013.
- [34] ACUÑA V, DATRY T, MARSHALL J, et al. Why should we care about temporary waterways? [J]. *Science*, 2014, 343(6175):1080-1081.
- [35] DATRY T, LARNED S T, TOCKNER K. Intermittent rivers: a challenge for freshwater ecology [J]. *BioScience*, 2014, 64(3): 229-235.
- [36] NEFF J C, ASNER G P. Dissolved organic carbon in terrestrial ecosystems: synthesis and a model [J]. *Ecosystems*, 2001, 4(1): 29-48.
- [37] 丁虎, 刘丛强, 郎赞超, 等. 桂西北典型峰丛洼地降雨过程中地表水溶解性碳和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化特征 [J]. *地学前缘*, 2011, 18(6): 182-189.

- [38] RAYMOND P A, SAIERS J E. Event controlled DOC export from forested watersheds [J]. *Biogeochemistry*, 2010, 100: 197-209.
- [39] BIANCHI T S, GARCIA-TIGREROS F, YVON-LEWIS S A, et al. Enhanced transfer of terrestrially derived carbon to the atmosphere in a flooding event [J]. *Geophysical Research Letters*, 2013, 40(1): 116-122.
- [40] RASERA M F F L, KRUSCHE A V, RICHEY J E, et al. Spatial and temporal variability of  $p\text{CO}_2$  and  $\text{CO}_2$  efflux in seven Amazonian Rivers [J]. *Biogeochemistry*, 2013: 1-19.
- [41] DAVIDSON E A, FIGUEIREDO R O, MARKEWITZ D, et al. Dissolved  $\text{CO}_2$  in small catchment streams of eastern Amazonia: a minor pathway of terrestrial carbon loss [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2010, 115(G4): G04005.
- [42] MAYORGA E, AUFDENKAMPE A K, MASIELLO C A, et al. Young organic matter as a source of carbon dioxide outgassing from Amazonian rivers [J]. *Nature*, 2005, 436(7050): 538-541.
- [43] GELDERN R, SCHULTE P, MADER M, et al. Spatial and temporal variations of  $p\text{CO}_2$ , dissolved inorganic carbon, and stable isotopes along a temperate karstic watercourse [J/OL]. *Hydrological Processes*, 2015 [2015-03-24]. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/hyp.10457>.
- [44] RAYMOND P A, BAUER J E, CARACO N F, et al. Controls on the variability of organic matter and dissolved inorganic carbon ages in northeast US rivers [J]. *Marine Chemistry*, 2004, 92(1): 353-366.
- [45] GRIFFITH D R, BARNES R T, RAYMOND P A. Inputs of fossil carbon from wastewater treatment plants to US rivers and oceans [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(15): 5647-5651.
- [46] RAYMOND P, BAUER J. Riverine export of aged terrestrial organic matter to the North Atlantic Ocean [J]. *Nature*, 2001, 409(6819): 497-500.
- [47] MC CALLISTER S L, DEL GIORGIO P A. Evidence for the respiration of ancient terrestrial organic C in northern temperate lakes and streams [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2012, 109(42): 16963-16968.
- [48] DUBOIS K D, LEE D, VEIZER J. Isotopic constraints on alkalinity, dissolved organic carbon, and atmospheric carbon dioxide fluxes in the Mississippi River [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2010, 115(G2): G02018.
- [49] RAYMOND P A, COLE J J. Increase in the export of alkalinity from North America's largest river [J]. *Science*, 2003, 301(5629): 88-91.
- [50] BARNES R T, RAYMOND P A. The contribution of agricultural and urban activities to inorganic carbon fluxes within temperate watersheds [J]. *Chemical Geology*, 2009, 266(3/4): 318-327.
- [51] MOORE S, EVANS C D, PAGE S E, et al. Deep instability of deforested tropical peatlands revealed by fluvial organic carbon fluxes [J]. *Nature*, 2013, 493(7434): 660-663.
- [52] INTERLANDI S J, CROCKETT C S. Recent water quality trends in the Schuylkill River, Pennsylvania, USA: a preliminary assessment of the relative influences of climate, river discharge and suburban development [J]. *Water Research*, 2003, 37(8): 1737-1748.
- [53] BAKER A, CUMBERLAND S, HUDSON N. Dissolved and total organic and inorganic carbon in some British rivers [J]. *Area*, 2008, 40(1): 117-127.

- [54] REGNIER P, FRIEDLINGSTEIN P, CIAIS P, et al. Anthropogenic perturbation of the carbon fluxes from land to ocean [J]. *Nature Geoscience*, 2013, 6(8): 597-607.
- [55] BASTVIKEN D, TRANVIK L J, DOWNING J A, et al. Freshwater methane emissions offset the continental carbon sink [J]. *Science*, 2011, 331(6013): 50.
- [56] SAWAKUCHI H O, BASTVIKEN D, SAWAKUCHI A O, et al. Methane emissions from Amazonian Rivers and their contribution to the global methane budget [J]. *Glob Chang Biol*, 2014, 20(9): 2829-2840.
- [57] DING H, LANG Y C, LIU C Q, et al. Chemical characteristics and  $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4^{2-}$  of acid rain: anthropogenic sulfate deposition and its impacts on  $\text{CO}_2$  consumption in the rural karst area of southwest China [J]. *Geochemical Journal*, 2013, 47(6): 625-638.
- [58] 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: 301-309.
- [59] MARCE R, OBRADOR B, MORGUI J A, et al. Carbonate weathering as a driver of  $\text{CO}_2$  supersaturation in lakes [J]. *Nature Geosci*, 2015, 8(2): 107-111.
- [60] FORD D C, WILLIAMS P D. *Karst hydrogeology and geomorphology* [M]. New York: Wiley, 2007.