

河流水—气界面 CO₂脱气时间尺度变化研究进展*

叶昕霞¹, 张陶^{2**}, 蒲俊兵², 李建鸿¹

(1: 中国地质科学院岩溶地质研究所, 自然资源部/广西壮族自治区岩溶动力学重点实验室, 桂林 541004)

(2: 重庆师范大学地理与旅游学院, 长江上游湿地科学研究重庆市重点实验室, 三峡库区地表生态过程重庆市野外科学观测研究站, 重庆 401331)

摘要: 河流作为连接陆地和海洋碳库之间的通道, 是全球内陆水体碳排放最主要的载体, 在全球碳循环中发挥着至关重要的作用。全球河流水—气界面二氧化碳(CO₂)脱气显著的时间异质性特征研究有助于深入理解其碳循环过程与机制, 也为准确评估碳通量以及完善碳循环模型提供了科学支撑。本文系统梳理了国内外的相关研究成果, 总结了目前河流CO₂脱气通量在昼夜、季节以及多年尺度上的动态变化及其影响因素, 指出其昼夜变化与季节变化存在一定的周期性, 并对不同空间尺度上CO₂脱气通量的时间差异进行讨论。同时分析当前研究中的不足, 认为缺乏河流二氧化碳分压(pCO₂)与CO₂脱气系数(*k*)高分辨率且长期连续的直接测量, 限制了河流CO₂脱气通量时间尺度变化的周期性及相互之间关系的厘定, 使得气候变化与人类活动对河流CO₂脱气时间动态的影响仍然难以量化与预测。最后, 根据目前存在的问题, 展望了未来的研究重点, 为全球河流水—气界面碳循环过程与机制、模型研究提供新的思路与方向, 以及可以更准确地评估和预测未来河流碳排放的变化趋势。

关键词: 全球碳循环; 水—气界面; CO₂脱气; 时间尺度

A review on the time scale of CO₂ degassing across water-air interface in river*

Ye Xinxia¹, Zhang Tao^{2**}, Pu Junbing² & Li Jianhong¹

(1: *Key Laboratory of Karst Dynamics, MNR/Guangxi, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, P.R. China*)

(2: *College of Geography and Tourism, Chongqing Normal University, Wetland Science Research Center of the Upper Reaches of the Yangtze River, Three Gorges Reservoir Area Earth Surface Ecological Processes of Chongqing Observation and Research Station, Chongqing 401331, P.R. China*)

Abstract: Rivers, as a conduit linking the carbon pools between land and ocean, are considered to be the most important carriers of carbon emissions from inland water bodies and play a crucial role in the global carbon cycle. The study of the significant temporal heterogeneity of carbon dioxide (CO₂) degassing across the global river water-gas interface not only contributes to a deeper understanding of its carbon cycle processes and mechanisms, but also provides scientific support for the accurate assessment of carbon fluxes and the refinement of carbon cycle models. Here, we reviewed systematically the relevant researches in China and abroad and summarized the current dynamics of CO₂ degassing fluxes in rivers at diurnal, seasonal and multi-year scales and its influencing factors. Then, a certain periodicity of diurnal and seasonal variations was demonstrated. In addition, we discussed the temporal differences of CO₂ degassing fluxes at different spatial scales. We believed that the lack of high resolution and long-term continuous direct measurements of river CO₂ partial pressure and CO₂ degassing coefficients limited the periodicity of river CO₂ degassing and its relationship with each other, making it still difficult to quantify and predict the impact of climate change and human activities on the temporal dynamics of river CO₂ degassing. Finally, we prospected the emphasis of future research according to the current problems, which provided new ideas and directions for the study of global river water-air interface carbon cycle processes, mechanisms

* 2022-05-06 收稿; 2022-09-03 收修改稿。

国家自然科学基金项目(41907172, 41977166)和重庆师范大学人才引进/博士启动基金项目(21XLB048)联合资助。

** 通信作者; E-mail: tao21mi@163.com。

and modelling, as well as more accurate assessment and prediction of future trends in river carbon emissions.

Keywords: Global carbon cycle; water-air interface; CO₂ degassing; time scale

一直以来,二氧化碳(CO₂)等气体排放导致的温室效应及其引发的一系列环境问题困扰着各个国家,其中化石燃料燃烧产生的CO₂排放量位居首位^[1]。因此,为了更清晰地了解地球各个碳库(陆地、海洋、大气和岩石圈)的储存量和彼此之间的交换机制,大量的科学研究集中在全球碳循环过程^[2]。河流作为连接陆地生态系统和海洋两大活动碳库的主要通道^[3],尽管只占了地球表面很小的一部分,约为0.58%±0.06%^[4],但它们对区域碳收支的影响在全球碳循环中起着关键的作用^[5-14]。通常,河流主要向海洋中输送总有机碳(total organic carbon, TOC)和溶解无机碳(dissolved inorganic carbon, DIC)约为0.90~0.95 Pg C/a^[5-9]。但近几年的研究显示河流系统(包括溪流)存在显著的CO₂脱气作用(degassing),其每年脱气碳通量高达1.8 Pg C,与大陆净碳累积(2.2 Pg C/a)相当^[5,6,8,10-13]。因此全球河流水-气界面CO₂脱气作为全球碳循环的重要组成部分,需在全球碳收支评价中进行更深入的考虑^[14]。

目前对全球内陆水体水-气界面CO₂脱气通量评估仍存在巨大的差异。Cole等^[5,15]曾保守估计内陆水生系统向大气中排放的CO₂为0.75 Pg C/a,其中全球80多条大河的碳通量约为0.15~0.3 Pg C/a,在此基

表1 全球范围内水体的碳排放通量估算
Tab.1 The carbon emission fluxes estimation from global water bodies

水体类型	CO ₂ 估算通量/ (Pg C/a)	参考文献
内陆水域	0.75	[5, 15]
内陆水域	1.4	[8]
内陆水域	0.75~1.4	[2]
内陆水域	2.1	[12]
内陆水域	3.9	[18]
内陆水域	1.40~3.28	[19]
80多条大河流	0.15~0.3	[5, 15]
河流和溪流	0.56	[2]
河流和溪流	1.8±0.25	[12]
河流和溪流	0.65(0.483~0.846)	[17]
河流和溪流	2.58	[23]
河流和溪流	2.0±0.2	[20]

础上,从大区域和全球尺度评估河流CO₂脱气通量的研究日益增多^[5,8,12,15-18]。迄今为止,内陆水域CO₂脱气通量评估在0.75~3.9 Pg C/a之间,处于高不确定性水平。虽然河流面积仅占全球内陆水域总面积的20%,但内陆水域总CO₂脱气通量中大约有26.7%~64.4%来自河流和溪流,这意味着全球河流水-气界面CO₂脱气通量的研究对于量化和理解内陆水域对全球碳循环的贡献至关重要^[2,5,8,12,16-19]。从过去十余年来看,全球河流水-气界面CO₂脱气通量估算值平均增长0.3 Pg C/a^[18],但目前最新且时间分辨率最高的通量可达(2.0±0.2) Pg C/a,较之前更为保守^[20],这突出显示了其高度的不确定性和巨大的数据缺口。尤其是河流CO₂脱气通量显著的时空异质性给全球河流水-气界面碳循环过程研究及通量评估带来了极大的困难^[12,20-21]。尽管河流CO₂脱气通量热点区域典型案例不断增加^[13,22-23](表1),其空间性的数据缺口正在不断缩小,但关于河流CO₂脱气通

量显著的时间异质性仍然缺乏更系统的研究。

目前,关于全球河流CO₂脱气通量时间尺度变化的研究主要集中在日(昼夜和个体事件)、季节以及多年时间尺度变化及其影响因素上^[21,24-30]。然而,这些研究更多的是从不同气候区、河流等级等空间尺度分析单一的时间尺度变化规律,缺乏对全球河流CO₂脱气通量不同时间尺度变化特征及驱动机制的归纳与总结。即使Liu等^[20]和Gómez-Gener等^[31]从统计分析的角度研究了全球河流CO₂脱气通量的季节变化(月尺度)和昼夜变化(天尺度)规律及其影响因素,但对于全球河流CO₂脱气通量存在的日(昼夜和个体事件)、季节以及多年时间尺度变化的周期性及其相互之间的关系仍然知之甚少,这无疑使得我们很难约束全球河流水-气界面CO₂脱气的时间动态过程与机理,也给全球河流水-气界面CO₂脱气通量的准确评估、未来变化趋势的预测以及碳循环模型的完善带来极大的困难。

目前全球河流CO₂脱气通量(F)估算通常使用的基础概念公式为^[32]:

$$F = k \times K_h \times (p\text{CO}_{2\text{water}} - p\text{CO}_{2\text{air}}) \quad (1)$$

式中, k 为水-气界面CO₂脱气系数; $p\text{CO}_{2\text{water}}$ 为河流水体中的CO₂分压($p\text{CO}_2$); $p\text{CO}_{2\text{air}}$ 为大气中的 $p\text{CO}_2$; K_h 为CO₂基于温度的亨利定律常数。

通常大气 CO₂浓度被认为是比较稳定的,因此河流 CO₂脱气通量主要受控于水体 $p\text{CO}_2$ 和 k 值。目前全球 CO₂脱气通量估算模型是基于河流 $p\text{CO}_2$ 、 k 的年尺度分辨率计算^[12],明显与其影响因素包括气候、土壤呼吸作用、陆地生态系统生产力等达到的小时、天及月尺度的分辨率不匹配^[33-35]。虽然关于河流 $p\text{CO}_2$ 与 k 的监测尤其是高分辨率的监测方法得到了一定的发展^[36-40],但对于河流 $p\text{CO}_2$ 与 k 的直接测量与监测仍显不足^[41-44],给河流生态系统 $p\text{CO}_2$ 的生物地球化学过程与 k 的物理过程机制的深入理解与总结带来困难,也限制了全球河流水—气界面 CO₂脱气通量不同时间尺度变化关系的深入研究。因此,本文系统梳理了国内外的相关研究成果,总结和综述了全球河流 CO₂脱气通量不同时间动态过程及其影响因素,归纳了不同时间尺度变化的周期性及其相互之间的关系,并探讨了 $p\text{CO}_2$ 和 k 的影响,同时根据当前研究的不足,展望了未来的研究重点。

1 CO₂脱气的昼夜变化

1.1 $p\text{CO}_2$ 及 CO₂脱气通量变化趋势及影响因素

河流水生植物和微生物群落的代谢过程(光合作用和呼吸作用)与 $p\text{CO}_2$ 和 CO₂脱气通量的变化密切相关,其在昼夜交替发生的变化通常会使得河流水—气界面 CO₂脱气的周期性昼夜变化规律^[45-53]。日照时间的延长使得白天太阳辐射和温度激增,水生植物光合作用强度增加,水体中 $p\text{CO}_2$ 降低,从而促使大气 CO₂ 被河流吸收^[25,53-54]。相反,夜间植物的呼吸作用速率主导,消耗 O₂,释放 CO₂,致使水体 $p\text{CO}_2$ 增加(图 1)。在水生代谢过程中,净生态系统生产量(net ecosystem production, NEP)是影响河流 $p\text{CO}_2$ 的主要驱动因素,根据净生态系统生产量是初级生产量(gross primary production, GPP,白天占主导地位)和生态系统呼吸(ecosystem respiration, ER,夜间占主导地位)之间的差异关系,白天光合作用使 GPP 迅速增加, $p\text{CO}_2$ 随之降低,CO₂脱气通量在夜间(GPP<ER)达到了最大(20.875 mg C/(m²·d)),约为白天最大值(17 mg C/(m²·d))的 1.23 倍^[53]。因此初级生产受光照制约造成的昼夜循环,在开放的树冠系统河流中普遍存在^[55-56]。Gómez-Gener 等^[31]利用高频二氧化碳测量的全球汇编进一步证实了这一点,同时认为水色对光可用性的限制也是引起昼夜(24 h)变化的主要控制因素之一,这表明在这种变化模式中夜间 CO₂脱气通量的增加是白天光合作用固定 CO₂引起的。此外,河流 $p\text{CO}_2$ 的昼夜变化还受到碳酸盐系统、有机质的光化学氧化以及流量昼夜波动及其驱动的土壤呼吸 CO₂输入的影响^[57-59]。

然而,由于温度、光照和降水等因素的干扰,这种周期性昼夜变化规律可能会发生暂时性的改变。例如降水或融雪等个体事件显著改变了集水区的水文流动路径,影响土壤 CO₂的输入,加之稀释和活塞效应的交替作用,河流 $p\text{CO}_2$ 在短时间内出现复杂的变化^[21,37,60-61]。Zhang 等^[62]发现漓江干流水—气界面 CO₂脱气的周期性昼夜变化会被降雨打断,特别是下游河段,水位的上升使富含土壤 CO₂的“老水”输入河流, $p\text{CO}_2$ 和 CO₂脱气通量均呈现明显的增加趋势。在融雪期间,白天融雪水渗入,积雪前的土壤中 CO₂释放随着地下水输送至河流,导致 CO₂脱气最为活跃,相反在夜间冰冻期间则被抑制^[61,63]。暴风雨的发生能通过影响生物量以及冲刷河床扰乱河流水体生态系统的代谢过程,加之暴雨期间河流流量的波动明显,从而会削弱、消除以及打断 CO₂脱气通量周期性昼夜变化^[64-65]。

1.2 k 值的变化趋势及其影响因素

尽管 $p\text{CO}_2$ 水平在很大程度上反映了 CO₂脱气通量的动态特征,但 k 值的差异性对通量计算的影响也不容忽视,特别是在较短的时间范围内^[66]。风速作为河流中脱气系数的主要控制变量,白天和夜间风速之间的差异则会引起 CO₂脱气的昼夜变化^[67]。温度变化同样会使 k 产生昼夜波动,夜间温度的下降有助于对流,产生近地表湍流,增强 k 值,并将富含 CO₂的水从深处带到地表^[68]。Berg 和 Pace^[29]利用湍度相关法发现,河流水体热通量会影响湍流的混合,在流速平稳的状态下,白天的湍流运动可能被表面水的垂直温度分层抑制,而夜间水体中的大量热损失影响湍流运动,从而刺激到 CO₂的交换,致使脱气系数 k 产生昼夜差异。但目前在全球或区域河流水—气界面 CO₂脱气通量的评估中并未考虑到如此显著的昼夜变化,仅依靠白天测量 CO₂脱气通量无疑会严重低估河流水—气界面脱气通量^[31,69]。此外,河流 k 值通常还受到与湍流相关的地貌和水动力条件的控制,河道坡度、流速以及流量等也经常被用来估算河流 k 值^[39,70-71]。因而当降雨或

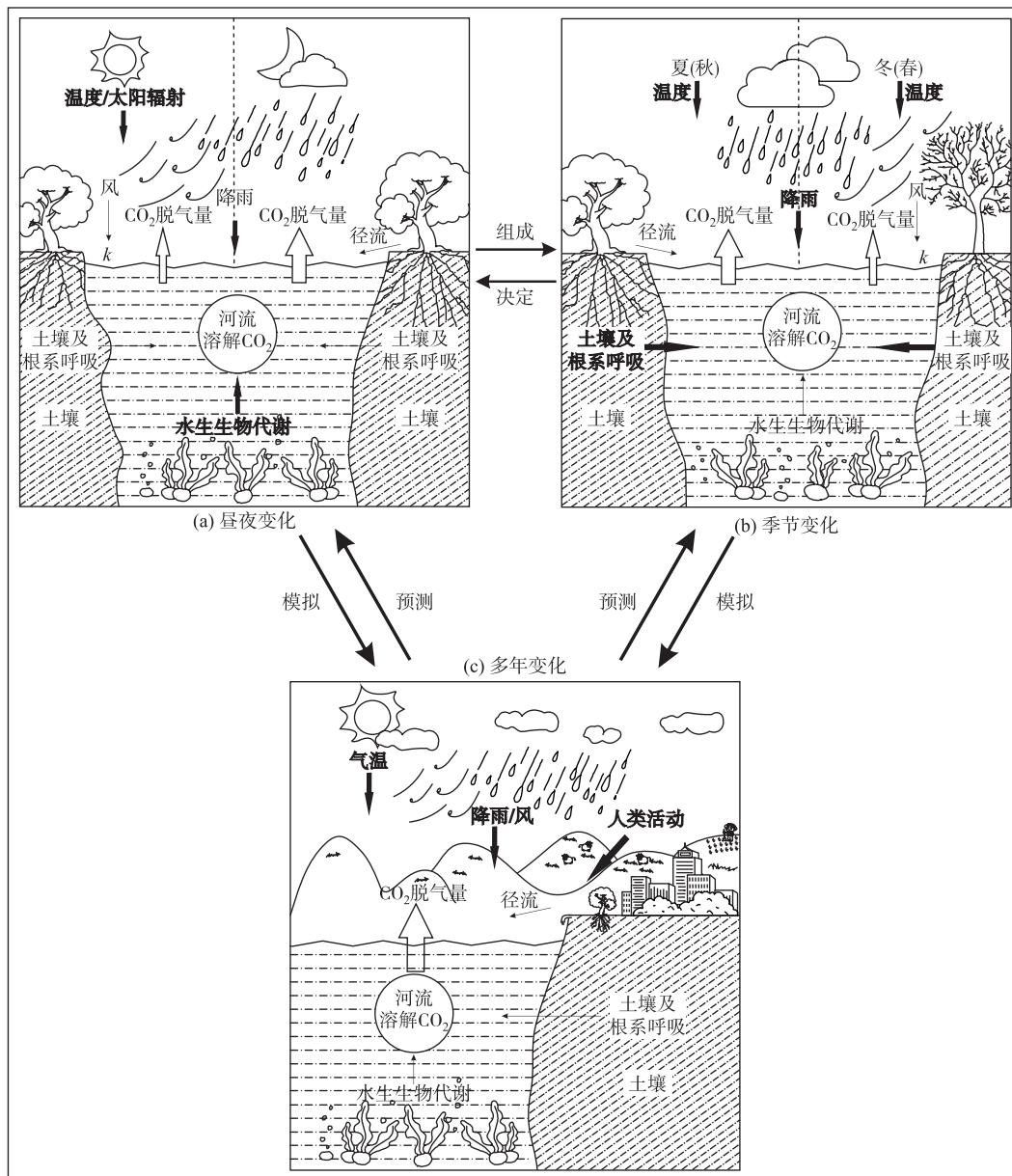


图1 河流水—气界面 CO₂脱气通量的不同时间尺度变化规律与驱动因素:

(a) 昼夜变化; (b) 季节变化; (c) 多年变化(加粗箭头与字体为主要驱动机制)

Fig.1 Drivers and patterns of CO₂ degassing across the water-gas interface in rivers at different time scales; (a) diurnal variation; (b) seasonal variation; (c) multi-year variation (where the bolded arrow and font are the main driving mechanisms)

融雪事件发生时,迅速发生变化的河流水动力条件(包括水位、流速以及流量等)无疑会对河流 k 值产生影响,进而导致昼夜 CO₂脱气通量的改变。

1.3 小结

在光合有效辐射及水生生物代谢过程的共同作用下,河流水—气界面 CO₂脱气通量表现出昼降夜升的

常规变化,同时由于水文因素的作用, k 值的时间异质性导致了昼夜尺度上 CO₂脱气通量的改变。这种昼夜变化规律是普遍存在的,是目前全球河流水-气界面碳通量评估中最高时间分辨率,最关键的是具有一定的周期性,这对于构建河流水-气界面碳排放模型提供准确的参数意义重大。但河流 CO₂脱气的周期性昼夜变化相对来说又是比较“脆弱”的,由于突发气象、生物以及物理性事件的影响,这种规律就会被削弱,甚至被打断,导致 CO₂脱气在短时间内发生变化。虽然从一个水文年的时间尺度上来看,其周期性的昼夜变化占据主导,但随着气候变化日益增多,极端气候频现,个体事件对河流水-气界面 CO₂脱气及其通量的影响仍将继续增加^[21]。因此,亟需厘定河流 CO₂脱气昼夜变化周期性特征及其与个体事件之间的相互关系^[20,31],从而为进一步了解河流 CO₂脱气过程及机理、为获得更加准确的时间变化参数并构建流域尺度水-气界面碳循环与通量模型提供科学支撑。

2 CO₂脱气的季节变化

2.1 pCO₂及 CO₂脱气通量变化趋势及影响因素

由于冷热更替、旱雨等气候条件的改变,河流温度、降雨量及流量等驱动河流水-气界面 CO₂脱气表现出季节性的周期变化。CO₂溶解度对温度的依赖性使得高温季节时期的 CO₂溶解度降低,并加速了土壤生物代谢的进程,积累的 CO₂通过地表径流和地下水快速进入河流,其水体 pCO₂水平升高^[22,72-74],河流 CO₂脱气通量显示出夏季和秋季普遍高于春季和冬季的规律^[75];然而持续的降雨干扰了河流水文过程,使土壤 CO₂浓度的变化进一步驱动河流水-气界面 CO₂脱气产生季节性的波动^[27,76-78](图1)。在位于典型亚热带季风区的西江下游及其主要支流,低温少雨和土壤微生物较弱的活动性使得输送给河流的 CO₂较少, pCO₂水平降低,但因原位水生生物代谢作用,旱季 pCO₂较稳定;雨季的高温增强了土壤细菌的活性,使 CO₂随降雨输送至河流过程中逐渐增加,水体 pCO₂显著高于旱季^[79-80]。但在经过连续降雨后,雨水不再渗透到土壤中,而是直接流入河流,此时流量增加产生的稀释作用降低了 pCO₂水平,甚至使之低于旱季。随着洪水退却,温度升高,河流水体 pCO₂回升,到早秋季节又受到浮游生物大量繁殖的影响而降低(图1)。相似的河流水体 pCO₂旱雨季节变化规律在涪公河下游、圣劳伦斯河以及高山溪流等同样被发现^[21-22,81]。总之,河流 pCO₂与 CO₂脱气受到气候条件、土壤呼吸作用、原位生物活动以及水文动态等因素的影响而表现出复杂的季节变化^[11,22,72,82-83]。

2.2 k 值的变化趋势及其影响因素

目前,研究表明河流 k 值主要受到气候条件、河流地貌以及水力条件等因素的影响^[42,70,84]。虽然河流 k 值的时间变化更具随机性,但根据 k 值与河流水力地貌及水力条件之间的关系,认为高流量阶段(丰水期)通过增加水体湍流及水面扰动提高流速,使 k 值升高^[42,61,85]。因而低流量阶段 CO₂脱气通量较小可能与此时期较少的湍流有关,此外地势较低的河流往往形成的宽河道以及低流速也为增强水生生物活性提供了有利条件^[86]。Borges 等^[87]还根据 1987 年 Jähne 等^[88]建立的数学模型得出脱气系数与风速的关系,春夏季较低的月平均风速使得其 k 值低于秋冬季。在降雨发生后,河流水位和流量等水动力条件发生相应的变化^[89-90],同样改变了河流 k 值,此影响程度远大于 k 对风速的响应^[62,91]。甚至有研究表明河流 k 值在旱季基流期间观察到的最低值也是受此影响^[78]。总之,在气候与水力条件控制下,河流 k 值对 CO₂脱气通量动态变化的影响甚至超过了河流 pCO₂^[42,92]。

2.3 小结

河流 CO₂脱气通量受到气候条件包括温度和降雨的混合驱动产生了夏秋季高但波动较大、冬春季低但稳定的季节变化特征。这种变化相对“固定”,冬季的低温少雨限制了土壤和河流生物代谢过程,流量及输入途径等水文动态表现平稳,所以河流 CO₂脱气通量在冬春季节较低且稳定;反之,高温和降雨的驱动使夏季的 CO₂脱气表现出“复杂多变”的特征。季节尺度是月尺度变化的一种体现,决定了相应季节昼夜变化的“本底值”,并且受到个体事件的显著影响。同时,季节变化又是河流一个水文年内的主要变化。因此,厘定河流 CO₂脱气通量的季节变化特征及其气候学意义,探讨季节变化与昼夜变化之间的关系及其周期性特征,对于理解河流水-气界面碳循环、构建流域水-气界面 CO₂脱气通量以及准确评估其排放通量均具有重要意义。

3 CO₂脱气的多年变化

3.1 pCO₂及 CO₂脱气通量变化趋势及影响因素

一个水文年的变化是综合了其昼夜及季节两种尺度变化的结果,在对不同水文年的情况进行对比后得到了河流 CO₂脱气的年际变化,这不仅受到气候条件变化驱动各种复杂因素的综合影响^[60-61, 80, 93-94],而且人类活动的影响也不容小觑^[6, 95-96]。据预测,洪水等极端事件会在整个 21 世纪频繁发生,局部洪水导致的流域上游 CO₂脱气通量也会进一步增加^[93-94]。极端洪水频率和强度的增加导致了亚马逊马德拉河的水位上升,从而引起 CO₂脱气通量波动(641~12253 mg C/(m²·d)),数据显示极端洪水年份的 CO₂脱气通量(11253 mg C/(m²·d))要比其他最高的数据(6223 mg C/(m²·d))高出 50%。此外根据 1968 年至今的 CO₂脱气通量,极端洪涝年的 CO₂脱气通量比正常年份高出 20%^[28],这说明气候变化、极端洪水和河流 CO₂脱气之间存在正反馈。Dinsmore 等^[37] 5 年来的研究证实,总水生碳(颗粒有机碳、溶解有机碳、溶解无机碳、CO₂等)输出的年际变化有 99% 都是降水和气温之间的相互作用引起的,气候变量的差异使得 CO₂浓度在采样期间呈现显著下降的年际变化趋势,虽然 CO₂脱气通量仅占总水生碳通量的 28.1%,但其通量估算的不确定性却最大。复杂多变的气候模式致使一些河流流量随时间推移持续上升,进而影响生物地球化学碳循环和温室气体通量^[96];并且在土地利用(人为活动)和气候变化(降雨、温度)的综合影响下,流域碳循环受到干扰而发生明显变化^[97-100](图 1)。集约化农业的开展和定期放牧等促进土壤 CO₂进入河流网络,改变了河流的碳动力学过程,致使 pCO₂平均水平明显提高^[22, 101-102]。同时,由于农业作物的大面积种植和耕作使植被覆盖及集水区的水文状况发生变化,提高了河流流量,从而促使 DIC 的排放量增加^[103]。过去 80 年间密西西比河碱度的大幅度增加正是受到了人类活动(农业实践)的影响,从而促进了河流 CO₂脱气^[104]。大坝建设则通过改变河流的生态系统和水文条件,干扰河流碳循环过程,致使长江流域自 1960 年以来养分不断积累,溶解 CO₂的浓度随之降低,CO₂脱气通量也在近几十年期间下降了 75%^[105-106]。不难发现,城市化进展中的河流 CO₂脱气通量是偏远和农村地区的 2~4 倍,这是由于高污染负荷的同时伴随着 CO₂浓度的升高^[107],并且城市建设中使用的石灰白云岩等碳酸盐岩作为城市河流的主要碳源,给水体 CO₂的变化带来了较大程度的影响^[108]。Kaushal 等^[96]也发现一旦流域内人类活动频繁,河流的碱度会随城市化进展呈上升趋势,河流 CO₂脱气通量沿城市化梯度显著增加。人类活动的开展不仅改变了土地利用类型,无疑也带来了水体污染问题。污染的产生一方面向河流直接输入 pCO₂^[95, 109-110],另一方面则通过改变营养盐(氮、磷等)负荷来改变 pCO₂水平^[111-113]。在污染程度较低的河流中,营养盐的增加促进了水生植物的生长,光合作用强烈,水体 CO₂浓度下降,反之在高污染的河流系统中营养盐的输入缓解了微生物的生长限制,从而促进水体 CO₂产生^[107]。

3.2 *k* 值的变化趋势及其影响因素

在对 *k* 的影响程度来看,由于当前的经验模型在一些间接驱动机制上还不够成熟^[42],使得流速等水文条件以及风速等环境条件变化对 *k* 的影响尚存在很大差异。Raymond 等^[84]建模得出 *k* 值会随水流速度和河流坡度的乘积而变化,但此模型主要来自小型河流,因为在溪流和中小型河流中水力条件对其影响更大,而在大型河流中风速的影响可能逐步提高^[61, 71]。*k* 的高度变异性在气候变化和人类活动的影响下也得到了充分体现,虽然溪流中的 *k* 依赖于流速,但它更多的与静止水体的表面湍流有关,而这反过来又取决于天气条件^[114]。暴雨、洪涝等极端气候年的径流量、流速等水动力条件与常规年份之间产生的较大差异,改变了影响 CO₂脱气的湍流条件,最终驱动河流 CO₂脱气的动态变化^[114]。同时,人类大兴水坝蓄水也在一定程度上改变了河流动力学,由于水流湍流度对水生光合作用的影响,致使水体 CO₂浓度改变,并且当风力驱动湍流,下游河段的 *k* 值在风和水流的综合作用下明显高于其他河段^[114-115]。相较于更易于测量或计算的 pCO₂,目前区域和全球河流 CO₂脱气通量估算中,量化 *k* 值依旧是最困难和最大的不确定性来源。并且关于 *k* 值的多年变化研究基本处于空白,尤其是人类活动引起的湍流变化(包括水库建设、航运等)的研究更甚,因此准确量化 *k* 值并建立与湍流、风速的关系刻不容缓。

3.3 小结

气候变化的加剧改变了河流生物地球化学过程和 CO₂动态,其显著年际变化与气候变量的差异密切相

关,人类活动与其相互作用对全球流域碳通量的影响也不容忽视。显然,河流 CO₂脱气的年际变化以昼夜尺度和季节尺度变化为基础,是两个变化的最终体现。而且目前全球及区域河流水-气界面碳脱气通量评估的主要时间分辨率主要是基于一个水文年^[12]。但由于极端个体事件驱动河流 CO₂脱气年际变化的“临时性”以及气候变化和人类活动驱动其多年变化的“长期性”,导致这种变化充满了不确定性,尤其是极端个体事件的影响。因此,为深入理解 CO₂脱气的多年变化提供数据和理论支撑,不仅需要高分辨率的监测,还需要长时间(数年~数十年)尺度的数据,以便清晰认知昼夜变化、季节变化的规律及其相互之间的关系,为准确量化人类活动或者气候变化提供理论指导,为预测河流水-气界面碳排放对气候变化和人类活动的响应模型提供必要支撑。

4 不同空间尺度的时间差异性

河流 CO₂脱气在空间上也会表现出显著的时间变化,如不同的气候区、河流等级、河流的不同河段等,甚至不同地质背景下的河流,在各时间尺度上存在的脱气过程、影响机制或数值差异,都对 CO₂脱气时间动态产生了更加复杂的影响。

4.1 气候区

全球尺度上看,不同气候区之间河流的 CO₂脱气通量主要受到太阳辐射和温度差异的影响。北方和热带/亚热带河流系统的昼夜变化幅度通常较小,因所处的陆地系统森林覆盖茂密,生物群落内部变化小,水生 GPP 和 CO₂昼夜脱气会受到轻微限制;而 CO₂脱气通量日变化最大的河流系统则是拥有开放树冠的温带河流,并且由于温带生态系统中生长季及休眠季的更替,在温度和河流水生生物过程驱动下,水体 pCO₂和 CO₂脱气通量有明显的季节趋势^[31,56]。Rasera 等^[67]在对亚马逊流域中 7 条河流进行观察中发现,其丰水期 pCO₂最高的季节变化规律与部分热带及亚热带河流相反^[79,116-119],这是由于稀释作用的影响,后者水体中 pCO₂在洪水期间呈现下降趋势。CO₂脱气通量的大小和速率在季节尺度上也可能是高度变化的,温带环境中较高的初级生产力通常与温暖的天气和较低的流量条件相吻合,因此溪流中地下水输入河流的 CO₂脱气通量并不大,反之在热带环境中,高流量条件和高初级生产力通常同时发生^[120]。

4.2 河流等级

Gómez-Gener 等^[31]发现,根据不同等级河流中相对应的驱动机制,河流 CO₂脱气的昼夜变化幅度在空间上有明显差异。具体而言,在较大的河流系统中,昼夜 CO₂振幅的变化可能源于水柱中光衰减的差异;而较小河流系统的河岸树冠的遮荫减少,导致初级生产力总量普遍增加进而表现出昼夜变化。通常,小型溪流中的 CO₂主要来源于陆地有氧呼吸作用,随着河流等级上升,河流内部水生光合生物代谢过程增强,从而驱动了河流 CO₂脱气更平衡的昼夜变化趋势。研究预计,新陈代谢对 CO₂脱气通量的季节性贡献在 15%~50%,秋季来自内部生产的 CO₂最多,冬季最少^[121]。同时由于土地利用在很大程度上受到人类活动影响,营养物质和光照等环境条件随之改变,最终使河流网络中的代谢模式发生变化,进一步影响到河流碳循环,其影响的性质由流域大小决定。对于较小的溪流而言,人类活动增加了营养物质和光照强度,提高了初级生产总量,但在较大的溪流和河流中差别不大^[122]。

4.3 地质背景

另外,岩性等地质背景的差异也会导致河流 CO₂脱气通量有不同的时间变化趋势。碳酸盐岩河流在调节区域和全球碳循环方面可能比非碳酸盐岩河流发挥着更重要的作用^[123-124]。由于在岩溶河流系统中,强烈的碳酸盐矿物溶解和光合作用迅速吸收 DIC,当河流从硅质地层流经碳酸盐岩地层时,强烈的岩溶作用使得 pCO₂水平及 CO₂脱气量呈明显下降趋势^[46,123]。Zhang 等^[54]发现以碳酸盐岩为主的岩溶区河段的水体因沉积作用(碳酸盐平衡系统:CaCO₃+CO₂+H₂O↔Ca²⁺+2HCO₃⁻)通常具有较高的 DIC 含量和 pCO₂,其 CO₂脱气通量在季节变化方面表现出夏季远高于冬季的现象,但是碳酸盐岩和碎屑岩混合区河段的河水 CO₂脱气通量则表现为冬夏季相对较稳定。此外,两个不同岩性河流 CO₂脱气的昼夜变化规律也表现出显著的差异。

4.4 小结

由于不同气候区气温、降水以及太阳辐射的明显差异,使其驱动的水生生物代谢过程、森林覆盖度、土

壤 CO_2 浓度和输入以及流动途径等一系列的生物、物理及化学过程产生了不同的组合效应,此外不同的空间尺度流域也会形成差异化的时间变化规律,最终导致河流 CO_2 脱气通量存在时间差异性。通过对不同空间尺度的河流 CO_2 脱气时间异质性进行研究,量化多种参数对 CO_2 脱气的作用比例,从而为完善河流水—气界面 CO_2 脱气时间动态的过程机制提供支撑。

5 展望

1) 开展河流 $p\text{CO}_2$ 和 CO_2 脱气时间变化规律研究。河流 CO_2 脱气存在的短时间、季节以及多年尺度变化并不能完全涵盖其实际存在的时间动态。但是,目前河流 $p\text{CO}_2$ 和 CO_2 脱气时间尺度变化的研究中,通常是以昼夜、个体事件、季节以及多年变化为主要的动态。缺乏对于不同时间尺度相互之间关系的总结与整合,河流 $p\text{CO}_2$ 和 CO_2 脱气不同时间尺度变化的研究现在还存在巨大的挑战。因此,开发并利用更精确稳定的长期自动化测量系统直接原位测量水体溶解 CO_2 的浓度来获得高分辨率且长期不间断的监测数据^[40-41],进而分析河流 $p\text{CO}_2$ 和 CO_2 脱气昼夜变化和个体事件变化的周期性及相互关系,探讨短时间变化对其季节变化的影响,从而获得关键时间变化参数,为建立准确及可扩展的流域尺度通量评估模型,从而更加深入理解河流水—气界面 CO_2 脱气过程及机理及完善全球碳循环模型做出贡献。

2) CO_2 脱气系数的直接测量与模型构建。目前河流水—气界面 k 值的获取,通常是利用全球经验模型,但是由于 k 值及其影响因素包括风速、湍流、坡度等高度的时空异质性,使其计算一直存在较大的误差,给水—气界面 CO_2 脱气通量估算带来很大的不确定性。 k 值作为量化和预测河流水—气界面 CO_2 脱气过程及其通量的关键因素,更应该通过不断完善的监测和测试方法如气体示踪法、浮游箱法以及涡度相关法等直接获取典型流域、区域的值,并分析其影响因素, k 值的正确参数化以及构建适用于不同区域、流域的模型对于准确评估河流水—气界面碳排放过程及通量具有重要意义。

3) 缺乏人类活动影响及其量化的研究。研究表明一系列的人类活动包括农业活动、水利工程、旅游活动以及城市化等不仅改变了河流的物理形态,还带来了大量污水及营养盐,河流碳的生物地球化学过程受到很大的影响。虽然目前报道了人类活动对水—气界面碳排放影响的个别案例,但是对于人类活动对河流水—气界面碳排放的影响仍然缺乏依据,尤其是缺乏人类活动引起的个体事件的变化机制。比如,水库或水电站建设引起的 $p\text{CO}_2$ 和 k 值长时间尺度变化以及旅游活动如游船引起的 k 值短时间尺度波动,而这些都很难量化与预测,导致人类活动对河流 CO_2 脱气不同时间尺度变化的影响缺乏研究,这限制了河流水—气界面碳排放的评估以及全球河流碳循环模型的完善。因此,有必要对人类活动影响下的河流水—气界面碳排放不同时间尺度变化进行深入研究,了解其中物理、生物及化学作用机理对全球河流碳排放的潜在影响,为预测未来河流碳循环趋势以及减少其碳排放提供重要依据。

4) 加强河流 CO_2 脱气的气候学研究。气候变化是全面的也是显著的,是不确定、可变的,它直接或间接地控制河流碳循环,反过来河流碳循环也会引起气候的响应。气候条件包括温度、降水以及太阳辐射,在驱动河流 CO_2 脱气时间尺度变化中始终发挥着关键作用,但其驱动的各种生物地球化学过程在何种时间分辨率上影响了 CO_2 脱气并没有得到有效充分的研究。但显然,气候条件的基本监测已经实现并获得了极高分辨率(秒级别)且长期的数据,这与 CO_2 脱气目前的年分辨率并不匹配^[12,20]。因此,有必要针对河流水—气界面 CO_2 脱气过程在这些复杂的条件和过程下的响应开展长期且高分辨率的监测与研究,并探讨其背后的气候学意义^[20],进而构建全球河流 CO_2 脱气通量估算模型,从而提高全球河流水—气界面碳脱气通量估算的准确性以及更好地预测气候变化对河流碳循环的影响。

5) 构建与扩展流域尺度水—气界面碳脱气通量估算模型。全球河流水—气界面 CO_2 脱气通量仍然存在巨大的数据缺口,区域代表性不够以及流域尺度研究的不足使得不同空间尺度上的差异对比仍然缺乏统一有效的方法与框架。在河流 $p\text{CO}_2$ 和 k 直接测量的基础上,借助高分辨率遥感观测技术^[125],利用河流 CO_2 脱气的时间变化参数,从流域尺度上将构建可扩展的河流碳循环动力学模型,对流域尺度 CO_2 脱气过程进行有效的模拟和量化,从而实现不同流域与区域间水—气界面碳循环及通量的对比,为深入理解全球河流水—气界面碳循环过程及机理、准确计算陆地碳收支、建立完善河流水—气界面碳循环模型做出贡献。

6 参考文献

- [1] Downing JP, Cataldo DA. Natural sinks of CO₂: Technical synthesis from the palmas del mar workshop. *Water Air and Soil Pollution*, 1992, **64**(1): 439-453. DOI: 10.1007/BF00477115.
- [2] Aufdenkampe AK, Mayorga E, Raymond PA *et al.* Riverine coupling of biogeochemical cycles between land, oceans, and atmosphere. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 2011, **9**(1): 53-60. DOI: 10.1890/100014.
- [3] 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.]
- [4] Allen GH, Pavelsky TM. Global extent of rivers and streams. *Science*, 2018, **361**(6402): 585-588. DOI: 10.1126/science.aat0636.
- [5] Cole JJ, Prairie YT, Caraco NF *et al.* Plumbing the global carbon cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems*, 2007, **10**(1): 172-185. DOI: 10.1007/s10021-006-9013-8.
- [6] Regnier P, Friedlingstein P, Ciais P *et al.* Anthropogenic perturbation of the carbon fluxes from land to ocean. *Nature Geoscience*, 2013, **6**(8): 597-607. DOI: 10.1038/ngeo1830.
- [7] Battin TJ, Kaplan LA, Findlay S *et al.* Biophysical controls on organic carbon fluxes in fluvial networks. *Nature Geoscience*, 2008, **1**(2): 95-100. DOI: 10.1038/ngeo101.
- [8] Tranvik LJ, Downing JA, Cotner JB *et al.* Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnology and Oceanography*, 2009, **54**(6part2): 2298-2314. DOI: 10.4319/lo.2009.54.6_part_2.2298.
- [9] Kosten S, Roland F, Da Motta Marques DML *et al.* Climate-dependent CO₂ emissions from lakes. *Global Biogeochemical Cycles*, 2010, **24**(2). DOI: 10.1029/2009gb003618.
- [10] Richey JE, Melack JM, Aufdenkampe AK *et al.* Outgassing from Amazonian Rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric CO₂. *Nature*, 2002, **416**(6881): 617-620. DOI: 10.1038/416617a.
- [11] Butman D, Raymond PA. Significant efflux of carbon dioxide from streams and rivers in the United States. *Nature Geoscience*, 2011, **4**(12): 839-842. DOI: 10.1038/ngeo1294.
- [12] Raymond PA, Hartmann J, Lauerwald R *et al.* Erratum: Global carbon dioxide emissions from inland waters. *Nature*, 2013, **507**(7492): 387. DOI: 10.1038/nature13142.
- [13] Borges AV, Darchambeau F, Teodoru CR *et al.* Globally significant greenhouse-gas emissions from African inland waters. *Nature Geoscience*, 2015, **8**(8): 637-642. DOI: 10.1038/ngeo2486.
- [14] Ciais P, Sabine C, Bala G *et al.* Carbon and other biogeochemical cycles. In: Stocker TF, Qin D, Plattner GK *et al.* eds. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge, United Kingdom and New York: Cambridge University Press, 2013: 465-570.
- [15] Cole JJ, Caraco NF. Carbon in catchments: connecting terrestrial carbon losses with aquatic metabolism. *Marine and Freshwater Research*, 2001, **52**(1): 101. DOI: 10.1071/mf00084.
- [16] Battin TJ, Luyssaert S, Kaplan LA *et al.* The boundless carbon cycle. *Nature Geoscience*, 2009, **2**(9): 598-600. DOI: 10.1038/ngeo618.
- [17] Lauerwald R, Laruelle GG, Hartmann J *et al.* Spatial patterns in CO₂ evasion from the global river network. *Global Biogeochemical Cycles*, 2015, **29**(5): 534-554. DOI: 10.1002/2014gb004941.
- [18] Drake TW, Raymond PA, Spencer RGM. Terrestrial carbon inputs to inland waters: A current synthesis of estimates and uncertainty. *Limnology and Oceanography Letters*, 2018, **3**(3): 132-142. DOI: 10.1002/lo2.10055.
- [19] Wen ZD, Shang YX, Lyu LL *et al.* A review of quantifying pCO₂ in inland waters with a global perspective: Challenges and prospects of implementing remote sensing technology. *Remote Sensing*, 2021, **13**(23): 4916. DOI: 10.3390/rs13234916.
- [20] Liu SD, Kuhn C, Amatulli G *et al.* The importance of hydrology in routing terrestrial carbon to the atmosphere via global streams and rivers. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2022, **119**(11): e2106322119. DOI: 10.1073/pnas.2106322119.
- [21] Peter H, Singer GA, Preiler C *et al.* Scales and drivers of temporal pCO₂ dynamics in an Alpine stream. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2014, **119**(6): 1078-1091. DOI: 10.1002/2013JG002552.
- [22] Li SY, Lu XX, Bush RT. CO₂ partial pressure and CO₂ emission in the Lower Mekong River. *Journal of Hydrology*, 2013, **504**: 40-56. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2013.09.024.
- [23] Sawakuchi HO, Neu V, Ward ND *et al.* Carbon dioxide emissions along the lower Amazon River. *Frontiers in Marine Science*, 2017, **4**: 76. DOI: 10.3389/fmars.2017.00076.
- [24] Rocher-Ros G, Sponseller RA, Bergström AK *et al.* Stream metabolism controls diel patterns and evasion of CO₂ in Arctic streams. *Global Change Biology*, 2020, **26**(3): 1400-1413. DOI: 10.1111/gcb.14895.
- [25] Reiman J, Xu Y. Diel variability of pCO₂ and CO₂ outgassing from the lower Mississippi River: Implications for riverine CO₂ outgassing esti-

- mation. *Water*, 2018, **11**(1): 43. DOI: 10.3390/w11010043.
- [26] Lynch JK, Beatty CM, Seidel MP *et al.* Controls of riverine CO₂ over an annual cycle determined using direct, high temporal resolution pCO₂ measurements. *Journal of Geophysical Research*, 2010, **115**(G3): G03016. DOI: 10.1029/2009jg001132.
- [27] Jones JB, Mulholland PJ. Influence of drainage basin topography and elevation on carbon dioxide and methane supersaturation of stream water. *Biogeochemistry*, 1998, **40**(1): 57-72. DOI: 10.1023/A: 1005914121280.
- [28] Almeida RM, Pacheco FS, Barros N *et al.* Extreme floods increase CO₂ outgassing from a large Amazonian River. *Limnology and Oceanography*, 2017, **62**(3): 989-999. DOI: 10.1002/lno.10480.
- [29] Berg P, Pace ML. Continuous measurement of air-water gas exchange by underwater eddy covariance. *Biogeosciences*, 2017, **14**(23): 5595-5606. DOI: 10.5194/bg-14-5595-2017.
- [30] Marescaux A, Thieu V, Borges AV *et al.* Seasonal and spatial variability of the partial pressure of carbon dioxide in the human-impacted Seine River in France. *Scientific Reports*, 2018, **8**(1): 13961. DOI: 10.1038/s41598-018-32332-2.
- [31] Gómez-Gener L, Rocher-Ros G, Battin T *et al.* Global carbon dioxide efflux from rivers enhanced by high nocturnal emissions. *Nature Geoscience*, 2021, **14**(5): 289-294. DOI: 10.1038/s41561-021-00722-3.
- [32] Li S, Luo J, Wu D *et al.* Carbon and nutrients as indicators of daily fluctuations of pCO₂ and CO₂ flux in a river draining a rapidly urbanizing area. *Ecological Indicators*, 2020, **109**: 105821. DOI: 10.1016/j.ecolind.2019.105821.
- [33] Bond-Lamberty B, Thomson A. Temperature-associated increases in the global soil respiration record. *Nature*, 2010, **464**(7288): 579-582. DOI: 10.1038/nature08930.
- [34] Fick SE, Hijmans RJ. WorldClim 2: New 1-km spatial resolution climate surfaces for global land areas. *International Journal of Climatology*, 2017, **37**(12): 4302-4315. DOI: 10.1002/joc.5086.
- [35] Zhao MS, Running SW. Drought-induced reduction in global terrestrial net primary production from 2000 through 2009. *Science*, 2010, **329**(5994): 940-943. DOI: 10.1126/science.1192666.
- [36] Johnson MS, Billett MF, Dinsmore KJ *et al.* Direct and continuous measurement of dissolved carbon dioxide in freshwater aquatic systems—method and applications. *Ecology: Ecosystems, Land and Water Process Interactions, Ecohydrogeomorphology*, 2010, **3**(1): 68-78. DOI: 10.1002/eco.95.
- [37] Dinsmore KJ, Billett MF, Dyson KE. Temperature and precipitation drive temporal variability in aquatic carbon and GHG concentrations and fluxes in a peatland catchment. *Global Change Biology*, 2013, **19**(7): 2133-2148. DOI: 10.1111/gcb.12209.
- [38] Kocic J, Sahlée E, Sobek S *et al.* High spatial variability of gas transfer velocity in streams revealed by turbulence measurements. *Inland Waters*, 2018, **8**(4): 461-473. DOI: 10.1080/20442041.2018.1500228.
- [39] Hall Jr RO, Ulseth AJ. Gas exchange in streams and rivers. *WIREs Water*, 2020, **7**(1): e1391. DOI: 10.1002/wat2.1391.
- [40] Xiao SB, Liu L, Wang W *et al.* A Fast-Response Automated Gas Equilibrator (FaRAGE) for continuous *in situ* measurement of CH₄ and CO₂ dissolved in water. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2020, **24**(7): 3871-3880. DOI: 10.5194/hess-24-3871-2020.
- [41] Abril G, Bouillon S, Darchambeau F *et al.* Technical Note: Large overestimation of pCO₂ calculated from pH and alkalinity in acidic, organic-rich freshwaters. *Biogeosciences*, 2015, **12**(1): 67-78. DOI: 10.5194/bg-12-67-2015.
- [42] Liu S, Lu XX, Xia X *et al.* Hydrological and geomorphological control on CO₂ outgassing from low-gradient large rivers: An example of the Yangtze River system. *Journal of Hydrology*, 2017, **550**: 26-41. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2017.04.044.
- [43] Liu SD, Butman DE, Raymond PA. Evaluating CO₂ calculation error from organic alkalinity and pH measurement error in low ionic strength freshwaters. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2020, **18**(10): 606-622. DOI: 10.1002/lom3.10388.
- [44] Wallin MB, Campeau A, Audet J *et al.* Carbon dioxide and methane emissions of Swedish low-order streams—a national estimate and lessons learnt from more than a decade of observations. *Limnology and Oceanography Letters*, 2018, **3**(3): 156-167. DOI: 10.1002/lol2.10061.
- [45] Richey JE. Pathways of atmospheric CO₂ through Fluvial Systems. In: Field CB ed. *The Global Carbon Cycle: Integrating Humans, Climate, and the Natural World*. Washington: Island Press, 2004: 329-340.
- [46] Khadka MB, Martin JB, Jin J. Transport of dissolved carbon and CO₂ degassing from a river system in a mixed silicate and carbonate catchment. *Journal of Hydrology*, 2014, **513**: 391-402. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2014.03.070.
- [47] de Montety V, Martin JB, Cohen MJ *et al.* Influence of diel biogeochemical cycles on carbonate equilibrium in a karst river. *Chemical Geology*, 2011, **283**(1/2): 31-43. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2010.12.025.
- [48] Nimick DA, Gammons CH, Parker SR. Diel biogeochemical processes and their effect on the aqueous chemistry of streams: A review. *Chemical Geology*, 2011, **283**(1/2): 3-17. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2010.08.017.
- [49] Jiang Y, Hu Y, Schirmer M. Biogeochemical controls on daily cycling of hydrochemistry and δ¹³C of dissolved inorganic carbon in a karst spring-fed pool. *Journal of Hydrology*, 2013, **478**: 157-168. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2012.12.001.
- [50] Li Z, Yao X, He P *et al.* Diel variations of air-water CO₂ and CH₄ diffusive fluxes in the Pengxi River, Three Gorges Reservoir. *J Lake Sci*, 2014, **26**(4): 576-584. DOI: 10.18307/2014.0412. [李哲, 姚晓, 何萍等. 三峡水库澎溪河水一气界面 CO₂、CH₄扩散通量昼夜动态

- 初探. 湖泊科学, 2014, **26**(4): 576-584.]
- [51] Yang R, Chen B, Liu H *et al.* Carbon sequestration and decreased CO₂ emission caused by terrestrial aquatic photosynthesis: Insights from diel hydrochemical variations in an epikarst spring and two spring-fed ponds in different seasons. *Applied Geochemistry*, 2015, **63**: 248-260. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2015.09.009.
- [52] Chen ZY. Diurnal variation of CO₂ and CH₄ concentration under high frequency observation in Xialaoxi stream, Yichang City. *Yangtze River*, 2021, **52**(8): 50-55. [陈致远. 宜昌市下牢溪 CO₂和 CH₄浓度昼夜动态变化特征. 人民长江, 2021, **52**(8): 50-55.]
- [53] Pu JB, Li JH, Khadka MB *et al.* In-stream metabolism and atmospheric carbon sequestration in a groundwater-fed karst stream. *Science of the Total Environment*, 2017, **579**: 1343-1355. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.11.132.
- [54] Zhang T, Li J, Pu J *et al.* River sequesters atmospheric carbon and limits the CO₂ degassing in karst area, southwest China. *Science of the Total Environment*, 2017, **609**: 92-101. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.07.143.
- [55] Crawford JT, Lottig NR, Stanley EH *et al.* CO₂ and CH₄ emissions from streams in a lake-rich landscape: Patterns, controls, and regional significance. *Global Biogeochemical Cycles*, 2014, **28**(3): 197-210. DOI: 10.1002/2013GB004661.
- [56] Crawford JT, Stanley EH, Dornblaser MM *et al.* CO₂ time series patterns in contrasting headwater streams of North America. *Aquatic Sciences*, 2017, **79**(3): 473-486. DOI: 10.1007/s00027-016-0511-2.
- [57] Stets EG, Butman D, McDonald CP *et al.* Carbonate buffering and metabolic controls on carbon dioxide in rivers. *Global Biogeochemical Cycles*, 2017, **31**(4): 663-677. DOI: 10.1002/2016gb005578.
- [58] Cory RM, Ward CP, Crump BC *et al.* Sunlight controls water column processing of carbon in Arctic fresh waters. *Science*, 2014, **345**(6199): 925-928. DOI: 10.1126/science.1253119.
- [59] Riml J, Campeau A, Bishop K *et al.* Spectral decomposition reveals new perspectives on CO₂ concentration patterns and soil-stream linkages. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2019, **124**(10): 3039-3056. DOI: 10.1029/2018jg004981.
- [60] Duvert C, Butman DE, Marx A *et al.* CO₂ evasion along streams driven by groundwater inputs and geomorphic controls. *Nature Geoscience*, 2018, **11**(11): 813-818. DOI: 10.1038/s41561-018-0245-y.
- [61] Wallin MB, Audet J, Peacock M *et al.* Carbon dioxide dynamics in an agricultural headwater stream driven by hydrology and primary production. *Biogeosciences*, 2020, **17**(9): 2487-2498. DOI: 10.5194/bg-17-2487-2020.
- [62] Zhang T, Li J, Pu J *et al.* Rainfall possibly disturbs the diurnal pattern of CO₂ degassing in the Lijiang River, SW China. *Journal of Hydrology*, 2020, **590**: 125540. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2020.125540.
- [63] Mast MA, Wickland KP, Striegl RT *et al.* Winter fluxes of CO₂ and CH₄ from subalpine soils in Rocky Mountain National Park, Colorado. *Global Biogeochemical Cycles*, 1998, **12**(4): 607-620. DOI: 10.1029/98GB02313.
- [64] Kempe S. Sinks of the anthropogenically enhanced carbon cycle in surface fresh waters. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1984, **89**(D3): 4657-4676. DOI: 10.1029/JD089iD03p04657.
- [65] Ruiz-Halpern S, Maher DT, Santos IR *et al.* High CO₂ evasion during floods in an Australian subtropical estuary downstream from a modified acidic floodplain wetland. *Limnology and Oceanography*, 2015, **60**(1): 42-56. DOI: 10.1002/lno.10004.
- [66] Loken LC, Crawford JT, Schramm PJ *et al.* Large spatial and temporal variability of carbon dioxide and methane in a eutrophic lake. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2019, **124**(7): 2248-2266. DOI: 10.1029/2019jg005186.
- [67] de Fátima FL, Rasera M, Krusche AV *et al.* Spatial and temporal variability of pCO₂ and CO₂ efflux in seven Amazonian Rivers. *Biogeochemistry*, 2013, **116**(1): 241-259. DOI: 10.1007/s10533-013-9854-0.
- [68] Czikowsky MJ, MacIntyre S, Tedford EW *et al.* Effects of wind and buoyancy on carbon dioxide distribution and air-water flux of a stratified temperate lake. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2018, **123**(8): 2305-2322. DOI: 10.1029/2017jg004209.
- [69] Attermeyer K, Casas-Ruiz JP, Fuss T *et al.* Carbon dioxide fluxes increase from day to night across European streams. *Communications Earth & Environment*, 2021, **2**: 118. DOI: 10.1038/s43247-021-00192-w.
- [70] Ulseth AJ, Hall Jr RO, Boix Canadell M *et al.* Distinct air-water gas exchange regimes in low- and high-energy streams. *Nature Geoscience*, 2019, **12**(4): 259-263. DOI: 10.1038/s41561-019-0324-8.
- [71] Alin SR, de Fátima FL, Rasera M *et al.* Physical controls on carbon dioxide transfer velocity and flux in low-gradient river systems and implications for regional carbon budgets. *Journal of Geophysical Research*, 2011, **116**(G1): G01009. DOI: 10.1029/2010jg001398.
- [72] Hope D, Palmer SM, Billett MF *et al.* Variations in dissolved CO₂ and CH₄ in a first-order stream and catchment: An investigation of soil-stream linkages. *Hydrological Processes*, 2004, **18**(17): 3255-3275. DOI: 10.1002/hyp.5657.
- [73] Finlay K, Leavitt PR, Wissel B *et al.* Regulation of spatial and temporal variability of carbon flux in six hard-water lakes of the northern Great Plains. *Limnology and Oceanography*, 2009, **54**(6part2): 2553-2564. DOI: 10.4319/lo.2009.54.6_part_2.2553.
- [74] Davidson EA, Verchot LV, Cattanio JH *et al.* Effects of soil water content on soil respiration in forests and cattle pastures of eastern Amazonia. *Biogeochemistry*, 2000, **48**(1): 53-69. DOI: 10.1023/A: 1006204113917.
- [75] Jassal RS, Black TA, Drewitt GB *et al.* A model of the production and transport of CO₂ in soil: Predicting soil CO₂ concentrations and CO₂ efflux from a forest floor. *Agricultural and Forest Meteorology*, 2004, **124**(3/4): 219-236. DOI: 10.1016/j.agrformet.2004.01.013.

- [76] Koprivnjak JF, Dillon PJ, Molot LA. Importance of CO₂ evasion from small boreal streams. *Global Biogeochemical Cycles*, 2010, **24**(4). DOI: 10.1029/2009gb003723.
- [77] Drysdale R, Lucas S, Carthew K. The influence of diurnal temperatures on the hydrochemistry of a tufa-depositing stream. *Hydrological Processes*, 2003, **17**(17): 3421-3441. DOI: 10.1002/hyp.1301.
- [78] Campeau A, Del Giorgio PA. Patterns in CH₄ and CO₂ concentrations across boreal rivers; Major drivers and implications for fluvial greenhouse emissions under climate change scenarios. *Global Change Biology*, 2014, **20**(4): 1075-1088. DOI: 10.1111/gcb.12479.
- [79] Yao G, Gao Q, Wang Z *et al.* Dynamics of CO₂ partial pressure and CO₂ outgassing in the lower reaches of the Xijiang River, a subtropical monsoon river in China. *Science of the Total Environment*, 2007, **376**(1/2/3): 255-266. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.01.080.
- [80] Schneider CL, Herrera M, Raisle ML *et al.* Carbon dioxide (CO₂) fluxes from terrestrial and aquatic environments in a high-altitude tropical catchment. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2020, **125**(8): e2020JG005844. DOI: 10.1029/2020JG005844.
- [81] Barth JAC, Cronin AA, Dunlop J *et al.* Influence of carbonates on the riverine carbon cycle in an anthropogenically dominated catchment basin; evidence from major elements and stable carbon isotopes in the Lagan River (N. Ireland). *Chemical Geology*, 2003, **200**(3/4): 203-216. DOI: 10.1016/S0009-2541(03)00193-1.
- [82] Barth JAC, Veizer J. Carbon cycle in St. Lawrence aquatic ecosystems at Cornwall (Ontario), Canada; Seasonal and spatial variations. *Chemical Geology*, 1999, **159**(1/2/3/4): 107-128. DOI: 10.1016/S0009-2541(99)00036-4.
- [83] Li SY, Mao R, Ma YM *et al.* Gas transfer velocities of CO₂ in subtropical monsoonal climate streams and small rivers. *Biogeosciences*, 2019, **16**(3): 681-693. DOI: 10.5194/bg-16-681-2019.
- [84] Raymond PA, Zappa CJ, Butman D *et al.* Scaling the gas transfer velocity and hydraulic geometry in streams and small rivers. *Limnology and Oceanography: Fluids and Environments*, 2012, **2**(1): 41-53. DOI: 10.1215/21573689-1597669.
- [85] Zhang T, Li J, Pu J *et al.* Physical and chemical control on CO₂ gas transfer velocities from a low-gradient subtropical stream. *Water Research*, 2021, **204**: 117564. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117564.
- [86] Marx A, Dusek J, Jankovec J *et al.* A review of CO₂ and associated carbon dynamics in headwater streams: A global perspective. *Reviews of Geophysics*, 2017, **55**(2): 560-585. DOI: 10.1002/2016rg000547.
- [87] Borges AV, Vanderborcht JP, Schiettecatte LS *et al.* Variability of the gas transfer velocity of CO₂ in a macrotidal estuary (the Scheldt). *Estuaries*, 2004, **27**(4): 593-603. DOI: 10.1007/BF02907647.
- [88] Jähne B, Münnich KO, Börsinger R *et al.* On the parameters influencing air-water gas exchange. *Journal of Geophysical Research*, 1987, **92**(C2): 1937. DOI: 10.1029/jc092ic02p01937.
- [89] Ni M, Li S, Luo J *et al.* CO₂ partial pressure and CO₂ degassing in the Daning River of the upper Yangtze River, China. *Journal of Hydrology*, 2019, **569**: 483-494. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2018.12.017.
- [90] Li S, Lu XX, He M *et al.* Daily CO₂ partial pressure and CO₂ outgassing in the upper Yangtze River basin; A case study of the Longchuan River, China. *Journal of Hydrology*, 2012, **466**: 141-150. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2012.08.011.
- [91] Natchimuthu S, Wallin MB, Klemetsson L *et al.* Spatio-temporal patterns of stream methane and carbon dioxide emissions in a hemiboreal catchment in Southwest Sweden. *Scientific reports*, 2017, **7**(1): 1-12. DOI: 10.1038/srep39729.
- [92] Wallin MB, Öquist MG, Buffam I *et al.* Spatiotemporal variability of the gas transfer coefficient (KCO₂) in boreal streams; Implications for large scale estimates of CO₂ evasion. *Global Biogeochemical Cycles*, 2011, **25**(3). DOI: 10.1029/2010GB003975.
- [93] Reiman JH, Xu YJ. Dissolved carbon export and CO₂ outgassing from the lower Mississippi River—Implications of future river carbon fluxes. *Journal of Hydrology*, 2019, **578**: 124093. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2019.124093.
- [94] Uehlinger U. Annual cycle and inter-annual variability of gross primary production and ecosystem respiration in a floodprone river during a 15-year period. *Freshwater Biology*, 2006, **51**(5): 938-950. DOI: 10.1111/j.1365-2427.2006.01551.x.
- [95] Barnes RT, Raymond PA. The contribution of agricultural and urban activities to inorganic carbon fluxes within temperate watersheds. *Chemical Geology*, 2009, **266**(3/4): 318-327. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2009.06.018.
- [96] Kaushal SS, Mayer PM, Vidon PG *et al.* Land use and climate variability amplify carbon, nutrient, and contaminant pulses; A review with management implications. *Journal of the American Water Resources Association*, 2014, **50**(3): 585-614. DOI: 10.1111/jawr.12204.
- [97] Zhang YK, Schilling KE. Increasing streamflow and baseflow in Mississippi River since the 1940s; Effect of land use change. *Journal of Hydrology*, 2006, **324**(1/2/3/4): 412-422. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2005.09.033.
- [98] Schilling KE. Relation of baseflow to row crop intensity in Iowa. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2005, **105**(1/2): 433-438. DOI: 10.1016/j.agee.2004.02.008.
- [99] Maher K, Chamberlain CP. Hydrologic regulation of chemical weathering and the geologic carbon cycle. *Science*, 2014, **343**(6178): 1502-1504. DOI: 10.1126/science.1250770.
- [100] Raymond PA. Temperature versus hydrologic controls of chemical weathering fluxes from United States forests. *Chemical Geology*, 2017, **458**: 1-13. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2017.02.025.
- [101] Veum KS, Goyne KW, Motavalli PP *et al.* Runoff and dissolved organic carbon loss from a paired-watershed study of three adjacent agricul-

- tural watersheds. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2009, **130**(3/4): 115-122. DOI: 10.1016/j.agee.2008.12.006.
- [102] Armeth A, Sitch S, Pongratz J *et al.* Historical carbon dioxide emissions caused by land-use changes are possibly larger than assumed. *Nature Geoscience*, 2017, **10**(2): 79-84. DOI: 10.1038/ngeo2882.
- [103] Ren W, Tian H, Tao B *et al.* Large increase in dissolved inorganic carbon flux from the Mississippi River to Gulf of Mexico due to climatic and anthropogenic changes over the 21st century. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2015, **120**(4): 724-736. DOI: 10.1002/2014jg002761.
- [104] Raymond PA, Cole JJ. Increase in the export of alkalinity from North America's largest river. *Science*, 2003, **301**(5629): 88-91. DOI: 10.1126/science.1083788.
- [105] Ran L, Lu XX, Yang H *et al.* CO₂ outgassing from the Yellow River network and its implications for riverine carbon cycle. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2015, **120**(7): 1334-1347. DOI: 10.1002/2015JG002982.
- [106] Wang FS, Wang YC, Zhang J *et al.* Human impact on the historical change of CO₂ degassing flux in River Changjiang. *Geochemical Transactions*, 2007, **8**(1): 1-10. DOI: 10.1186/1467-4866-8-7.
- [107] Wang XF, He YX, Yuan XZ *et al.* pCO₂ and CO₂ fluxes of the metropolitan river network in relation to the urbanization of Chongqing, China. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2017, **122**(3): 470-486. DOI: 10.1002/2016jg003494.
- [108] Zeng FW, Masiello CA. Sources of CO₂ evasion from two subtropical rivers in North America. *Biogeochemistry*, 2010, **100**(1): 211-225. DOI: 10.1007/s10533-010-9417-6.
- [109] Li L, Chen H, Zhu Y *et al.* Relationship between CO₂ and CH₄ emissions in urban rivers and sewage discharging from a municipal drainage network. *Environmental Science*, 2020, **41**(7): 3392-3401. DOI: 10.13227/j.hjcx.201912080. [李磊, 陈浩, 朱弈等. 城镇河流 CO₂及 CH₄排放与市政排水管网污水输入的关联影响. 环境科学, 2020, **41**(7): 3392-3401.]
- [110] Williams CJ, Frost PC, Morales-Williams AM *et al.* Human activities cause distinct dissolved organic matter composition across freshwater ecosystems. *Global Change Biology*, 2016, **22**(2): 613-626. DOI: 10.1111/gcb.13094.
- [111] Ding BL, Li XJ, Jiang DJ. Research progress on carbon in river waters. *Pearl River*, 2020, **41**(11): 37-47. [丁冰岚, 李新举, 姜德娟. 河流水体中碳研究进展. 人民珠江, 2020, **41**(11): 37-47.]
- [112] Wang XF, Yuan XZ, Chen H *et al.* Review of CO₂ and CH₄ Emissions from Rivers. *Environmental Science*, 2017, **38**(12): 5352-5366. DOI: 10.13227/j.hjcx.201701049. [王晓锋, 袁兴中, 陈槐等. 河流 CO₂与 CH₄排放研究进展. 环境科学, 2017, **38**(12): 5352-5366.]
- [113] Gu CJ, Mu XM, Gao P *et al.* Effects of climate change and human activities on runoff and sediment inputs of the largest freshwater lake in China, Poyang Lake. *Hydrological Sciences Journal*, 2017, **62**(14): 2313-2330. DOI: 10.1080/02626667.2017.1372856.
- [114] Ran LS, Li LY, Tian MY *et al.* Riverine CO₂ emissions in the Wuding River catchment on the Loess Plateau: Environmental controls and dam impoundment impact. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2017, **122**(6): 1439-1455. DOI: 10.1002/2016jg003713.
- [115] Guérin F, Abril G, Serça D *et al.* Gas transfer velocities of CO₂ and CH₄ in a tropical reservoir and its river downstream. *Journal of Marine Systems*, 2007, **66**(1/2/3/4): 161-172. DOI: 10.1016/j.jmarsys.2006.03.019.
- [116] Koné YJM, Abril G, Kouadio KN *et al.* Seasonal variability of carbon dioxide in the rivers and lagoons of Ivory Coast (West Africa). *Estuaries and Coasts*, 2009, **32**(2): 246-260. DOI: 10.1007/s12237-008-9121-0.
- [117] Martin O, Probst JL. Biogeochemistry of major African rivers; carbon and mineral transport. In: Degens ET, Kempe S, Richey JE eds. Biogeochemistry of major world rivers. SCOPE, Wiley, Chichester, 1991: 127-156.
- [118] Ran L, Lu XX, Richey JE *et al.* Long-term spatial and temporal variation of CO₂ partial pressure in the Yellow River, China. *Biogeosciences*, 2015, **12**(4): 921-932. DOI: 10.5194/bg-12-921-2015.
- [119] Liu SD, Lu XX, Xia XH *et al.* Dynamic biogeochemical controls on river pCO₂ and recent changes under aggravating river impoundment: An example of the subtropical Yangtze River. *Global Biogeochemical Cycles*, 2016, **30**(6): 880-897. DOI: 10.1002/2016gb005388.
- [120] Liu H, Liu Z, Macpherson GL *et al.* Diurnal hydrochemical variations in a karst spring and two ponds, Maolan Karst Experimental Site, China: Biological pump effects. *Journal of Hydrology*, 2015, **522**: 407-417. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2015.01.011.
- [121] Hotchkiss ER, Hall Jr RO, Sponseller RA *et al.* Sources of and processes controlling CO₂ emissions change with the size of streams and rivers. *Nature Geoscience*, 2015, **8**(9): 696-699. DOI: 10.1038/ngeo2507.
- [122] Finlay JC. Stream size and human influences on ecosystem production in river networks. *Ecosphere*, 2011, **2**(8): 1-21. DOI: 10.1890/ES11-00071.1.
- [123] Martin JB, Brown A, Ezell J. Do carbonate karst terrains affect the global carbon cycle?. *Acta Carsologica*, 2013, **42**(2/3). DOI: 10.3986/ac.v42i2-3.660.
- [124] Martin JB. Carbonate minerals in the global carbon cycle. *Chemical Geology*, 2017, **449**: 58-72. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2016.11.029.
- [125] Piao SL, He Y, Wang XH *et al.* Estimation of China's terrestrial ecosystem carbon sink: Methods, progress and prospects. *Science China Earth Sciences*, 2022, **65**(4): 641-651. DOI: 10.1007/s11430-021-9892-6.