岩溶湿地表层水体 CO₂分压时空分布特征及其扩散通量*

杨诗笛^{1,2}, 吴攀^{1,2}, 曹星星^{1,2**}, 刘闪^{1,2}, 廖家豪^{1,2}

(1: 贵州大学资源与环境工程学院, 贵阳 550025)

(2: 贵州大学喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室, 贵阳 550025)

摘要: 为揭示岩溶湿地表层水体二氧化碳分压($p\text{CO}_2$)的时空分布规律及其扩散通量,以我国最大的岩溶湿地贵州威宁草海为研究对象,分别于2019年7月(丰水期)和12月(枯水期)通过网格布点法,系统采集草海表层湿地水体,测定水样理化指标和离子组成,利用PHREEQCI软件计算水体 $p\text{CO}_2$,并基于Cole提出的气体扩散模型估算水—气界面二氧化碳(CO_2)的扩散通量. 结果表明:草海湿地表层水体丰水期 $p\text{CO}_2$ 的变化范围为0.44~645.65 μatm ,平均值为(55.94±124.73) μatm ;枯水期变化范围为35.48~707.95 μatm ,平均值为(310.46±173.54) μatm ;丰水期水体整体 $p\text{CO}_2$ 低于枯水期,空间上两期水体均呈现东部区域及河流入湖口处 $p\text{CO}_2$ 较高,而中西部区域 $p\text{CO}_2$ 欠饱和的特征. 水—气界面 CO_2 的扩散通量在丰水期变化范围为-43.27~27.16 $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,平均值(-34.49±12.93) $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,枯水期变化范围为-33.36~28.15 $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,平均值(-8.02±15.85) $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,与其他岩溶湖库相比,水生植物丰富的草海在两个极端水文期 CO_2 扩散通量相对较低,总体表现为大气 CO_2 的汇.

关键词: 岩溶湿地; $p\text{CO}_2$; CO_2 扩散通量;时空分布;草海

Spatiotemporal distribution of carbon dioxide partial pressure and its diffusion flux in surface water of Karst wetland*

Yang Shidi^{1,2}, Wu Pan^{1,2}, Cao Xingxing^{1,2**}, Liu Shan^{1,2} & Liao Jiahao^{1,2}

(1: School of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, P.R.China)

(2: Key Laboratory of Karst Geological Resources and Environment Ministry of Education, Guizhou University, Guiyang 550025, P.R.China)

Abstract: In order to explore the temporal and spatial distribution of the partial pressure of carbon dioxide ($p\text{CO}_2$) and its diffusion flux in the surface water of karst wetland, the largest karst wetlands in China, Weining Chaohai, Guizhou Province, was selected as the research object. The surface wetland water of Lake Caohai was systematically collected through the method of grid placement in July (wet season) and December (dry season), respectively, in 2019. The physicochemical parameters and ion composition of the water samples were measured, the $p\text{CO}_2$ of the water was calculated by PHREEQCI, and the diffusion flux of carbon dioxide (CO_2) at the water-air interface was estimated base on the gas diffusion model proposed by Cole. The results show that the variation of $p\text{CO}_2$ in the surface water of Lake Caohai wetland ranges from 0.44 μatm to 645.65 μatm in the wet season, with an average value of (55.94±124.73) μatm , while 35.48 μatm to 707.95 μatm in the dry season, with an average value of (310.46±173.54) μatm . In general, the distribution of $p\text{CO}_2$ was higher in dry season than in wet season, and higher in the eastern lake area and the entrance of river to the lake but undersaturated in the midwest area of the study region, spatially. The diffusion flux of CO_2 in Lake Caohai wetland water ranges from -43.27 $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ to 27.16 $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, with an average value of (-34.49±12.93) $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ in the wet season, while ranges from -33.36 $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ to 28.15 $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, with an

* 2020-06-22 收稿;2020-08-27 收修改稿.

国家自然科学基金项目(41807376)、贵州省科技计划项目(黔科合平台人才[2018]5781号)、贵州省人才基地项目(RCJD2018-21)、喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室开放课题项目(KST2017K06)和贵州大学人才引进项目(贵大人基合字(2019)24号)联合资助.

** 通信作者;E-mail: xxcao@gzu.edu.cn.

average value of (-8.02 ± 15.85) mmol/(m² · d) in the dry season. Compared with other karst lakes and reservoirs, Lake Caohai, which is rich in aquatic plants, has relatively low CO₂ diffusion flux during the two extreme hydrological periods, and is generally a sink of atmospheric CO₂.

Keywords: Karst wetland; pCO₂; CO₂ diffusion flux; spatiotemporal distribution; Lake Caohai

湿地是陆地生态系统的重要组成部分,可为全球及区域环境提供多种生态系统服务功能,其中包括固碳作用^[1],湿地与其他陆地生态系统最大的区别在于有大量适水生的植物,其中许多沉水植物和藻类已被证实具有利用水体中碳酸氢根(HCO₃⁻)进行光合作用的能力^[2],因而进入湿地系统的HCO₃⁻可被水生植物和藻类吸收固定,形成稳定的内源有机碳.岩溶湿地是一类广泛分布于岩溶地区或以岩溶水为主要补给水源的特殊内陆淡水湿地^[3],加之岩溶作用($\text{Ca}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (1-x)\text{Ca}^{2+} + x\text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$)可将大气/土壤中的二氧化碳(CO₂)以HCO₃⁻形式存储在岩溶水体中,因而富含高浓度HCO₃⁻的岩溶水为湿地内水生植被的生长提供了丰富的碳源,使无机碳向有机碳转化,这让湿地生态系统在转化岩溶作用产生的无机碳为有机碳方面具有重要地位.因此,正确评价岩溶地区湿地水—气界面CO₂的源汇效应,对深入了解水生植被参与下的岩溶碳汇稳定性具有十分重要的意义.

CO₂分压(pCO₂)是影响水体表面向大气释放CO₂的重要因素之一^[4],当表层水体中pCO₂高于大气时,可通过分子扩散、对流传输等途径在水—气界面处释放CO₂,此时水体便成为“碳源”,相反则为“碳汇”^[5].因此,pCO₂不仅是揭示水生生态系统碳源、汇效应的重要指标,还可通过相关模型估算水—气界面CO₂的扩散通量,该指标现已广泛应用于水库^[6]、湖泊^[7-8]、河流^[9-10]、海洋^[11]等水—气界面的CO₂源汇特征及其扩散通量研究.我国西南地区是世界最大的岩溶连片分布区,具有碳库巨大及碳循环活跃等特点,是进行区域和全球碳循环研究的重要场所.目前关于西南地区岩溶水体水—气界面pCO₂及其扩散通量的相关研究主要集中在岩溶地表河流^[12]及岩溶水补给型湖、库水体^[13-14]方面,而对于水生植被丰富的岩溶湿地水体则相对缺乏.

贵州省威宁县草海是我国最大的天然岩溶湿地,有研究表明,草海流域由于岩溶作用产生的溶解性无机碳每年有58.8%被固定在水生植物中^[15],说明该湿地内水生植物对稳定区域岩溶碳汇效应具有十分重要的作用.关于草海水—气界面CO₂扩散通量仅有陈忠婷等^[16]利用通量箱进行初步揭示,但前人仅对草海部分点位进行了一期观测,并不能代表草海湿地水—气界面整体的CO₂释放特征.基于此,本文以草海湿地表层水为研究对象,分别于丰、枯水期利用网格布点法对全湖覆水区域进行了样品采集,以期揭示该湿地表层水pCO₂的时空分布差异及其影响因素,阐明水体中CO₂的源汇效应,并估算其扩散通量.研究结果对明晰岩溶湿地CO₂排放特征具有重要参考价值,可为我国西南喀斯特地区碳循环及岩溶碳汇的稳定性研究提供科学依据,亦可进一步深化对岩溶湿地生态系统碳收支平衡的认识.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

草海岩溶湿地属国家级自然保护区,位于贵州省威宁县草海镇境内(26°49′~26°53′N,104°12′~104°18′E,海拔2171 m).其水面面积约25 km²,蓄水量为3.9×10⁷ m³,平均水深仅2.4 m.草海属山地温暖带湿润季风气候,年平均气温10.5℃,年均日照时数1805.4 h,年平均风速3 m/s,年平均降水量950.9 mm.丰水期为5—10月(约占全年降水量的88%^[15]),枯水期为11月到次年4月.根据中国气象网数据^[17],草海在1981—2010年间,丰水期月平均最大降水量发生在7月(174.1 mm),月均气温17.7℃;枯水期月平均最小降水量发生在12月(7.1 mm),月均气温3.7℃.汇入草海的河流大多是源于泉水的短小河溪^[18],入湖河流共5条,出湖河流仅1条,其流量随降水季节变化而改变,丰水期流量增大,枯水期流量明显减少,有的甚至断流.湿地内水生植被种类繁多,东侧靠近县城的浅水区及沼泽化地段以水葱(*Scirpus validus*)、水莎草(*Juncellus serotinus*)和李氏禾(*Leersia hexandra*)等挺水植物为主,生物量(以湿重计占总重之比)为17.18%;而西侧的深水区则以狐尾藻(*Myriophyllum spicatum*)和光叶眼子菜(*Potamogeton lucens*)等沉水植物为主,生物量为76.89%^[19],是草海水生植被的主体.湿地在地质构造上位于北东向北西向断裂、褶皱的交接复合部位,流域

范围内地层岩性以石炭系碳酸盐岩为主,包括石炭系下统旧司组、上司组和摆佐组(图1)。

1.2 样品采集与分析方法

根据草海的自然地理状况和水环境特征,本研究分别于2019年7月25日、27日(丰水期)和2019年12月7日(枯水期)日间(9:00—18:00)采集草海表层湿地水,以约0.5 km²为公里网格,共设置49个采样点,基本涵盖全水域(图1)。由于丰水期草海东侧挺水植物茂盛,采样船无法驶入,因此部分样点未能采集,没有计入采样点总数内;而枯水期湿地四周水位较低,湖区周边6个点位的样品未能采集。同时,采集了5条入湖河流(管家院子小河流 R1、温家屯河 R3、万下河 R4、东山河 R5 和金钟河 R6)和1条出湖河流(R2),枯水期因 R3 干涸而未采集到样品。

采样现场使用便携式多参数水质分析仪(Multi 3630, 德国 WTW)测定水温(T)、pH、溶解氧(DO)浓度和电导率(EC),测试精度分别为±0.1℃、±0.01、±0.01 mg/L、±1 μS/cm,用稀盐酸(0.01 mol/L)现场滴定水样碱度(ALK)。取原水经0.45 μm 水性滤膜过滤后储存于50 mL 离心管中,其中用于测定阳离子(K⁺、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺)浓度的水样需加入优级纯硝酸酸化至pH<2,再使用Parafilm膜密封管口,测定阴离子(Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻)浓度的水样过滤后直接封装。水样中阴、阳离子分别采用离子色谱仪(ICS-1100, USA)和原子吸收光谱仪(TAS-990, 北京)进行分析,各离子检测限均为0.01 mg/L,测得的阴、阳离子间电荷误差百分比在±10% 范围内,符合要求。河水总氮(TN)、总磷(TP)的测定方法参照《水和废水监测分析方法(第四版)》,TN 浓度采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定,TP 浓度采用钼酸铵分光光度法测定,各指标均测定了10%的平行双样,标准偏差在5%以内。所有测试工作均在贵州大学资源与环境工程学院完成。

图1 草海采样点分布
Fig.1 Distribution of sampling sites in Lake Caohai

1.3 pCO₂及其扩散通量计算

水中pCO₂计算公式为^[20]:

$$p\text{CO}_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{K_1 \cdot K_{\text{CO}_2}} \quad (1)$$

式中, K_1 和 K_{CO_2} 分别为H₂CO₃和CO₂的平衡常数;[HCO₃⁻]和[H⁺]分别为水中HCO₃⁻和H⁺的摩尔浓度。

碳酸钙饱和度指数(SI_c)计算公式为^[21]:

$$SI_c = \lg\left(\frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{K_c}\right) \quad (2)$$

式中, K_c 为碳酸钙平衡常数, $[Ca^{2+}]$ 和 $[CO_3^{2-}]$ 分别为 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的摩尔浓度. $SI_c = 0$ 表示溶液中碳酸钙呈平衡状态; $SI_c > 0$ 表示溶液中碳酸钙过饱和, 可能有碳酸钙沉淀析出; $SI_c < 0$ 表示溶液中碳酸钙未饱和, 可以溶解更多的碳酸钙.

根据以上公式原理, 利用 PHREEQCI v.2^[22] 软件批量计算水中 pCO_2 和 SI_c . 将 pH 值、温度、碱度和溶液主要离子 (K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^-) 等参数输入软件, 从输出文件中获取水体 pCO_2 和 SI_c 值.

水气界面 CO₂ 扩散通量的大小与方向由大气和水体表面 CO₂ 分压差以及气体交换系数共同决定, 可由公式 (3) 计算^[23-24]:

$$F_c = k \cdot K_H(pCO_2 - p_a) \quad (3)$$

式中, F_c 为水气界面扩散通量 ($mmol/(m^2 \cdot d)$), $F_c > 0$ 表示水体向大气中释放 CO₂; $F_c < 0$ 表示水体吸收 CO₂. pCO_2 为表层水体 CO₂ 分压 (μatm); p_a 为大气 CO₂ 分压 (μatm); K_H 为亨利常数 ($mol/(L \cdot atm)$), 可由公式 (4) 计算; k 为气体传输系数 (m/d), 主要取决于风速和温度, 可由公式 (5) 计算. 本研究在采样时未测定风速, 风速值引用威宁县气象站 (编号 56691) 记录的日均风速值, 2019 年 7 月 25 日、27 日的日均风速分别为 1.3 和 2 m/s; 2019 年 12 月 7 日的日均风速为 1.5 m/s, 该数据来自贵州省气象档案馆.

$$\lg(K_H) = 108.3865 + 0.01985076T_w - 6919.53/T_w - 40.45154\lg T_w + 669365/T_w^2 \quad (4)$$

式中, T_w 表示水温 (K).

$$k = (2.07 + 0.215U_{10}^{1.7})(S_e/600)^{-n} \quad (5)$$

式中, U_{10} 表示水面上方 10 m 处的风速 (m/s); S_e 为 CO₂ 的施密特数, 取决于温度 t ($^{\circ}C$), 可由公式 (6) 计算; 指数 n 取决于 U_{10} , $U_{10} > 3.7 m/s$ 时, $n = 1/2$; $U_{10} < 3.7 m/s$ 时, $n = 2/3$.

$$S_e = 1911.1 - 118.11t + 3.4527t^2 - 0.04132t^3 \quad (6)$$

1.4 数据处理

本研究数据采用 EXCEL 2010 和 IBM SPSS Statistics 20 软件进行分析, 采样布点图和数据图采用 ArcGIS 10.2 软件进行绘制.

2 结果与讨论

2.1 草海湿地水体理化指标及主要离子变化特征

草海湿地丰、枯水期平均水温分别为 (22.44 ± 0.61) 和 $(5.19 \pm 0.99)^{\circ}C$, 季节性变化较为明显, 水体理化指标及主要离子的时空分布如图 2、3 所示. 湿地水体呈弱碱性, 丰、枯水期 pH 平均值分别为 9.54 ± 0.56 、 8.52 ± 0.30 , 空间分布均表现为中西部湖区大于东部湖区. 丰、枯水期草海水体 DO 浓度分别为 (7.55 ± 0.87) 和 $(9.70 \pm 0.36) mg/L$, 由于在丰水期水温较高的环境下, 氧气的溶解度降低, 加之微生物代谢耗氧量大^[25], 使得 DO 浓度呈现枯水期高于丰水期的特征, 丰水期其空间分布呈西部湖区高于东部湖区趋势, 枯水期则相反.

水体 EC 在丰、枯水期的平均值分别为 (268.02 ± 67.61) 和 $(337.47 \pm 76.96) \mu S/cm$, 其空间分布整体上为东部湖区高于西部湖区. 受岩溶作用影响, 草海入湖河流和湿地水体的水化学类型主要为 $Ca-HCO_3$ 型^[21]. 湿地水体 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 浓度于丰水期的平均值分别为 (41.87 ± 25.93) 和 $(15.80 \pm 10.32) mg/L$, 枯水期的平均值分别为 (105.70 ± 23.39) 和 $(25.70 \pm 7.68) mg/L$, 其空间分布总体上均呈西部湖区小于东部湖区, 两种离子的时空分布与 EC 相似. 而入湖河流的 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 浓度于丰、枯水期普遍高于湿地水体均值 (表 1), 两种离子浓度受降水稀释的影响表现为丰水期低于枯水期, 由于丰水期河流补给量大, 向湿地水体输送 HCO_3^- 和 Ca^{2+} , 使得河流入口处浓度较高 (图 3a, 3c). 此外, 丰、枯水期湿地水体 SI_c 平均值分别为 0.76 ± 0.15 和 0.21 ± 0.30 , 处于碳酸钙过饱和状态.

有研究表明, 草海湿地水体上述理化参数及主要离子的浓度分布与水生植物的生理过程密切相关^[21], 加之水温、pH 和 DO 浓度等水体理化指标以及碳酸盐平衡体系共同影响着水体中 CO₂ 的浓度分布^[26-27]. 而草海丰、枯水期水体理化指标和主要离子浓度变化明显, 进而可导致草海不同时期水体 pCO_2 表现出显著的

图 2 草海水体理化指标的时空分布

Fig.2 Spatiotemporal distribution of physicochemical parameters of water in Lake Caohai

时空差异.

2.2 草海湿地水体 $p\text{CO}_2$

2.2.1 草海湿地水体 $p\text{CO}_2$ 时空变化特征 草海湿地表层水体 $p\text{CO}_2$ 具有明显的时空差异 (图 4). 丰水期 $p\text{CO}_2$ 的变化范围为 $0.44 \sim 645.65 \mu\text{atm}$, 平均值为 $(55.94 \pm 124.73) \mu\text{atm}$, 低于标准大气的 $p\text{CO}_2$ ($398 \mu\text{atm}$)^[21], 其空间分布上呈东部湖区及靠近河流入湖口区域高于中部湖区, 高值区出现在草海东侧靠近挺水植物区域, 湖区总体而言 $p\text{CO}_2$ 较低, 这主要与水生植物的光合作用有关. 枯水期 $p\text{CO}_2$ 的变化范围为 $35.48 \sim 707.95 \mu\text{atm}$, 平均值为 $(310.46 \pm 173.54) \mu\text{atm}$, 空间分布总体呈东部湖区及靠近河流入湖口区域高于中西部湖区, 与丰水期相比枯水期 $p\text{CO}_2$ 均值较高, 这与无水生植被参与的岩溶地下水中 $p\text{CO}_2$ 呈雨季 (丰水期) 高于旱季 (枯水期) 的研究结果相反^[28-29]. 综合来看, 草海丰、枯水期 $p\text{CO}_2$ 的平均值与全球湖泊 ($1000 \mu\text{atm}$) 相比水平略低^[30], 且两期水体的 $p\text{CO}_2$ 标准差较大, 说明整个湖区 $p\text{CO}_2$ 分压存在显著的时空变异, 其空间分布均呈东侧区域和靠近河流入湖口处 $p\text{CO}_2$ 偏高的特征, 一方面主要是由于东部区域水深相对较浅, 生长有部分挺水植物, 这些植物生长在水面以上, 水中植物根系和沉积物中微生物的呼吸作用共同导致该区域水体 $p\text{CO}_2$ 较高; 另一方面, 通过对 5 条入湖河流的 $p\text{CO}_2$ 计算发现, 丰、枯水期河流 $p\text{CO}_2$ 值均较高 (表 1), 是标准大气 $p\text{CO}_2$ 的 1.5~10 倍, 且丰水期分布于西侧的入湖河流 (R3、R4、R5) TN、TP 浓度较高, 其中 TN 浓度已超出我国《地表水环境质量标准》V 类限值 (2 mg/L), 表明这部分区域的湿地水体在丰水期接受的外源有机碳较多, 含碳有

图 3 草海水体主要离子的时空分布
Fig.3 Spatiotemporal distribution of main ions of water in Lake Caohai

表 1 进、出草海河流的水化学基本特征*
Tab.1 Basic characteristics of hydrochemistry in inflow and outflow rivers of Lake Caohai

河流名称	水文期	pH	DO/ (mg/L)	EC/ (μS/cm)	HCO ₃ ⁻ / (mg/L)	Ca ²⁺ / (mg/L)	TN/ (mg/L)	TP/ (mg/L)	SI _c	pCO ₂ / μatm
流入河流										
R1	丰水期	7.69	7.36	764	239.18	104.95	3.25	0.04	0.54	4365.16
	枯水期	7.93	8.94	710	298.60	117.85	1.24	0.02	0.69	2691.53
R3	丰水期	8.02	6.82	459	107.60	65.28	8.41	0.08	0.34	954.99
	枯水期	—	—	—	—	—	—	—	—	—
R4	丰水期	7.56	6.78	263	64.05	32.46	6.62	0.08	-0.60	1659.59
	枯水期	7.96	9.14	425	194.96	79.47	1.48	0.02	0.37	1584.89
R5	丰水期	7.74	6.80	324	111.14	48.84	6.16	0.17	0.00	1949.84
	枯水期	7.96	8.98	364	155.12	68.96	1.22	0.06	0.25	1318.26
R6	丰水期	8.44	10.78	1136	179.10	87.03	3.53	0.06	1.12	616.60
	枯水期	8.32	10.83	749	222.41	103.79	2.71	0.07	0.91	831.76
流出河流										
R2	丰水期	9.27	6.25	237	59.15	14.28	0.80	0.01	0.75	31.62
	枯水期	8.25	9.13	338	101.93	21.00	0.76	0.03	-0.15	446.68

* 枯水期 R3 干涸,因此“—”表示无数据.

机物质在微生物作用下分解产生 CO₂,进而增大水体 pCO₂值,因此靠近河流入湖口区域的湿地水体 pCO₂偏高.而出湖河流 R2 的 pCO₂值与湿地水体具有相似的特征,这可能与湿地中水生植被的生命活动以及湿地生态系统的地球化学过程变化有关.

2.2.2 草海湿地水体 pCO₂变化的主要地球化学过程 水体中 pCO₂主要由温度、CO₂浓度和碱度决定,温度会影响水—气界面热交换过程,后者则主要受光合作用、呼吸作用和钙化作用等生物过程的控制^[31],而这些生

图 4 草海丰、枯水期水体 $p\text{CO}_2$ 时空分布特征

Fig.4 Spatiotemporal distribution characteristic of $p\text{CO}_2$ of water in Lake Caohai in wet and dry seasons

物和非生物过程又会引起水体理化参数的变化. 丰水期和枯水期,草海湿地水体 $p\text{CO}_2$ 均与 pH 和 SI_C 均呈显著负相关,而与 EC 、 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 呈显著正相关(表 2). 根据草海水体的 pH 范围,水中的碱度主要由 HCO_3^- 贡献,该离子除了流域内岩溶水的输入外,还有大气 CO_2 、沉积物中微生物和植物根系呼吸作用产生的 CO_2 溶解于水体.

表 2 草海水体理化因子与 $p\text{CO}_2$ 的相关性分析

Tab.2 Correlation analysis of physicochemical factors and $p\text{CO}_2$ in water of Lake Caohai

	T	pH	DO	EC	HCO_3^-	Ca^{2+}	SI_C
丰水期 $p\text{CO}_2$ ($n=49$)	0.080	-0.764 **	0.070	0.713 **	0.856 **	0.809 **	-0.517 **
枯水期 $p\text{CO}_2$ ($n=43$)	-0.417 **	-0.836 **	-0.106	0.555 **	0.584 **	0.528 **	-0.507 **

* 在 0.05 水平(双侧)上显著相关; ** 在 0.01 水平(双侧)上显著相关.

图 5 草海水体中主要离子转化过程简图
(根据文献[32]修改)

Fig.5 The schematic diagram of main ions transformation process in water of Lake Caohai
(modified according to literature[32])

丰水期草海主要补给水源为岩溶地下水^[32],岩溶水体向草海输送了大量无机碳,同时该时期又值水生植被生长繁茂期,其中生物量占比最大的植物为西侧区域的沉水植物,以狐尾藻和眼子菜为主,有研究表明这两种水生植物均可利用水体中 HCO_3^- 进行光合作用^[33],加之两期水样的采集均在白天进行,因而西侧的光合速率相对较高,水生植物和浮游藻类可通过其细胞内的碳酸酐酶催化作用(CA)将 HCO_3^- 转化为 CO_2 ^[34](图 5),进而参与沉水植物和藻类的光合作用,该过程可使得水体 pH 值升高,水中 DIC 浓度下降(图 2a,3a),同时形成 CaCO_3 沉淀,并最终导致水体 $p\text{CO}_2$ 降低,使 CO_2 在水中处于不饱和状态,这种情况下水体易成为大气 CO_2 的汇. 而水体的 EC 值主要由离子强度决定,草海湿地水主要离子为 HCO_3^- 和 Ca^{2+} ,因而随着水中 HCO_3^- 被水生植物光合作用利用和碳酸钙沉淀的析出,

EC 值也逐渐降低.

在枯水期,草海主要的补给水源为大气降水^[32],而大气降水中 HCO_3^- 浓度很低^[35],因此外源输入的 HCO_3^- 浓度降低. 由于该时期水生植物大量枯萎,光合作用只剩下浮游植物参与,而浮游植物生物量小,光合作用强度相对较弱,使得该时期呼吸作用整体略强于光合作用,从而导致枯水期水体 $p\text{CO}_2$ 较丰水期高. 而水中藻类等浮游植物的光合作用也可引起水体 pH 的升高,进而导致水体碳酸钙饱和和沉淀,引起 EC 值降低. 此外,水温可通过影响气体分子的扩散速度及其在水中的溶解度,进而来控制气体的交换通量^[36]. 从表 2 可知,水温对枯水期水体 $p\text{CO}_2$ 影响较大,呈显著性负相关,通常随着水温的降低,水中 CO_2 和 O_2 等气体的溶解

度增加。同时,低水温还可抑制浮游植物的生长,草海湿地水中典型的浮游植物种类为绿藻、蓝藻和硅藻,其适宜的生长水温在 13~35℃^[37-38],而枯水期草海较低的水温则相对弱化了浮游植物的光合作用强度,也间接导致了该时期水体 $p\text{CO}_2$ 较高。

2.3 草海湿地水—气界面 CO₂ 扩散通量估算

目前水—气界面 CO₂ 扩散通量的常用方法主要为模型计算法和通量箱法,其中模型计算法具有取样方便、环境因素对气体分析影响小等优点^[39]。根据公式(3)~(6),草海湿地水—气界面 CO₂ 扩散通量于丰、枯水期的变化范围分别为 -43.27~27.16 和 -33.36~28.15 mmol/(m²·d),平均值分别为 (-34.49±12.93) mmol/(m²·d) 和 (-8.02±15.85) mmol/(m²·d) (图 6)。本研究结果显示草海湿地水—气界面 CO₂ 的扩散通量总体上为丰水期最低,在整个湖区范围内变化较小,除东侧有一个点位 CO₂ 扩散通量为正值外,其他 98% 的采样点 (48 个点) 均为负值,总体上表现为大气 CO₂ 的汇;而枯水期 CO₂ 扩散通量较丰水期相比变化幅度增大,湖区不同位置呈现出较大差异,有 12 个点位为正值,占采样点总数的 28%,基本分布在东侧区域,该侧区域部分水体由丰水期的碳汇转变成碳源的 CO₂ 扩散特征。CO₂ 扩散通量的时空变化规律基本与 $p\text{CO}_2$ 相同 (图 4),两期水体 CO₂ 扩散通量的空间分布从西侧到东侧均呈现“由汇到源”的 CO₂ 扩散特征,说明水—气界面 CO₂ 扩散通量主要受 $p\text{CO}_2$ 控制,这与前人研究一致^[40]。综上,草海岩溶湿地两个极端水文期,整体表现为 CO₂ 汇。

图 6 草海丰、枯水期水—气界面 CO₂ 扩散通量的时空分布特征

Fig.6 Spatiotemporal distribution of CO₂ diffusion flux in water-air interface of Lake Caohai in wet and dry seasons

此外,前人利用通量箱法得出草海覆水区域中西部和东部 CO₂ 扩散通量范围分别为 -46.83~-10.81 和 10.81~25.21 mmol/(m²·d)^[16],本文估算得出的丰水期草海水体 CO₂ 扩散通量的空间分布特征与其一致,但本文估算值整体略高于前人实测值,这主要是因为其利用模型估算气体交换系数时需要风速等重要气象参数,而本研究中风速值参照的是采样点附近气象站的日值数据而非实测值。同时,由于草海东侧区域因丰水期挺水植物的存在以及枯水期水位低的问题,未进行样品采集,因而在空间变化的分析上有限,且当前的研究结果是基于丰、枯水期各一次性日间采样的结果,因此仅代表两期水样在 09:00—18:00 时间段内的水—气界面碳交换通量,在时间代表性上有限,若要详细而全面掌握湖泊水—气界面 CO₂ 通量的变化特征,则需对湿地在不同气候和季节条件下,进行长时间 (至少一年)、高频次 (小于 7 d/次)、昼夜 24 h 的监测,并记录监测点位的气象数据,进而深入研究整个草海湿地生态系统 CO₂ 扩散通量的变化规律。

2.4 与其他岩溶湖、库 CO₂ 扩散通量对比

从表 3 可以看出,现有研究中大多岩溶水补给型湖、库 CO₂ 扩散通量平均为正值,我国西南云贵地区湖、库 CO₂ 扩散通量平均达到 177.8 mmol/(m²·d)^[41],说明岩溶地区湖、库水体总体表现为大气 CO₂ 的源,这与碳酸盐岩风化向岩溶地区湖库输送大量溶解性无机碳使水体中碱度增加有关,有报道指出碳酸盐岩的溶解是驱动全球一半以上湖泊水体释放 CO₂ 的关键因子^[42]。而本研究的草海岩溶湿地水体 CO₂ 扩散通量与岩溶地区这些藻型湖库相比,CO₂ 排放量较低,且在整个湖区上存在较大的空间差异性,丰、枯水期总体上表现为大气 CO₂ 的汇。这主要是因草海属草型湖泊湿地,尽管岩溶作用向湿地内输送了大量溶解性无机碳,但茂盛

的狐尾藻和眼子菜等沉水植物以及浮游藻类均可利用水体中溶解性无机碳进行光合作用. 前人对沉水植物丰富的岩溶河流水化学昼夜监测结果显示, 白天受水生生物光合作用影响, 水体 $p\text{CO}_2$ 低于大气分压^[43-44], 本研究两期水样的采集均在日间进行, 表明该湿地内水生生物的光合作用是维持水体 CO_2 欠饱和的主要原因, 同时从两期水体扩散通量均值可以看出, 枯水期水生植被大量消亡后, 大气 CO_2 向水体中扩散的通量均值较丰水期明显降低, 说明水生植被的生长对于该湿地流域碳循环影响较大.

表 3 不同地区岩溶水补给型湖、库 CO_2 扩散通量

Tab.3 CO_2 diffusion flux of Karst water replenishment lakes and reservoirs in different regions

湖库名称	经度	纬度	CO_2 扩散通量/($\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$)		参考文献
			范围	平均值	
贵州草海(2019 年丰水期)	104°12'~104°18'E	26°49'~26°53'N	-43.27~27.16	-34.49±12.93	本研究
贵州草海(2019 年枯水期)			-33.36~28.15	-8.02±15.85	本研究
龙滩水库(丰水期)	106°39'~107°1'E	25°4'~25°12'N	2.73~28.95	14.94±6.50	[45]
龙滩水库(枯水期)			34.16~61.61	49.07±6.08	[45]
万峰湖(丰水期)	104°50'~105°10'E	24°48'~24°56'N	49.27~193.82	104.99±39.44	[13]
万峰湖(枯水期)			54.02~102.83	76.82±16.63	[13]
红枫湖	106°19'~106°28'E	26°26'~26°35'N	-4.2~22.7	6.13	[14]
百花湖	106°27'~106°34'E	26°35'~26°42'N	-8~77	24	[46]
洪家渡水库	105°30'~106°0'E	26°50'~27°0'N	4.87~7.79	6.14	[20]
大龙洞水库	108°30'~108°36'E	23°30'~27°40'N	19.7~135.15	80.1	[39]
Acton 湖	84°44'W	39°34'N	-15.0~21.1	3.5	[47]
Burr Oak 湖	82°2'W	39°31'N	-28.0~46.4	11.6	[47]

3 结论

1) 草海表层水体丰水期 $p\text{CO}_2$ 的变化范围为 0.44~645.65 μatm 、平均值为 (55.94±124.73) μatm ; 而枯水期 $p\text{CO}_2$ 的变化范围为 35.48~707.95 μatm , 平均值为 (310.46±173.54) μatm . 丰水期水体 $p\text{CO}_2$ 低于枯水期, 空间上两期水体均呈现东部区域及靠近河流入湖口处 $p\text{CO}_2$ 较高, 而中西部区域 $p\text{CO}_2$ 欠饱和的特征. 湿地水体 $p\text{CO}_2$ 与 pH、水温、电导率、 HCO_3^- 浓度和碳酸钙饱和指数均具有很好的相关性, 这主要是受到水生光合生物的影响.

2) 草海水体丰水期 CO_2 扩散通量的变化范围为-43.27~27.16 $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 平均值为 (-34.49±12.93) $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 而枯水期 CO_2 扩散通量的变化范围为-33.36~28.15 $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 平均值为 (-8.02±15.85) $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 两期水体 CO_2 扩散通量的时空分布与 $p\text{CO}_2$ 一致, 就两个极端水文期而言草海水体总体表现为大气 CO_2 的汇, 这有别于岩溶地区湖、库水体 CO_2 的释放特征, 表明湿地对岩溶地区碳循环有着较大的影响.

4 参考文献

[1] Mitsch WJ, Bernal B, Nahlik AM *et al.* Wetlands, carbon, and climate change. *Landscape Ecology*, 2013, **28**(4): 583-597. DOI: 10.1007/s10980-012-9758-8.

[2] Maberly SC, Madsen TV. Affinity for CO_2 in relation to the ability of freshwater macrophytes to use HCO_3^- . *Functional Ecology*, 1998, **12**(1): 99-106. DOI: 10.1046/j.1365-2435.1998.00172.x.

[3] Chen J, Luo MM, Liao CL *et al.* Review of eco-hydrological process in Karst wetlands of China. *Geological Science and Technology Information*, 2019, **38**(6): 221-230. [陈静, 罗明明, 廖春来等. 中国岩溶湿地生态水文过程研究进展. 地质科技情报, 2019, **38**(6): 221-230.]

[4] Qian JT, Wu QX, An YL *et al.* Partial pressure of CO_2 and CO_2 outgassing fluxes of Sancha River. *China Environmental Science*, 2017, **37**(6): 2263-2269. [钱娟婷, 吴起鑫, 安艳玲等. 三岔河 $p\text{CO}_2$ 特征及水—气界面通量分析. 中国

- 环境科学, 2017, **37**(6): 2263-2269.]
- [5] Guo JS, Jiang T, Li Z *et al.* Diurnal variation characteristics of $p\text{CO}_2$ in the summer water column of Gaoyang backwater area in Pengxi River, Three Gorges Reservoir. *J Lake Sci*, 2012, **24**(2): 190-196. DOI: 10.18307/2012.0204. [郭劲松, 蒋滔, 李哲等. 三峡水库澎溪河流域高阳回水区夏季水体 CO₂分压日变化特性. 湖泊科学, 2012, **24**(2): 190-196.]
- [6] Barros N, Cole JJ, Tranvik LJ *et al.* Carbon emission from hydroelectric reservoirs linked to reservoir age and latitude. *Nature Geoscience*, 2011, **4**(9): 593-596. DOI: 10.1038/ngeo1211.
- [7] Li SY, Bush RT, Ward NJ *et al.* Air-water CO₂ outgassing in the Lower Lakes (Alexandrina and Albert, Australia) following a millennium drought. *Science of the Total Environment*, 2016, **542**: 453-468. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.10.070.
- [8] Xiao QT, Xu XF, Duan HT *et al.* Eutrophic Lake Taihu as a significant CO₂ source during 2000—2015. *Water Research*, 2020, **170**: 115331. DOI: 10.1016/j.watres.2019.115331.
- [9] Yi ZH, Li SY, Tang W *et al.* Dynamics and driving factors of the river $p\text{CO}_2$ in the Three Gorges Reservoir area with urbanization gradients. *J Lake Sci*, 2020, **32**(4): 1020-1028. DOI: 10.18307/2020.0411. [易子涵, 李思悦, 唐薇等. 三峡库区不同城镇化梯度下河流 $p\text{CO}_2$ 动态及驱动因素. 湖泊科学, 2020, **32**(4): 1020-1028.]
- [10] Raymond PA, Hartmann J, Lauerwald R *et al.* Erratum: Global carbon dioxide emissions from inland waters. *Nature*, 2014, **507**(7492): 387. DOI: 10.1038/nature13142.
- [11] Chen FR, Zheng XL, Zheng L *et al.* The distribution and influencing factors of carbon dioxide in the surface seawater of the south Yellow Sea during spring. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, **38**(3): 732-736. [陈发荣, 郑晓玲, 郑立等. 春季南黄海表层海水中二氧化碳的分布特征及其影响因素. 光谱学与光谱分析, 2018, **38**(3): 732-736.]
- [12] Peng X, Liu CQ, Wang BL *et al.* Spatiotemporal characteristics and diffusion flux of partial pressure of dissolved carbon dioxide ($p\text{CO}_2$) in the river-reservoir system as exemplified by the Liuchonghe River, Hongjiadu Reservoir and Hongfenghu Lake. *Earth and Environment*, 2013, **41**(2): 97-103. [彭希, 刘丛强, 王宝利等. 河流-水库体系水体表层 $p\text{CO}_2$ 时空变化特征及其扩散通量——以六冲河、洪家渡水库、红枫湖为例. 地球与环境, 2013, **41**(2): 97-103.]
- [13] Zhao M, Jiao SL, Liang H *et al.* Temporal and spatial variation of carbon dioxide partial pressure and exchange flux characteristics in the backwater area of Wanfeng Lake Reservoir. *Environmental Chemistry*, 2019, **38**(6): 1307-1317. [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. 环境化学, 2019, **38**(6): 1307-1317.]
- [14] Liu TZ, Wang BL, Zhu SX *et al.* Temporal and spatial changes of partial pressure and diffusion flux of carbon dioxide at the water-air interface of Hongfeng Reservoir. *Earth and Environment*, 2019, **47**(6): 851-856. [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. 地球与环境, 2019, **47**(6): 851-856.]
- [15] Zhang Q. The stability of carbon sink effect related to carbonate rock dissolution: A case study of the Caohai Lake geological carbon sink. *Acta Geoscientica Sinica*, 2012, **33**(6): 947-952. [张强. 岩溶地质碳汇的稳定性——以贵州草海地质碳汇为例. 地球学报, 2012, **33**(6): 947-952.]
- [16] Chen ZT, Xia PH, Wei XS *et al.* CH₄ concentration distribution and CH₄, CO₂ emission flux of pore water in sediment of different vegetation areas of Caohai wetland. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2017, **45**(11): 230-235. [陈忠婷, 夏品华, 卫晓松等. 草海湿地不同植被区沉积物中孔隙水 CH₄ 浓度分布与 CH₄、CO₂ 排放通量研究. 江苏农业科学, 2017, **45**(11): 230-235.]
- [17] National Meteorological Science Data Center. [Http://data.cma.cn/data/weatherBk.html](http://data.cma.cn/data/weatherBk.html). [国家气象科学数据中心. [Http://data.cma.cn/data/weatherBk.html](http://data.cma.cn/data/weatherBk.html).]
- [18] Xia PH, Kong XL, Yu LF. Effects of land-use and landscape pattern on nitrogen and phosphorus exports in Caohai Wetland Watershed. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(8): 2983-2989. DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2015.0681. [夏品华, 孔祥量, 喻理飞. 草海湿地小流域土地利用与景观格局对氮、磷输出的影响. 环境科学学报, 2016, **36**(8): 2983-2989.]
- [19] Xiang YH, Huang WL, Wu ZK *et al.* eds. Scientific investigation report of Caohai. Guiyang: Guizhou People's Press, 1986. [向应海, 黄威廉, 吴至康等. 草海科学考察报告. 贵阳: 贵州人民出版社, 1986.]
- [20] Yu YX, Liu CQ, Wang FS *et al.* Spatiotemporal characteristics and diffusion flux of partial pressure of dissolved carbon dioxide ($p\text{CO}_2$) in Hongjiadu Reservoir. *Chinese Journal of Ecology*, 2008, **27**(7): 1193-1199. [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. 生态学杂志, 2008, **27**(7): 1193-1199.]
- [21] Cao XX, Wu P, Han ZW *et al.* Factors controlling the isotope composition of dissolved inorganic carbon in a Karst-dominated wetland catchment, Guizhou Province, Southwest China. *Environmental Earth Sciences*, 2016, **75**(14): 1-14. DOI: 10.1007/s12665-016-5899-4.
- [22] Parkhurst DL, Appelo CAJ. User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. US Geological Survey, 1999. DOI: 10.3133/wri994259.
- [23] Cole JJ, Caraco NF. Atmospheric exchange of carbon dioxide in a low-wind oligotrophic lake measured by the addition of SF₆. *Limnology and Oceanography*, 1998, **43**(4): 647-656. DOI: 10.4319/lo.1998.43.4.0647.
- [24] Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 1992, **97**(C5): 7373. DOI: 10.1029/92jc00188.
- [25] Varol M, Li SY. Biotic and abiotic controls on CO₂ partial pressure and CO₂ emission in the Tigris River, Turkey. *Chemical Geology*, 2017, **449**: 182-193. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2016.12.003.
- [26] Duarte CM, Prairie YT, Montes C *et al.* CO₂ emissions from saline lakes: A global estimate of a surprisingly large flux. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2008, **113**(G4): 1-7. DOI: 10.1029/2007jg000637.
- [27] Wen ZD, Song KS, Zhao Y *et al.* Seasonal variability of greenhouse gas emissions in the urban lakes in Changchun, China. *Environmental Science*, 2016, **37**(1): 102-111. DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.01.015. [温志丹, 宋开山, 赵莹等. 长春城市水体夏秋季温室气体排放特征. 环境科学, 2016, **37**(1): 102-111.]
- [28] Wang HJ, Liu ZH, Zeng C *et al.* Hydrochemical variations of Huanglong spring and the stream in Huanglong ravine, Sichuan Province. *Geochimica*, 2009, **38**(3): 307-314. DOI: 10.19700/j.0379-1726.2009.03.010. [王海静, 刘再华, 曾成等. 四川黄龙沟源头黄龙泉水及其下游溪水的水化学变化研究. 地球化学, 2009, **38**(3): 307-314.]
- [29] Liu ZH, Groves C, Yuan DX *et al.* Study on the hydrochemical variations caused by the water-rock-gas interaction—an example from the Guilin Karst Experimental Site. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2003, **30**(4): 13-18. [刘再华, Chris Groves, 袁道先等. 水-岩-气相互作用引起的水化学动态变化研究——以桂林岩溶试验场为例. 水文地质工程地质, 2003, **30**(4): 13-18.]
- [30] Cole JJ, Caraco NF, Kling GW *et al.* Carbon dioxide supersaturation in the surface waters of lakes. *Science*, 1994, **265**(5178): 1568-1570. DOI: 10.1126/science.265.5178.1568.
- [31] Ding H, Liu CQ, Lang YC *et al.* Recent advances in the research of gaseous carbon exchange between river water and air interface. *Journal of Shanghai University: Natural Science Edition*, 2015, **21**(3): 275-285. [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. 上海大学学报: 自然科学版, 2015, **21**(3): 275-285.]
- [32] Cao XX. Research on geochemical processes of karst wetland watershed based on water chemistry and stable isotopes [Dissertation]. Guizhou: Guizhou University, 2016. [曹星星. 基于水化学与稳定同位素的岩溶湿地流域地球化学过程研究[学位论文]. 贵州: 贵州大学, 2016.]
- [33] Su RL, Li W. Advances in research on photosynthesis of submerged macrophytes. *Chinese Bulletin of Botany*, 2005, **40**(S1): 128-138. [苏睿丽, 李伟. 沉水植物光合作用的特点与研究进展. 植物学通报, 2005, **40**(S1): 128-138.]
- [34] Yue GF, Wang JX, Zhu MY *et al.* Progress of inorganic carbon acquisition by algae(II): Mechanism and regulation. *Marine Sciences*, 2003, **27**(6): 31-34. [岳国峰, 王金霞, 朱明远等. 藻类无机碳营养的研究进展(II)——藻类利用无机碳的机理及其调节. 海洋科学, 2003, **27**(6): 31-34.]
- [35] Wu QX, Han GL, Tao FX *et al.* Chemical characterization of rainwater in a Karst rural site: A case study of Puding, China. *Environmental Science*, 2011, **32**(1): 26-32. DOI: 10.13227/j.hjxx.2011.01.004. [吴起鑫, 韩贵琳, 陶发祥等. 西南喀斯特农村降水化学研究: 以贵州普定为例. 环境科学, 2011, **32**(1): 26-32.]
- [36] Cao YP, Yuan RL, Jiao SL *et al.* Distribution characteristics of partial pressure of carbon dioxide during thermal stratification in summer in Guangzhao Reservoir. *Environmental Science & Technology*, 2018, **41**(6): 15-21. [曹玉平, 袁热林, 焦树林等. 光照水库夏季分层期间二氧化碳分压分布特征. 环境科学与技术, 2018, **41**(6): 15-21.]
- [37] Fang LJ, Liu DF, Yang ZJ *et al.* Effects of water temperature on the phytoplankton community structure. *Environmental Science & Technology*, 2014, **37**(S2): 45-50. [方丽娟, 刘德富, 杨正健等. 水温对浮游植物群落结构的影响实验研究. 环境科学与技术, 2014, **37**(S2): 45-50.]
- [38] Yan N, Pan H, Wang Y *et al.* Anniversary variety and quantity characteristic of phytoplankton in Caohai Lake of Weining. *Environmental Science & Technology*, 2010, **33**(S2): 55-58. [晏妮, 潘鸿, 王洋等. 威宁草海浮游植物时空分布及其

- 数量特征. 环境科学与技术, 2010, **33**(S2): 55-58.]
- [39] Li JH, Pu JB, Sun PA *et al.* Research on greenhouse gas exchange fluxes at the water-gas interface in reservoir areas with different geological backgrounds in summer. *Environmental Science*, 2015, **36**(11): 4032-4042. DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.11.012. [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. 环境科学, 2015, **36**(11): 4032-4042.]
- [40] Natchimuthu S, Sundgren I, Gålfalk M *et al.* Spatiotemporal variability of lake pCO₂ and CO₂ fluxes in a hemiboreal catchment. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2017, **122**(1): 30-49. DOI: 10.1002/2016JG003449.
- [41] Wen ZD, Song KS, Shang YX *et al.* Carbon dioxide emissions from lakes and reservoirs of China: A regional estimate based on the calculated pCO₂. *Atmospheric Environment*, 2017, **170**: 71-81. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2017.09.032.
- [42] Marcé R, Obrador B, Morguá JA *et al.* Carbonate weathering as a driver of CO₂ supersaturation in lakes. *Nature Geoscience*, 2015, **8**(2): 107-111. DOI: 10.1038/ngeo2341.
- [43] Chen B, Yang R, Liu ZH *et al.* Effects of aquatic phototrophs on diurnal hydrochemical and δ¹³C_{DIC} variations in an epikarst spring and two spring-fed ponds of Laqiao, Maolan, SW China. *Geochimica*, 2014, **43**(4): 375-385. DOI: 10.19700/j.0379-1726.2014.04.008. [陈波, 杨睿, 刘再华等. 水生光合生物对茂兰拉桥泉及其下游水化学和 δ¹³C_{DIC} 昼夜变化的影响. 地球化学, 2014, **43**(4): 375-385.]
- [44] Mo X, Pu JB, Yuan DX *et al.* Diel variation and influence factors of dissolved inorganic carbon in a surface creek fed by a Karst subterranean stream in subtropical area, SW China. *Quaternary Sciences*, 2014, **34**(4): 873-880. [莫雪, 蒲俊兵, 袁道先等. 亚热带典型岩溶区地表溪流溶解无机碳昼夜变化特征及其影响因素. 第四纪研究, 2014, **34**(4): 873-880.]
- [45] Cao YP, Deng FY, Jiao SL *et al.* Research of distribution characteristics and influencing factors of pCO₂ in Hong-Shui River Longtan Reservoir in summer. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2018, **34**(6): 521-527. [曹玉平, 邓飞艳, 焦树林等. 红水河龙滩水库夏季 CO₂分压分布特征及影响因素. 生态与农村环境学报, 2018, **34**(6): 521-527.]
- [46] Wang FS, Wang BL, Liu CQ *et al.* Carbon dioxide emission from surface water in cascade reservoirs-river system on the Maotiao River, southwest of China. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(23): 3827-3834. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.04.014.
- [47] Knoll LB, Vanni MJ, Renwick WH *et al.* Temperate reservoirs are large carbon sinks and small CO₂ sources: Results from high-resolution carbon budgets. *Global Biogeochemical Cycles*, 2013, **27**(1): 52-64. DOI: 10.1002/gbc.20020.