

文章编号: 1008 - 2786 - (2020)4 - 507 - 13

DOI: 10. 16089/j. cnki. 1008 - 2786. 000529

流域源区溪流 CO₂ 的来源与扩散过程研究综述

廖佩琳¹, 高全洲^{1,2,3*}, 李琦¹, 杨茜茜¹, 孙渝雯¹

(1. 中山大学 地理科学与规划学院, 广东省城市化与地理环境空间模拟重点实验室, 广州 510275; 2. 南方海洋科学与
工程广东省实验室(珠海), 广东 珠海 519080; 3. 广东省地质过程与矿产资源探查重点实验室, 广州 510275)

摘 要: 江河水系的源头多由规模小但数量多的溪流构成。溪流是源区生态系统向下游进行碳输出的开端, 同时也存在水体 CO₂ 向大气扩散的过程。溪流 CO₂ 扩散通量(F_{CO_2}) 取决于水体二氧化碳分压(pCO_2)、水-气界面因湍流而产生的 CO₂ 扩散速率(k_{CO_2}) 及溪流水域面积等方面, 可以直接测量也可以通过经验公式及模型估算。溪流 pCO_2 受外源输入和内源产生两个过程的制约。外源 CO₂ 是由壤中流和地下水向溪流注入的溶解无机碳(DIC) 转化而来, 内源主要指水体有机质分解产生的 CO₂。水-气界面 k_{CO_2} 主要受到与河床坡度、粗糙度及流量变化密切相关的水流湍流程度的影响。源区溪流 F_{CO_2} 在时间上表现为暖湿季节 > 干冷季节、夜间 > 白天、洪水期 > 非洪水期; 全球空间尺度呈现自热带向寒温带递减; 特定溪流内自地下水排泄区向下游递减。目前, 关于源区溪流 CO₂ 来源与扩散的研究逐渐增多, 但是在溪流 CO₂ 各种内外来源贡献量与贡献比例的估算、源区生态系统中各地理要素对溪流外源碳输入过程的控制、溪流水-气界面 F_{CO_2} 估算模型及山区溪流 k_{CO_2} 和 CO₂ 扩散过程等方面还有待深入研究。

关键词: 源区溪流; 地下水; 湍流; CO₂ 扩散; 碳循环

中图分类号: P592

文献标志码: A

溪流是江河水系的源头部分, 是源区生态系统向下游进行水、泥沙和有机质等输出的肇始端, 也是经由壤中流和地下水侧向输出的二氧化碳(CO₂) 向大气扩散的主要水域。单条溪流流程短、流域面积小, 但是溪流总数多、总长度大^[1]。全球源区 1 级溪流(本文提及的河网分级均采用 Strahler 河网分级法^[2]) 多达 2.9×10^7 条, 总流程长度占全球河流和溪流(河溪) 总长度的 52%^[1]; 北美大陆源区 1 级溪流长度占据了其河溪总长度的 59%^[3]。江河干流水域面积广、内源水生代谢和风力作用分别对水体 CO₂ 来源和扩散的影响较大^[4-5]。溪流的水域

面积虽然比许多大河水域面积小, 但是溪流离源区生态系统近, 容易得到生态系统中携带高浓度溶解无机碳(DIC) 的土壤水和地下水持续不断的补给, 致使多数溪流水体 CO₂ 浓度常处于过饱和状态(相对于大气 CO₂)。水-气界面 CO₂ 扩散通量(F_{CO_2}) 往往较许多大河水域高^[6]; 在影响水-气界面 CO₂ 扩散速率(k_{CO_2}) 的因素中, 溪流河床的起伏程度较风力作用的影响更大^[7]。

全球河溪每年向大气释放 1.8 Pg C^[6], 相当于全球海洋碳汇的 70%^[8], 其中水域面积占比小于 10% 的 1 级溪流 F_{CO_2} 占了河溪 CO₂ 总扩散量

收稿日期(Received date): 2020-05-03; 改回日期(Accepted date): 2020-07-28

基金项目(Foundation item): 国家自然科学基金项目(41871014)。[National Natural Science Foundation of China (41871014)]

作者简介(Biography): 廖佩琳(1996-), 女, 广东始兴人, 硕士研究生, 主要研究方向: 河流碳循环与全球变化。[LIAO Peilin (1996-), female, born in Shixing, Guangdong province, M. Sc. candidate, research on riverine carbon cycle and global change] E-mail: liaoplin@mail2.sysu.edu.cn

* 通讯作者(Corresponding author): 高全洲(1965-), 男, 安徽太和人, 博士, 教授, 主要研究方向: 河流碳循环与全球变化。[GAO Quanzhou (1965-), male, born in Taihe, Anhui province, Ph. D., professor, specialized in riverine carbon cycle and global change] E-mail: eesgqz@mail.sysu.edu.cn

(ΣF_{CO_2}) 的 25% (约 0.45 Pg C)^[1, 6]。北美大陆源区 1 级溪流水域面积占其河溪水域总面积的 20%, 1 级溪流 F_{CO_2} 却占据其河溪 ΣF_{CO_2} 的 36%^[3]。尽管目前在溪流水域面积和 k_{CO_2} 估算方法方面还存在认识上的不一致, 但已有的研究普遍认为, 溪流的 k_{CO_2} 和二氧化碳分压 ($p\text{CO}_2$) 较高, 是区域乃至全球 CO_2 扩散的重要水域^[9-10]。

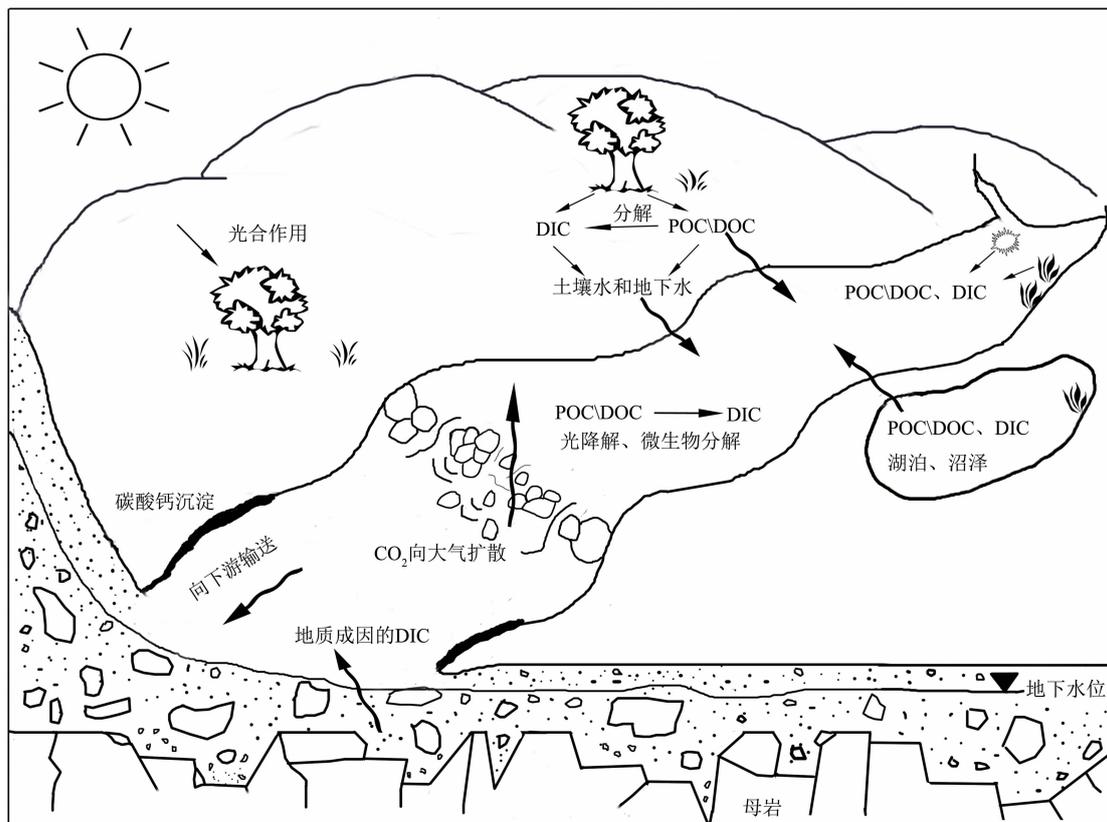
目前溪流 CO_2 来源与扩散过程研究主要集中在以下几个方面: (1) 溪流 CO_2 的外源输入、内源产生及二者的相对贡献^[4, 11]; (2) 水-气界面 F_{CO_2} 的影响因素、时空变异及数据获取方法^[7, 12-13]; (3) 全球、区域或流域尺度下溪流 ΣF_{CO_2} 估算^[6, 14-15]。在研究区方面, 溪流 CO_2 来源与扩散过程的研究主要集中于欧洲、北美及南美亚马逊流域等地区^[4, 16-18], 其它地区较少。我国在大河、湖泊及水库等陆地水体 CO_2 动态方面开展了较多研究^[19-23], 但是对源区溪流水化学和 CO_2 的关注多

集中在碳酸盐岩地区的岩溶过程; 采样方法多以周期性瞬时采样为主, 长期连续性监测还未得到广泛应用^[24-25]。为了加深对流域源区溪流 CO_2 动态的理解, 本文将综述源区溪流 CO_2 的来源与其相对贡献; F_{CO_2} 的影响因素、数据获取方法及时空变化; 并对未来源区溪流 CO_2 循环研究给出一个展望。

1 溪流 CO_2 的内源和外源

1.1 内源

溪流内源 CO_2 受溪流水体滞留时间、光照及水温等因素影响, 主要包括以下两个过程(图 1): (1) 有机质的降解即从陆地输入的植物凋落物、人类生产生活产生的有机物及溪流水生动植物残体在微生物降解作用、光化学降解作用下转化为无机物并产生 CO_2 的过程, 也是有机碳 (OC) 转化为无机碳 (IC) 的过程^[18, 26]; (2) 溪流水生动植物的呼吸



注: DIC 为溶解无机碳; DOC 为溶解有机碳; POC 为颗粒有机碳; 波纹型箭头代表碳的输送过程; 细直型箭头代表碳的产生、转化等过程。

图 1 溪流碳生物地球化学循环示意图(改自文献[34-35])

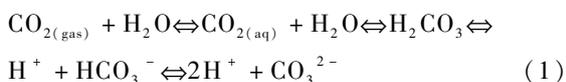
Fig. 1 Carbon biogeochemical cycle in streams (modified from references [34-35])

过程。

溪流 OC 可分为径流携带的陆源 OC 和水生动植物死亡后产生的自源 OC。多数溪流水流湍急,水生动植物不易生长,生物量较小,故 OC 以陆源输入为主。北美森林源区 1 级溪流的初级生产率为 183 ~ 195 g C m⁻² a⁻¹,远低于呼吸速率(-617 ~ -485 g C m⁻² a⁻¹),属于异养型水体^[11]。陆源 OC 的输入量受土地覆被类型、流域生物量、地形坡度和径流量等因素影响,具有显著的时空异质性^[27-30]。OC 的分解过程需要一定时间,但是溪流流速快、水体滞留时间短的水文特性往往导致 OC 尚未完成生物降解或光化学降解(通常需要 7 ~ 40 天)便汇入高一级水体^[4, 31]。北欧寒温带溪流周围的沼泽、湖泊为溪流提供了大量 OC,但是溪流 OC 分解产生的 CO₂ 占溪流 F_{CO₂} 的比例却低于 10%,溪流水体的滞留时间对 OC 降解的影响大于 OC 输入量^[31]。OC 的分解反应还受温度影响,水温越高,微生物活性越强,水中 OC 分解速率也得到提高^[32]。然而,在高强度人类活动影响下的农田和城市溪流中,有机质的来源、结构、含量、微生物降解过程以及溪流环境与自然溪流不同,溪流 CO₂ 的产生过程也可能异于自然溪流^[33]。溪流水生动植物的呼吸代谢过程也会产生 CO₂,光合过程则会吸收 CO₂,水体 CO₂ 浓度受两个动态过程影响而呈现昼夜变化。

1.2 外源

源区溪流 CO₂ 的外部来源主要为携带高浓度 DIC 的壤中流和地下水。水体 DIC 由溶解态 CO₂ (CO_{2(aq)})、碳酸(H₂CO₃)、重碳酸盐(HCO₃⁻)、碳酸根离子(CO₃²⁻)组成,受水体碳酸平衡作用影响可进行相互转换(式 1)。



在生态系统生产力强、生物量大的源区,土壤碳库储存着大量植物根呼吸、动物呼吸及微生物分解有机质(土壤呼吸)产生的 CO₂^[36-37]。土壤呼吸产生的 CO₂ 一部分通过土-气界面向大气扩散,另一部分会在土壤水和浅层地下水淋溶作用下通过水文通道侧向输送至溪流,成为溪流 CO₂ 的外部来源^[31, 38]。如在亚热带森林源区鼎湖山国家级自然保护区酸性水体(pH < 4.78)中补给溪流的浅层地下水 DIC 含量(2.42 mg L⁻¹)是溪流水(0.58 mg L⁻¹)的 4

倍(出自本课题组尚未发表的数据)。然而,已有的土壤呼吸研究多侧重于土-气界面的 CO₂ 扩散过程^[39],在一定程度上忽略了壤中流和浅层地下水对 CO₂ 的侧向输移过程,从而低估了土壤呼吸速率,如亚马逊森林源区深层土壤呼吸产出的 CO₂ 被浅层地下水侧向输送到溪流的部分占到以气体形式直接扩散到大气层量的一半^[38]。壤中流和浅层地下水向溪流输送的 CO₂ 通量大小与土壤呼吸强度、壤中流和浅层地下水补给来源及大小有关。暖湿季节土壤中适宜的温度和充足的水分供应有利于土壤根系的生长发育和微生物活动,土壤呼吸作用增强,壤中流和浅层地下水对 CO₂ 的侧向输送通量增加,干冷季节则反之^[37, 39-40]。溪流沿程途经的沼泽湿地、泥炭地也可以通过水文通道向溪流输送一部分 CO₂^[4, 41]。

除了土壤呼吸产生的生物成因的 CO₂ 外,地质成因的 CO₂ 也是导致某些溪流 CO₂ 饱和的原因,二者可以通过稳定碳同位素方法来鉴别^[42-43]。岩浆脱气及地下深部热源造成含碳酸盐矿物的变质都会产生 CO₂,这些 CO₂ 会沿着岩石裂隙上升至地下含水层^[44]。当地下水埋深变浅或以泉的形式溢出补给溪流时,由于压力的释放,溶解于水中的 CO₂ 便会溢出到大气中^[44-45]。此外,岩石在各种侵蚀介质作用下经化学风化产生的 HCO₃⁻ 也是地下水的重要碳源^[46]。受水体压力降低、酸度与温度增加等条件影响,到达溪流后的 HCO₃⁻ 在碳酸平衡作用下可转化为 CO₂(式 1),这种现象在碳酸盐岩流域比较明显。如岩溶溪流中多见的钙华沉积就是承压的岩溶地下水出露地表后,因 CO₂ 的脱气作用(degas)引起式 1 向左侧进行导致的碳酸盐化学沉积^[47]。因此,在计算岩溶溪流 CO₂ 来源和扩散通量时,不但需要考虑水中游离态的 CO₂,更应该关注到 DIC 之间的相互转化过程对水体 CO₂ 来源和扩散的影响。

2 溪流 CO₂ 内外来源相对贡献

溪流 CO₂ 内外来源的相对贡献是指溪流内部产生和外部输入的 CO₂ 分别占溪流 CO₂ 来源总量的比例。溪流 CO₂ 来源多元,因此在估算各来源相对贡献时,应从多角度多因素进行综合衡量^[48]。

2.1 相对贡献比例

据估算,北美大陆源区 1 级溪流 F_{CO₂} 占 1 ~ 10

级河溪 ΣF_{CO_2} 的 36%, 其中, 约 4% 来源于溪流内 DOC 的氧化分解, 约 21% ~ 32% 来自壤中流和地下水携带的土壤 CO_2 ^[3]。无论是在热带的老挝境内还是在温带的捷克境内, 都发现源区森林溪流 CO_2 的主要驱动来源是携带饱和 CO_2 的地下水, 而非内源代谢, 这是茂密的森林区坡度较大的地形及湍急的水流等因素共同作用的结果^[34]。内源代谢在北美溪流 CO_2 来源中占有较小比例, 在流量小于 $0.01 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 的溪流系统中, 内源代谢的 CO_2 贡献率仅为 14% (10% ~ 19%), 地下水 and 壤中流注入的 CO_2 为溪流 CO_2 的主要来源^[4]。然而, 随着更多支流的交汇, 河床坡度变缓, 流量和水生生物量变大, 溪流内源代谢贡献的 CO_2 量也逐渐增大, 在流量超过 $100 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 的河流系统中可达到 39% (25% ~ 54%)^[4]。

2.2 相对贡献比例的计算方法

假设溪流水体 CO_2 来源仅受内源水生代谢、外源土壤水和地下水输入及水-气界面 CO_2 交换过程影响时, 溪流水体 CO_2 来源总量可利用 CO_2 来源方程计算(式 2)^[4]。

$$\begin{aligned} S_{\text{CO}_2} &= \text{CO}_{2\text{at}} + \text{CO}_{2\text{in}} + \text{CO}_{2\text{ex}} \\ &= k_{\text{CO}_2} (P_{\text{at}} - P_{\text{w}}) + (-\text{NEP}) + k_{\text{gw}} C_{\text{gw}} \quad (2) \end{aligned}$$

式中, S_{CO_2} 为溪流水体 CO_2 来源总量; $\text{CO}_{2\text{at}}$ 为大气贡献量; $\text{CO}_{2\text{in}}$ 为内源贡献量; $\text{CO}_{2\text{ex}}$ 为外源贡献量。当水体 $p\text{CO}_2$ 大于大气 $p\text{CO}_2$ 时, 水体是大气 CO_2 的源, $\text{CO}_{2\text{at}}$ 为 0, S_{CO_2} 为水体向大气扩散的 CO_2 通量; 反之, 大气是水体 CO_2 的源, $\text{CO}_{2\text{at}}$ 可以通过 k_{CO_2} 、大气 $p\text{CO}_2 (P_{\text{at}})$ 及水体 $p\text{CO}_2 (P_{\text{w}})$ 来计算。 CO_2 内源贡献量可利用水生生态系统的净生态系统生产力 (NEP) 的负值来表示。 NEP 与生态系统总初级生产力 (GPP) 及生态系统呼吸量 (ER) 有关(式 3), 仅当 $\text{GPP} < |\text{ER}|$ 时, 水生生态系统才会产生净 CO_2 。

$$\text{NEP} = \text{GPP} - |\text{ER}| \quad (3)$$

土壤水与地下水沿溪流河道补给的空间变异性较大, 因此外源贡献量的衡量较为困难。同位素示踪技术、高频次分布式温度传感器、自动红外 CO_2 传感器等技术都可以用来协助外源 CO_2 贡献量的测量^[34]。土壤水和地下水补给速率 (k_{gw}) 与 CO_2 浓度 (C_{gw}) 的乘积可以用来简单估算外源贡献量^[3-4]。根据 CO_2 来源方程, 当得知 S_{CO_2} 、 $\text{CO}_{2\text{at}}$ 、 $\text{CO}_{2\text{in}}$ 、 $\text{CO}_{2\text{ex}}$ 任意 3 个变量时便可算出各来源对溪流 CO_2 来源总量的相对贡献。

3 溪流 F_{CO_2} 的影响因素与数据获取

3.1 影响因素

溪流水-气界面 F_{CO_2} 主要受水体 $p\text{CO}_2$ 与 k_{CO_2} 因素的制约, 二者也受多种内外因子的影响。水体 $p\text{CO}_2$ 是 CO_2 扩散的基础, 其大小直接取决于溪流 CO_2 的内外来源。水体 $p\text{CO}_2$ 大于大气 $p\text{CO}_2$ 只是水体向大气逸散 CO_2 的必要条件, 只有当水体存在湍流扰动时, 水中 CO_2 才会被动地向大气扩散, 直到水-气界面处的 $p\text{CO}_2$ 达到平衡^[34]。

水-气界面 k_{CO_2} 受水流湍流扰动影响, 湍流程度越大, k_{CO_2} 则越大^[7]。水流湍流程度与风速、流速、流量、水温有关。开阔水域(如海洋、河口与大河)或静态水体(如湖泊、水库)的表面流动相对缓慢, 使得风力作用成为这些水面湍流形成与气体交换的主要因素^[49-50]。多数源区溪流与土壤 CO_2 库空间距离短, 溪流水面较窄且河床多跌水和巨砾, 易于发展成强湍流, 在 CO_2 水-气交换方面明显不同于大河与库湖等水体。风力对溪流湍流形成的作用较小, 容易被河床坡度和粗糙度造成的扰动所掩盖^[7, 46]。河床坡度和粗糙度越大, 水流速度越快, 湍流程度则越强。在寒温带针叶林流域的研究中发现, 当源区溪流沟床坡度由 1 级溪流的 1.3% (0.2% ~ 4.9%) 降至 4 级溪流的 0.5% (0.1% ~ 1.8%) 时, 气体交换系数也从 0.03 min^{-1} (0.01 ~ 0.08 min^{-1}) 降至 0.02 min^{-1} (0.01 ~ 0.03 min^{-1})^[13]。英国威尔士南部 4 个陡坡 (18.4% ~ 29.4%) 溪流的气体交换系数(均值 0.47 min^{-1}) 明显高于 4 个缓坡 (3.7% ~ 7.6%) 溪流的气体交换系数(均值 0.11 min^{-1})^[51]。流量变化会影响流速进而改变湍流程度, 影响气体交换速率。上述威尔士南部源区溪流高流量时期的气体交换系数 (0.5 min^{-1}) 是低流量时期 (0.08 min^{-1}) 的 6 倍^[51]。此外, 水温变化也会影响水-气界面 k_{CO_2} 且该过程与水体湍流存在关系^[52]。

3.2 数据获取方法及评述

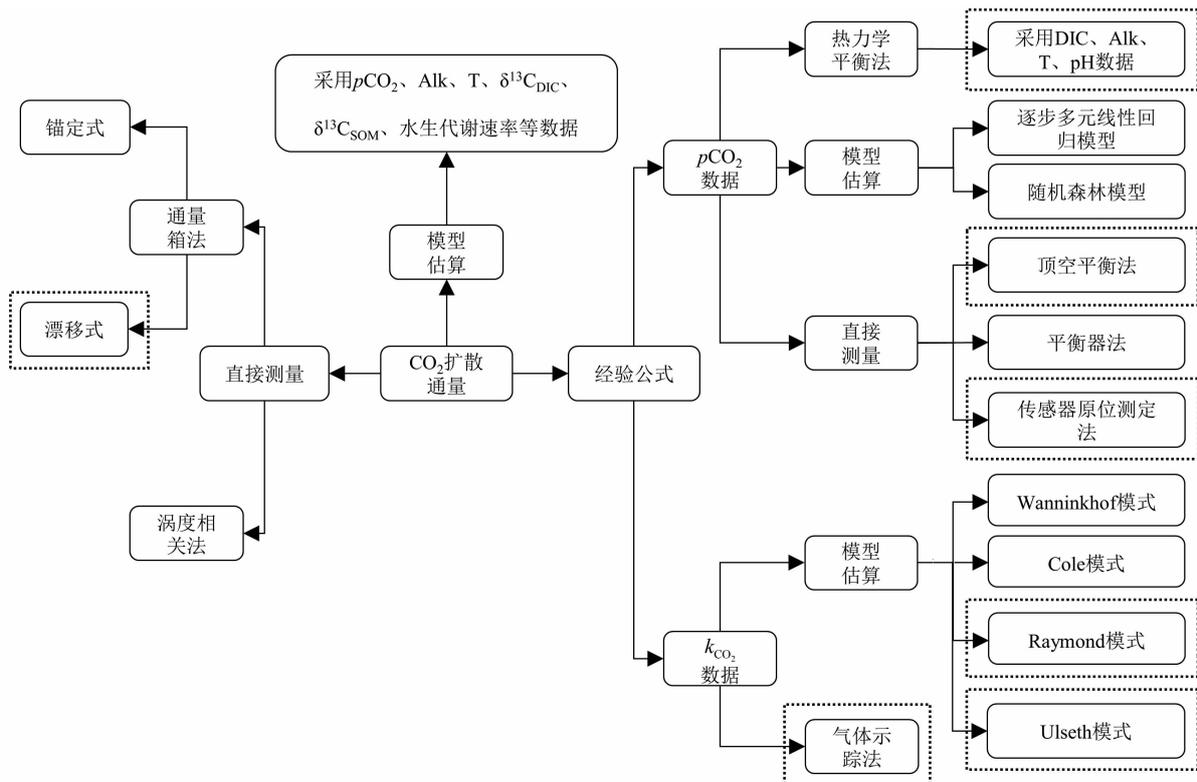
溪流水面形态狭长多变, 水体甚至存在周期性断流现象, 使得溪流水域面积具有不确定性, 这种不确定性将放大影响到全球溪流 F_{CO_2} 的估算结果^[53]。当溪流水体面积确定时, 溪流 F_{CO_2} 数据可以通过实地直接测量、经验公式估算和模型估算的方式获取

(图 2)。

实地直接测量 F_{CO_2} 可以通过通量箱法和涡度相关法实现。通量箱作为实地直接测量水 - 气界面 F_{CO_2} 的常用工具,按能否自由移动分为锚定式和漂移式两种^[43, 54]。在溪流环境中,根据锚定式和漂移式通量箱各自的优缺点(图 3),可选择适合的箱体进行测量。针对箱体覆盖在水面减少了风力对箱内水体的直接作用与太阳辐射容易增加箱体温度的缺陷,可以分别通过在箱体内部安装小风扇及在箱体外部包裹隔热材料来解决^[14]。锚定式通量箱箱体边缘与表层水体的强烈摩擦容易引起较大的人为湍流则可以采用可弯曲的塑料箱圈将箱体密封在水体表面来降低,而不是直接将箱体放在水中^[54]。此外,涡度相关法也可以用来测量水体 F_{CO_2} ,但其测量大面积上风向水域来源的 CO₂ 及对风速、大气稳定度敏感的特点使其多适用于湖泊、水塘等静水环境^[55-56],溪流水面较窄,受流速、流量影响的湍流扩散特点决定其不适合在溪流使用。

经验公式估算 F_{CO_2} 主要用水体 pCO_2 、 k_{CO_2} 两个

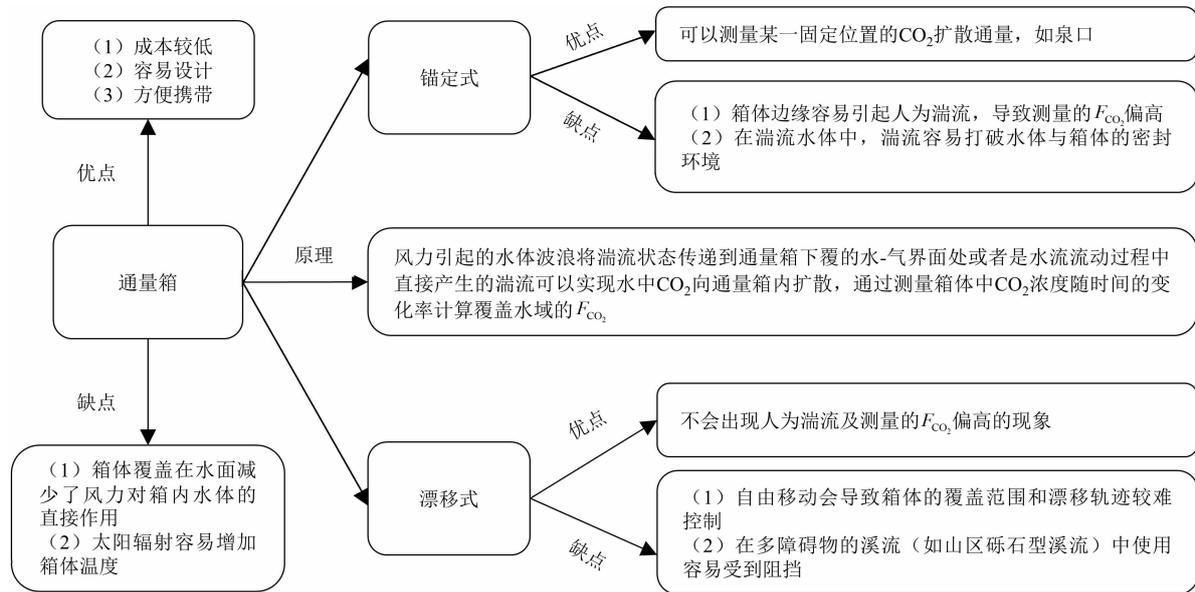
参数。基于原位测量的水温、DIC、碱度(Alk)和 pH 的热力学平衡方程是目前估算 pCO_2 值的常用方法^[58]。该方法获取数据较简单,适用于多数地表水体,但也发现非碳酸盐碱度的存在导致用 Alk 数据估算的 pCO_2 值偏高,尤其在酸性、富含有机质的水体中^[59-60]。逐步多元线性回归模型和随机森林模型是通过模型函数选择对 pCO_2 影响较高的参数组成预测变量集,并以实测 pCO_2 作为准确值,建立 pCO_2 与预测变量之间的最佳函数来预测 pCO_2 。相比仅使用 3 个变量来估算水体 pCO_2 的热力学平衡方程,这两个模型精度更高,但是它们的区域局限性较大,需要更多实测 pCO_2 和预测参数进行验证以判断适用水体^[58]。目前测量水体 pCO_2 的常用方法包括顶空平衡法、平衡器法及传感器原位测定法等。顶空平衡法是通过摇晃装有水样的密封瓶使水气达到平衡,然后结合气体检测器测量平衡气体的 pCO_2 ,该方法在陆地水体 pCO_2 测量中得到了较多应用但也存在手动平衡误差和非连续采样的缺点^[61-62]。平衡器法借助外部电能实现了水样采集



注:虚线框框住的方法为获取源区溪流 F_{CO_2} 数据的适用方法,具体选择哪种仍需根据溪流环境来确定。

图 2 水体 F_{CO_2} 数据获取方法

Fig. 2 Data acquisition methods of CO₂ emission from water bodies to the atmosphere

图3 通量箱法的原理与优缺点^[14, 43, 54, 57]Fig. 3 Principle, advantages and disadvantages of the flux chamber^[14, 43, 54, 57]

(水泵)、水气平衡(喷淋式或弹珠式平衡器)、气体分析(红外气体分析仪)于一体的测量方式,具有响应时间短,可自动高频次连续测量的优点,但其需水量大,所需设备多且重,需要电力维持的测量方式使其难以应用在偏远的低流量溪流中^[61]。传感器原位测定是将包裹了防水透气膜的非色散红外传感器直接放置在水中,经过膜内外水-气被动平衡后,传感器可以实现对水体 $p\text{CO}_2$ 的持续测定。这种方法简单方便,适合长期野外监测,已在一些溪流中得到应用,但也存在响应时间较长和生物絮凝等问题^[61-62]。

水-气界面 k_{CO_2} 估算中,经典的 Wanninkhof 模式^[63]、Cole 模式^[64](表1)常用于海洋、湖泊等受风速影响大的水环境,风速影响小的溪流水体不适用。溪流水体的湍流状态与其它水域不同,因此基于河道坡度、水深、流量及流速的 Raymond 模式^[7]更适用于缓坡溪流。Maurice 模式^[51]在 Raymond 模式的基础上更加强调河道坡度与流量的作用。基于溪流能量耗散率的 Ulseth 模式^[65]则适用于湍流程度大的陡坡溪流,如山区溪流。尽管函数模型在较大空间尺度的 k_{CO_2} 估算中具有较大优势,但是要想提高估算精度或进行小流域溪流研究,仍要通过实地测量。气体示踪法通常是将单种或两种挥发性气体(如丙烷、六氟化硫、氦气、氩气等)注入水中,通过测量水中挥发性气体浓度的降低速率来推测水中气体扩散速率^[51, 66]。该方法在流速较大的单一水文

地质溪流环境中(如湍流程度强的山区溪流)有较高的准确度和有效性,在大量地下水或支流汇入的溪流中则需要考虑地下水或支流对挥发性气体的稀释作用^[14, 65]。此外,温室气体六氟化硫产生的温室效应是 CO_2 的 2.35×10^4 倍,不适合大量使用^[66]。

为避免溪流湍流影响下估算或测量的 k_{CO_2} 误差较大进而影响溪流 F_{CO_2} 的估算精度,采用水温、Alk、 $p\text{CO}_2$ 、溶解无机碳稳定同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)、土壤有机碳稳定同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{SOM}}$)及水生代谢速率等数据直接估算 F_{CO_2} 的模型在近几年被提出^[67-68],但是其目前仅用在酸性水体中,其它水体的适用性、各个参数对模型的敏感性及获取参数数据的方法误差都需要进一步检验。

4 溪流 F_{CO_2} 的时空变化

4.1 时间变化

溪流 CO_2 扩散存在季节和昼夜上的差异,同时也受暴雨洪水事件的影响^[12, 15]。溪流 CO_2 扩散的季节动态常表现为水体 $p\text{CO}_2$ 与 k_{CO_2} 的季节耦合。正如前面所述,暖湿季节壤中流和地下水注入溪流的 CO_2 含量较高,溪流 k_{CO_2} 往往也随径流量的增大而增大,因此暖湿季节溪流 F_{CO_2} 往往大于干冷季节^[3, 24]。然而,在地中海式气候区,冬季降水形成的径流往往会降低溪流 $p\text{CO}_2$ ^[69]。在植物与微生物

表1 水体 k_{CO_2} 部分估算模式
Tab. 1 Partial calculation model of k_{CO_2}

模式	函数
Wanninkhof 模式 ^[63]	$k_{660} = 0.31 U_{10}^2$
Cole 模式 ^[64]	$k_{600} = 2.07 + 0.215 U_{10}^{1.7}$
	$k_{600} = (VS)^{0.89 \pm 0.002} \times D^{0.54 \pm 0.03} \times 5037 \pm 604$
	$k_{600} = 5937 \pm 606 \times (1 - 2.54 \pm 0.223 \times Fr^2) \times (VS)^{0.89 \pm 0.017} \times D^{0.58 \pm 0.027}$
	$k_{600} = 1162 \pm 192 \times S^{0.77 \pm 0.028} V^{0.85 \pm 0.045}$
Raymond 模式 ^[7]	$k_{600} = (VS)^{0.76 \pm 0.027} \times 951.5 \pm 144$
	$k_{600} = VS \times 2841 \pm 107 + 2.02 \pm 0.209$
	$k_{600} = 929 \pm 141 \times (VS)^{0.75 \pm 0.027} \times Q^{0.011 \pm 0.016}$
	$k_{600} = 4725 \pm 445 \times (VS)^{0.86 \pm 0.016} \times Q^{-0.14 \pm 0.012} \times D^{0.66 \pm 0.029}$
Ulseth 模式 ^[65]	$\ln(k_{600}) = 1.18 \times \ln(eD) + 6.43 (eD > 0.02)$
	$\ln(k_{600}) = 0.35 \times \ln(eD) + 3.10 (eD < 0.02)$

注:以上函数中, k_{660} 和 k_{600} 分别为 Schmidt 为 660(海水)和 600(淡水)时的气体传输速率(cm h^{-1} 或 m d^{-1}); U_{10} 为水面上方 10 m 风速(m s^{-1}); V 为流速(m s^{-1}); S 为河道坡度; D 为深度(m); Q 为流量($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$); Fr 为弗劳德数; eD 为能量耗散率($\text{m}^2 \text{s}^{-3}$)。

生长活跃期不匹配的高海拔地区,适应了低温环境的微生物在寒冷季节可能存在更高的代谢速率,从而出现陆地生态系统初级生产力与微生物分解效率的季节偏差,导致结冰期的溪流 $p\text{CO}_2$ 大于消融期^[70]。溪流 F_{CO_2} 的昼夜变化与其它水域相似,多呈现白天低、夜晚高的态势。如欧洲中部高山溪流夜间平均 F_{CO_2} 是白天的 1.8 倍且夏季大于冬季,这种昼夜变化模式与光合成有效辐射及气温日变化有关^[12]。

溪流 CO_2 扩散过程受暴雨洪水事件影响。洪水期流量大且流速快,湍流程度加大导致 k_{CO_2} 提高^[51]。强降水不仅能将土壤、河岸和湿地中的 CO_2 输送至溪流^[3],还能提高坡面水流和沟谷水流的冲刷能力,将大量陆源有机质输送至溪流,从而增大溪流 OC 的外部来源^[71-72]。尽管暴雨洪水可以通过提高 k_{CO_2} 促进溪流 CO_2 扩散,但并非所有天气事件增加的水流都能将土壤 CO_2 输送至溪流,只有当地下优势流(preferential flow)与溪流贯通时才能实现,否则浅层地下水只能暂时充当 CO_2 库^[34]。此外,暴雨引发的洪水可增大水流面积,部分降水未参与生物圈或土壤圈碳循环过程而直接进入水体会降低水体 $p\text{CO}_2$ ^[73],但对于水流面积较小的溪流这种影响可以忽略不计^[74]。

4.2 空间变化

溪流 F_{CO_2} 的空间变化体现在溪流地域分布上的不同和溪流等级上的差异(表 2)。在地域分布上,

溪流 F_{CO_2} 具有纬度差异性,热带地区溪流 F_{CO_2} ($2829 \text{ g C m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ^[75]、 $2720 \text{ g C m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ^[9]) 高于温带 ($1351 \text{ g C m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ^[75]、 $2630 \text{ g C m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ^[9]) 和寒温带-寒带地区 ($543 \text{ g C m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ^[75]、 $560 \text{ g C m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ^[9])。溪流 F_{CO_2} 纬度分布差异的原因之一为温度和生态系统生产力,热带地区的土壤和水体 $p\text{CO}_2$ 多数高于温带和寒带地区^[9, 76]。在同一纬度带,水体 CO_2 扩散还可能因区域环境条件影响而存在差异。东南亚地区尽管拥有可以提供大量 DOC 的泥炭地,但是其主要分布于海岸地带,进入水体的 DOC 滞留时间较短且酸性缺氧的环境限制了微生物的分解速率,使得东南亚地区的溪流和河流没有成为 CO_2 扩散的关键地带^[77-78]。温带高海拔地区土层浅薄、高等植物与微生物发育程度低、岩石化学风化消耗 CO_2 等原因共同导致了溪流 F_{CO_2} 低于同纬度低海拔地区^[70]。

受溪流 CO_2 内外来源和水流湍流程度的制约,源区溪流 CO_2 扩散主要集中于与陆地生态系统密切相连的初级溪流,并呈现出由初级溪流向更高级溪流减少的趋势^[3, 69](图 4)。全球 1~3 级溪流 F_{CO_2} 约占全球河溪 ΣF_{CO_2} 的 1/3^[35]。北欧 Krycklan 溪流在流出溪流出口前溶解于水中的 CO_2 约有 85% 扩散到了大气中,其中 1~2 级溪流 F_{CO_2} 占据了溪流(1~4 级) ΣF_{CO_2} 的 92%^[31],远高于同一流域已有的研究(72%)^[82]。溪流 F_{CO_2} 在同一等级不同河

表 2 溪流 F_{CO_2} 空间比较Tab. 2 Spatial comparison of F_{CO_2} from streams to the atmosphere

研究区	溪流类型	ΣF_{CO_2} /(Tg C a ⁻¹)	溪流单位面积 F_{CO_2} /(g C m ⁻² a ⁻¹)	文献来源	
全球	年径流量 < 100 m ³ s ⁻¹	316	2004	[75]	
	山区溪流	166	4763	[46]	
0° ~ 25° 地区 (热带)	年径流量 < 100 m ³ s ⁻¹	238	2829	[75]	
	河宽 < 60 ~ 100 m	160	2720	[9]	
不同 纬度	25° ~ 50° 地区 (温带)	年径流量 < 100 m ³ s ⁻¹	63.3	1351	[75]
	河宽 < 60 ~ 100 m	80	2630	[9]	
50° ~ 90° 地区 (寒温带 - 寒带)	年径流量 < 100 m ³ s ⁻¹	14.4	543	[75]	
	河宽 < 60 ~ 100 m	20	560	[9]	
不同 流域	亚马逊流域源区	1 级	—	[38]	
	瑞士境内	山区溪流 (1 ~ 4 级)	0.25	3500	[46]
	哥斯达黎加境内	1 ~ 2 级	—	49256	[43]
	老挝境内	1 级	1.63×10^{-6}	2.63	[34]
	中国广西壮族自治区境内	1 级	2.18×10^{-5}	3110	[79]
	捷克利贝雷茨州境内	1 级	1.08×10^{-6}	726	[67]
	捷克利贝雷茨州境内	1 级	$(0.84 \sim 1.95) \times 10^{-6}$	584 ~ 1309	[34]
	美国科罗拉多州境内	—	1.55×10^{-3}	1394	[70]
	英国苏格兰境内	1 级	—	25418	[41]
	瑞典西博滕省境内	1 级	3.77×10^{-7}	2356	[40]
	瑞典西博滕省境内	1 ~ 5 级	4.71×10^{-3}	471	[80]
	加拿大魁北克省境内	1 ~ 5 级	7.62×10^{-4}	1138	[81]
	加拿大安大略省境内	1 ~ 2 级	—	419	[10]

注:文献[70]的溪流 F_{CO_2} 数据为作者 1999 年与 2013 年研究结果的均值;文献[34]老挝境内溪流 F_{CO_2} 为流域单位面积 F_{CO_2} 。

段中也存在差异,具体表现为由于地下水出露后压力释放和水流湍流引起的从壤中流和地下水排泄点开始,向溪流下游快速递减^[34, 83-84]。亚马逊流域源区溪流地下水排泄口下游 100 m 范围内溶解于水中的 CO_2 含量减少了 90%^[38]。瑞典寒温带针叶林溪流中约 65% 的 CO_2 在地下水排泄口下游 200 m 范围内扩散到了大气中^[40]。广西官村喀斯特溪流从地下水排泄口到溪流出口 1.3 km 的流程中,水体 pCO_2 从 8818 μatm 降至 2753 μatm , F_{CO_2} 从 3709 g C m⁻² a⁻¹ 降至 2251 g C m⁻² a⁻¹^[79]。然而,在山区溪流中,由于河床结构的变化较大,如常出现大的岩槛,部分溪流可能会在岩槛上游重新回渗到潜流带,使得下游溪流中的 pCO_2 和 F_{CO_2} 突然降低,表现出空间变化过程的不连续性^[34]。

5 结语与展望

源区溪流流程短、水面狭窄,但数量众多,累积的总流程巨大。目前,围绕全球碳循环问题,源区溪流 CO_2 的来源与扩散过程已逐渐引起水体碳循环学者的关注,但是自然和人为要素的时空差异导致溪流 CO_2 的来源与扩散过程具有时空异质性,人们对一些过程和控制因素的了解仍非常有限。为了进一步明确溪流碳动态在全球碳循环中的角色,在未来的该领域研究中需要着重关注以下几个方面:

(1) 加强对溪流 CO_2 各种内外来源贡献量与贡献比例的估算。目前,人们对溪流 CO_2 内外来源的鉴别和定性研究较多,但是对内外来源中各种因子贡献量和贡献比例的了解较少。壤中流和地下水沿

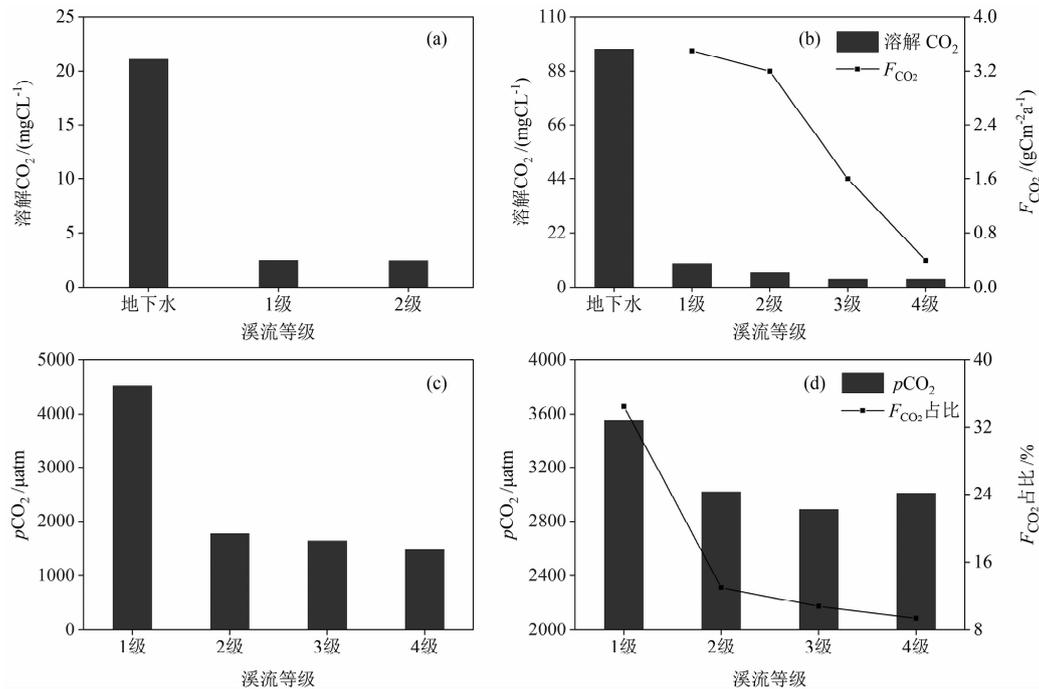


图4 溪流溶解 CO₂、pCO₂ 与 F_{CO₂} 随溪流等级变化

(a) 亚马逊南部溪流^[38]; (b) 法国 Leyre 溪流^[69]; (c) 瑞典 Krycklan 溪流^[82]; (d) 美国溪流^[3]

Fig. 4 Stream order variation of dissolved CO₂, pCO₂ and F_{CO₂} in streams

(a) Southern Amazon stream^[38]; (b) Leyre stream in France^[69]; (c) Krycklan stream in Sweden^[82]; (d) stream in the United States^[3]

溪流河道输入的 CO₂ 量、岩溶地区地下水携带的 HCO₃⁻ 进入溪流后在碳酸平衡作用下转化的地质成因的 CO₂ 贡献比例、溪流内光化学降解有机质贡献的 CO₂ 比例以及内外来源贡献比例的时空差异性等问题都还尚不明确,需要得到更多关注。

(2) 深入了解流域源区生态系统中各地理要素对溪流外源碳输入过程的控制关系。溪流外源碳的形态组成、输入过程和输入通量受源区岩性、地貌、气候、植被和土壤等多种因素的控制,具有较大的区域异质性。仅关注溪流水体的碳动态将难以查明具体的控制过程,只有同时进行大气降水、土壤水、地下水及溪流水的系统性采样监测,采用同位素技术、化学和质量平衡等方法将各要素联系起来考虑,方能明确溪流外源碳的输入过程。

(3) 提高溪流水-气界面 F_{CO₂} 的估算精度。溪流水体 CO₂ 扩散过程具有很大的时空异质性,采用周期性瞬时采样的方式来了解溪流 CO₂ 扩散过程容易忽略掉某些采样时间之外的 CO₂ 动态特征,从而导致估算的水体 F_{CO₂} 存在较大误差。溪流水域面积的不确定性也是导致目前估算的全球溪流 F_{CO₂} 值存在争议的主要原因之一。通过对典型区域溪流

CO₂ 扩散过程和流域面积的连续性监测可以进一步完善溪流 F_{CO₂} 估算模型,从而提高区域乃至全球源区溪流水-气界面 F_{CO₂} 的估算精度。

(4) 加强对山区溪流 k_{CO₂} 和 CO₂ 扩散过程的研究。山区占了全球陆地总面积的 39%, 是许多江河水系的主要源区, 自然环境受扰动轻微^[85]。发源于山区的溪流河床坡度陡, 水流落差大, 普遍存在跌水与瀑布, 拥有较高的 k_{CO₂}, 是 CO₂ 向大气扩散的关键水域。然而, 目前对山区溪流 CO₂ 动态的关注仍然较少^[46, 65], 在 k_{CO₂} 和 CO₂ 扩散过程方面需得到进一步研究。

参考文献 (References)

- [1] DOWNING J A, COLE J J, DUARTE C M, et al. Global abundance and size distribution of streams and rivers [J]. *Inland Waters*, 2012, 2(4): 229–236.
- [2] STRAHLER A N. Quantitative analysis of watershed geomorphology [J]. *Transactions, American Geophysical Union*, 1957, 38(6): 913–920.
- [3] 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.

- [4] HOTCHKISS E R, HALL JR R O, SPONSELLER R A, et al. Sources of and processes controlling CO₂ emissions change with the size of streams and rivers [J]. *Nature Geoscience*, 2015, **8**(9): 696 – 699.
- [5] 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**: G02007.
- [6] RAYMOND P A, HARTMANN J, LAUERWALD R, et al. Global carbon dioxide emissions from inland waters [J]. *Nature*, 2013, **503**(7476): 355 – 359.
- [7] RAYMOND P A, ZAPPA C J, BUTMAN D, et al. Scaling the gas transfer velocity and hydraulic geometry in streams and small rivers [J]. *Limnology and Oceanography: Fluids and Environments*, 2012, **2**(1): 41 – 53.
- [8] LE QUÉRÉ C, PETERS G P, ANDRES R J, et al. Global carbon budget 2013 [J]. *Earth System Science Data*, 2014, **6**(1): 235 – 263.
- [9] 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.
- [10] KOPRIVNJAK J-F, DILLON P J, MOLOT L A. Importance of CO₂ evasion from small boreal streams [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2010, **24**(4): GB4003.
- [11] ROBERTS B J, MULHOLLAND P J, HILL W R. Multiple scales of temporal variability in ecosystem metabolism rates: results from 2 years of continuous monitoring in a forested headwater stream [J]. *Ecosystems*, 2007, **10**(4): 588 – 606.
- [12] PETER H, SINGER G A, PREILER C, et al. Scales and drivers of temporal pCO₂ dynamics in an Alpine stream [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2014, **119**(6): 1078 – 1091.
- [13] 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 CO₂ evasion [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2011, **25**: GB3025.
- [14] RAWITCH M, MACPHERSON G L, BROOKFIELD A. Exploring methods of measuring CO₂ degassing in headwater streams [J]. *Sustainable Water Resources Management*, 2019, **5**(4): 1765 – 1779.
- [15] LEITH F I, DINSMORE K J, WALLIN M B, et al. Carbon dioxide transport across the hillslope-riparian-stream continuum in a boreal headwater catchment [J]. *Biogeosciences*, 2015, **12**(6): 1881 – 1892.
- [16] LONG H, VIHERRMAA L, WALDRON S, et al. Hydraulics are a first-order control on CO₂ efflux from fluvial systems [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2015, **120**(10): 1912 – 1922.
- [17] BASTVIKEN D, SUNDGREN I, NATCHIMUTHU S, et al. Technical Note: Cost-efficient approaches to measure carbon dioxide (CO₂) fluxes and concentrations in terrestrial and aquatic environments using mini loggers [J]. *Biogeosciences*, 2015, **12**(12): 3849 – 3859.
- [18] HALL JR R O, TANK J L, BAKER M A, et al. Metabolism, Gas exchange, and carbon spiraling in rivers [J]. *Ecosystems*, 2016, **19**(1): 73 – 86.
- [19] 罗佳宸,倪茂飞,李思悦. 重庆西部山区典型湖泊水-气界面 CO₂ 交换通量及其影响因素 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(1): 192 – 199. [LUO Jiachen, NI Maofei, LI Siyue. Water-Air Interface CO₂ exchange flux of typical lakes in a mountainous area of the Western Chongqing and their influencing factors [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(1): 192 – 199]
- [20] 张永领,杨小林,张东. 小浪底水库影响下的黄河花园口站和小浪底站 pCO₂ 特征及扩散通量 [J]. *环境科学*, 2015, **36**(1): 40 – 48. [ZHANG Yongling, YANG Xiaolin, ZHANG Dong. Partial pressure of CO₂ and CO₂ degassing fluxes of Huayuankou and Xiaolangdi Station affected by Xiaolangdi Reservoir [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(1): 40 – 48]
- [21] 祁第,翟惟东,陈能汪,等. 九龙江的碳酸盐体系、CO₂ 分压及其调控 [J]. *地球与环境*, 2014, **42**(3): 286 – 296. [QI Di, ZHAI Weidong, CHEN Nengwang, et al. Carbonate system and partial pressure of CO₂ in the subtropical Jiulongjiang River, China: a discussion on controlling mechanisms [J]. *Earth and Environment*, 2014, **42**(3): 286 – 296]
- [22] 张龙军,徐雪梅,温志超. 秋季黄河 pCO₂ 控制因素及水-气界面通量 [J]. *水科学进展*, 2009, **20**(2): 227 – 235. [ZHANG Longjun, XU Xuemei, WEN Zhichao. Control factors of pCO₂ and CO₂ degassing fluxes from the Yellow River in autumn [J]. *Advances in Water Science*, 2009, **20**(2): 227 – 235]
- [23] 钱娟婷,吴起鑫,安艳玲,等. 三岔河 pCO₂ 特征及水-气界面通量分析 [J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(6): 2263 – 2269. [QIAN Juanting, WU Qixin, AN Yanling, et al. Partial pressure of CO₂ and CO₂ outgassing fluxes of Sancha River [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(6): 2263 – 2269]
- [24] 李丽,蒲俊兵,李建鸿,等. 亚热带典型岩溶溪流气界面 CO₂ 交换通量变化过程及其环境影响 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(7): 2487 – 2495. [LI Li, PU Junbing, LI Jianhong, et al. Variations of CO₂ exchange fluxes across water-air interface and environmental meaning in a surface stream in subtropical karst area, SW China [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(7): 2487 – 2495]
- [25] 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 [J]. *第四纪研究*, 2014, **34**(4): 873 – 880. [MO Xue, PU Junbing, YUAN Daoxian, et al. Diel Variation and influence factors of dissolved inorganic carbon in surface creek fed by a karst subterranean stream in subtropical area, SW China [J]. *Quaternary Sciences*, 2014, **34**(4): 873 – 880]
- [26] MACDONALD M J, MINOR E C. Photochemical degradation of dissolved organic matter from streams in the western Lake Superior

- watershed [J]. *Aquatic Sciences*, 2013, **75**(4): 509–522.
- [27] 陶澍, 梁涛, 徐尚平, 等. 伊春河河水溶解态有机碳含量和输出通量的时空变化 [J]. *地理学报*, 1997, **52**(3): 64–71. [TAO Shu, LIANG Tao, XU Shangping, et al. Temporal and spatial variation of dissolved organic carbon content and its flux in Yichun River [J]. *Acta Geographica Sinica*, 1997, **52**(3): 64–71]
- [28] GAO Tanguang, KANG Shichang, CHEN Rensheng, et al. Riverine dissolved organic carbon and its optical properties in a permafrost region of the Upper Heihe River basin in the Northern Tibetan Plateau [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, **686**: 370–381.
- [29] LI Xiangying, DING Yongjian, XU Jianzhong, et al. Importance of mountain glaciers as a source of dissolved organic carbon [J]. *Journal of Geophysical Research: Earth Surface*, 2018, **123**(9): 2123–2134.
- [30] MA Xiaoliang, LIU Guimin, WU Xiaodong, et al. Influence of land cover on riverine dissolved organic carbon concentrations and export in the Three Rivers Headwater Region of the Qinghai-Tibetan Plateau [J]. *Science of The Total Environment*, 2018, **630**: 314–322.
- [31] WINTERDAHL M, WALLIN M B, KARLSEN R H, et al. Decoupling of carbon dioxide and dissolved organic carbon in boreal headwater streams [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2016, **121**(10): 2630–2651.
- [32] AMADO A M, MEIRELLES-PEREIRA F, VIDAL L O, et al. Tropical freshwater ecosystems have lower bacterial growth efficiency than temperate ones [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2013, **4**: 167.
- [33] WU Zhipeng, WU Weidong, LIN Chen, et al. Deciphering the origins, composition and microbial fate of dissolved organic matter in agro-urban headwater streams [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **659**: 1484–1495.
- [34] DUVERT C, BUTMAN D E, MARX A, et al. CO₂ evasion along streams driven by groundwater inputs and geomorphic controls [J]. *Nature Geoscience*, 2018, **11**(11): 813–818.
- [35] MARX A, DUSEK J, JANKOVEC J, et al. A review of CO₂ and associated carbon dynamics in headwater streams: A global perspective [J]. *Reviews of Geophysics*, 2017, **55**(2): 560–585.
- [36] BOND-LAMBERTY B, THOMSON A. Temperature-associated increases in the global soil respiration record [J]. *Nature*, 2010, **464**(7288): 579–582.
- [37] RAICH J W, POTTER C S. Global patterns of carbon dioxide emissions from soils [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1995, **9**(1): 23–36.
- [38] JOHNSON M S, LEHMANN J, RIHA S J, et al. CO₂ efflux from Amazonian headwater streams represents a significant fate for deep soil respiration [J]. *Geophysical Research Letters*, 2008, **35**(17): L17401.
- [39] DAVIDSON E A, VERCHOT L V, CATTÂNIO J H, et al. Effects of soil water content on soil respiration in forests and cattle pastures of Eastern Amazonia [J]. *Biogeochemistry*, 2000, **48**(1): 53–69.
- [40] 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.
- [41] DINSMORE K J, BILLET M F, SKIBA U M, et al. Role of the aquatic pathway in the carbon and greenhouse gas budgets of a peatland catchment [J]. *Global Change Biology*, 2010, **16**(10): 2750–2762.
- [42] DUVERT C, BOSSA M, TYLER K J, et al. Groundwater-derived DIC and carbonate buffering enhance fluvial CO₂ evasion in two Australian tropical rivers [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2019, **124**(2): 312–327.
- [43] OVIEDO-VARGAS D, DIERICK D, GENEREUX D P, et al. Chamber measurements of high CO₂ emissions from a rainforest stream receiving old C-rich regional groundwater [J]. *Biogeochemistry*, 2016, **130**(1/2): 69–83.
- [44] 闫志为, 韦复才. 地下水中 CO₂ 的成因综述 [J]. *中国岩溶*, 2003, **22**(2): 118–123. [YAN Zhiwei, WEI Fucui. Summary on the genesis of CO₂ in groundwater [J]. *Carologica Sinica*, 2003, **22**(2): 118–123]
- [45] 刘再华, 张美良, 游省易, 等. 碳酸钙沉积溪流中地球化学指标的空间分布和日变化特征: 以云南白水台为例 [J]. *地球化学*, 2004, **33**(3): 269–278. [LIU Zaihua, ZHANG Meiliang, YOU Shengyi, et al. Spatial and diurnal variations of geochemical indicators in a calcite-precipitating stream—Case study of Baishuitai, Yunnan [J]. *Geochimica*, 2004, **33**(3): 269–278]
- [46] HORGBY Å, SEGATTO P L, BERTUZZO E, et al. Unexpected large evasion fluxes of carbon dioxide from turbulent streams draining the world's mountains [J]. *Nature Communications*, 2019, **10**: 4888.
- [47] 周小萍, 蓝家程, 张笑微, 等. 岩溶溪流的脱气作用及碳酸钙沉积——以重庆市南川区柏树湾泉溪流为例 [J]. *沉积学报*, 2013, **31**(6): 1014–1021. [ZHOU Xiaoping, LAN Jiacheng, ZHANG Xiaowei, et al. CO₂ outgassing and precipitation of calcium carbonate in a Karst Stream: A case study of Baishuwan Spring in Nanchuan, Chongqing [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2013, **31**(6): 1014–1021.]
- [48] CAMPEAU A, WALLIN M B, GIESLER R, et al. Multiple sources and sinks of dissolved inorganic carbon across Swedish streams, refocusing the lens of stable C isotopes [J]. *Scientific Reports*, 2017, **7**(1): 9158.
- [49] 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: Biogeosciences*, 2011, **116**: G01009.
- [50] RAN Lishan, LI Lingyu, TIAN Mingyang, et al. Riverine CO₂

- emissions in the Wuding River catchment on the Loess Plateau: Environmental controls and dam impoundment impact [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2017, **122**(6): 1439 – 1455.
- [51] MAURICE L, RAWLINS B G, FARR G, et al. The influence of flow and bed slope on gas transfer in steep streams and their implications for evasion of CO₂ [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2017, **122**(11): 2862 – 2875.
- [52] DEMARS B O L, MANSON J R. Temperature dependence of stream aeration coefficients and the effect of water turbulence: A critical review [J]. *Water Research*, 2013, **47**(1): 1 – 15.
- [53] COLE J J, PRAIRIE Y T, CARACO N F, et al. Plumbing the global carbon cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget [J]. *Ecosystems*, 2007, **10**(1): 172 – 185.
- [54] LORKE A, BODMER P, NOSS C, et al. Technical note: drifting versus anchored flux chambers for measuring greenhouse gas emissions from running waters [J]. *Biogeosciences*, 2015, **12**(23): 7013 – 7024.
- [55] PODGRAJSEK E, SAHLÉE E, BASTVIKEN D, et al. Comparison of floating chamber and eddy covariance measurements of lake greenhouse gas fluxes [J]. *Biogeosciences*, 2014, **11**(15): 4225 – 4233.
- [56] JONSSON A, ÅBERG J, LINDROTH A, et al. Gas transfer rate and CO₂ flux between an unproductive lake and the atmosphere in northern Sweden [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2008, **113**(G4): G04006.
- [57] 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]. *Limnology and Oceanography*, 2010, **55**(4): 1723 – 1732.
- [58] CHUNG S, PARK H, YOO J. Variability of pCO₂ in surface waters and development of prediction model [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **622** – **623**: 1109 – 1117.
- [59] HUNT C W, SALISBURY J E, VANDEMARK D. Contribution of non-carbonate anions to total alkalinity and overestimation of pCO₂ in New England and New Brunswick rivers [J]. *Biogeosciences*, 2011, **8**(10): 3069 – 3076.
- [60] ABRIL G, BOUILLON S, DARCHAMBEAU F, et al. Technical Note: Large overestimation of pCO₂ calculated from pH and alkalinity in acidic, organic-rich freshwaters [J]. *Biogeosciences*, 2015, **12**(1): 67 – 78.
- [61] YOON T K, JIN H, OH N H, et al. Technical note: Assessing gas equilibration systems for continuous pCO₂ measurements in inland waters [J]. *Biogeosciences*, 2016, **13**(13): 3915 – 3930.
- [62] JOHNSON M S, BILLET 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.
- [63] WANNINKHOF R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1992, **97**(C5): 7373 – 7382.
- [64] COLE J J, CARACO N F. Atmospheric exchange of carbon dioxide in a low-wind oligotrophic lake measured by the addition of SF₆ [J]. *Limnology and Oceanography*, 1998, **43**(4): 647 – 656.
- [65] ULSETH A J, HALL JR R O, CANADELL M B, et al. Distinct air-water gas exchange regimes in low-and high-energy streams [J]. *Nature Geoscience*, 2019, **12**(4): 259 – 263.
- [66] HALL JR R O, ULSETH A J. Gas exchange in streams and rivers [J]. *WIREs Water*, 2020, **7**(1): e1391.
- [67] MARX A, CONRAD M, AIZINGER V, et al. Groundwater data improve modelling of headwater stream CO₂ outgassing with a stable DIC isotope approach [J]. *Biogeosciences*, 2018, **15**(10): 3093 – 3106.
- [68] POLSENAERE P, ABRIL G. Modelling CO₂ degassing from small acidic rivers using water pCO₂, DIC and δ¹³C-DIC data [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, **91**: 220 – 239.
- [69] DEIRMENDJIAN L, ABRIL G. Carbon dioxide degassing at the groundwater-stream-atmosphere interface: isotopic equilibration and hydrological mass balance in a sandy watershed [J]. *Journal of Hydrology*, 2018, **558**: 129 – 143.
- [70] CRAWFORD J T, DORNBLASER M M, STANLEY E H, et al. Source limitation of carbon gas emissions in high-elevation mountain streams and lakes [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2015, **120**(5): 952 – 964.
- [71] 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.
- [72] AMARAL-ZETTLER L A, ROCCA J D, LAMONTAGNE M G, et al. Changes in microbial community structure in the wake of Hurricanes Katrina and Rita [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(24): 9072 – 9078.
- [73] YAO Guanrong, GAO Quanzhou, WANG Zhengang, et al. Dynamics of CO₂ partial pressure and CO₂ outgassing in the lower reaches of the Xijiang River, a subtropical monsoon river in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, **376**(1 – 3): 255 – 266.
- [74] KHADKA M B, MARTIN J B, JIN J. Transport of dissolved carbon and CO₂ degassing from a river system in a mixed silicate and carbonate catchment [J]. *Journal of Hydrology*, 2014, **513**: 391 – 402.
- [75] LAUERWALD R, LARUELLE G G, HARTMANN J, et al. Spatial patterns in CO₂ evasion from the global river network [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2015, **29**(5): 534 – 554.
- [76] BROOK G A, FOLKOFF M E, BOX E O. A world model of soil carbon dioxide [J]. *Earth Surface Processes and Landforms*, 1983, **8**(1): 79 – 88.
- [77] MÜLLER D, WARNEKE T, RIXEN T, et al. Lateral carbon fluxes and CO₂ outgassing from a tropical peat-draining river [J].

- Biogeosciences, 2015, **12**(20): 5967–5979.
- [78] WIT F, MÜLLER D, BAUM A, et al. The impact of disturbed peatlands on river outgassing in Southeast Asia [J]. Nature Communications, 2015, **6**: 10155.
- [79] PU Junbing, LI Jianhong, ZHANG Tao, et al. High spatial and seasonal heterogeneity of $p\text{CO}_2$ and CO_2 emissions in a karst groundwater-stream continuum, southern China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, **26**(25): 25733–25748.
- [80] JONSSON A, ALGESTEN G, BERGSTRÖM A K, et al. Integrating aquatic carbon fluxes in a boreal catchment carbon budget [J]. Journal of Hydrology, 2007, **334**(1/2): 141–150.
- [81] TEODORU C R, DEL GIORGIO P A, PRAIRIE Y T, et al. Patterns in $p\text{CO}_2$ in boreal streams and rivers of northern Quebec, Canada [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2009, **23**(2): GB2012.
- [82] WALLIN M B, GRABS T, BUFFAM I, et al. Evasion of CO_2 from streams—The dominant component of the carbon export through the aquatic conduit in a boreal landscape [J]. Global Change Biology, 2013, **19**(3): 785–797.
- [83] 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, **28**(3): 197–210.
- [84] HOPE D, PALMER S M, BILLET M F, et al. Variations in dissolved CO_2 and CH_4 in a first-order stream and catchment: an investigation of soil-stream linkages [J]. Hydrological Processes, 2004, **18**(17): 3255–3275.
- [85] VIVIROLI D, DÜRR H H, MESSERLI B, et al. Mountains of the world, water towers for humanity: Typology, mapping, and global significance [J]. Water Resources Research, 2007, **43**(7): W07447.

Review of the Research on Sources and Diffusion Processes of CO₂ in Headwater Streams

LIAO Peilin¹, GAO Quanzhou^{1, 2, 3*}, LI Qi¹, YANG Qianqian¹, SUN Yuwen¹

(1. Guangdong Key Laboratory for Urbanization and Geo-simulation, School of Geography and Planning, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory (Zhuhai), Zhuhai 519080, Guangdong, China;

3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Resources & Geological Processes, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The origin of a large river system is mostly composed of small but numerous streams. Headwater streams are not only the beginning of carbon output from terrestrial ecosystems to downstream, but also the hotspots for carbon dioxide (CO_2) evasion to atmosphere. The fluxes of CO_2 diffusion from streams to atmosphere (F_{CO_2}), which depend on CO_2 partial pressure ($p\text{CO}_2$), gas transfer velocities (k_{CO_2}) and area of streams, can be measured directly or estimated by empirical formulas and models. The $p\text{CO}_2$ in streams is controlled by both external and internal CO_2 sources. External CO_2 source is derived from dissolved inorganic carbon (DIC) transported by interflow and groundwater. Internal CO_2 source is mainly derived from the decomposition of organic matter in water bodies. The k_{CO_2} is mainly affected by turbulence varying with streambed and discharge. In terms of time, the F_{CO_2} from streams to atmosphere is warm and wet season > dry and cold season, night > day, flood period > non-flood period. Spatially, the F_{CO_2} from streams to atmosphere shows a gradual decline from tropical zone to boreal-arctic zone on global scale and from groundwater seepage area to downstream for specific stream. Until now, researches on sources and diffusion processes of CO_2 in headwater streams are gradually increasing, but some aspects should be given more attention, for example, the estimation of contribution rates of various internal and external sources of CO_2 in streams, the control of geographical elements on external carbon input process from terrestrial ecosystems to the streams, the estimation model of F_{CO_2} at turbulent streams, and k_{CO_2} and diffusion process of CO_2 in the mountain stream.

Key words: headwater stream; groundwater; turbulence; CO_2 diffusion; carbon cycle