一种由全球水循环产生的可能重要的 CO₂汇

刘再华 Wolfgang Dreybrodt 王海静

 (中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室,贵阳 550002; 国土资源部岩溶动力学重点实验室,桂林 541004; Institute of Experimental Physics, University of Bremen, Bremen 28334, Germany; 西南大学地理科学学院,重庆 400715. E-mail: <u>liuzaihua@vip.gyig.ac.cn</u>)

摘要 关于全球CO₂汇的位置、大小、变化和机制目前仍不确定,还存有争议.在理论计算和野外观测数据证明的基础上发现,可能存在一种由全球水循环产生的重要的CO₂汇(以溶解无机碳-DIC的形式).这个汇达到0.8013 Pg C/a(约占人类活动排放CO₂总量的10.1%,或占所谓的遗漏CO₂汇的28.6%),它是由水对CO₂的溶解吸收形成的,并随着碳酸盐的溶解及水生植物光合作用对CO₂的消耗的增加而显著增加.这部分汇中有0.5188 Pg C/a通过海上降水(0.2748 Pg C/a)和陆地河流(0.244 Pg C/a)进入海洋,有0.158 Pg C/a再次释放进入大气,还有0.1245 Pg C/a储存在陆地水生生态系统中.因此,净沉降是0.6433 Pg C/a. 随着全球变暖引起的全球水循环的加强、CO₂和大气圈中碳酸盐粉尘的增加,还有造林地区的增多(会引起土壤CO₂的增加进而导致水中DIC浓度的增大),这部分汇也可能增加.

关键词 CO2汇 全球水循环 CO2吸收 碳酸盐溶解 溶解无机碳 水生植物光合作用

全球变化科学的一个最重要的问题是全球大气 CO₂ 的收支不平衡^[1-4]. 虽然人类活动显著改变了全 球碳循环,但在理解这一循环时仍存在重大分歧. 化 石燃料的燃烧排入大气的CO₂ 约有一半留在大气圈, 另一半被海洋和陆地生物圈所吸收^[5-13]. 这两部分 汇的区分是争论的焦点. 由于缺少对离开大气的CO₂ 去向的充分考虑,因此不同排放情况导致的对未来 CO₂ 变化的预测也不能确定^[14]. 这又反过来削弱了 能源政策和气候变化之间的联系.

围绕碳循环的主要问题之一是碳的不明遗失. 目前的碳循环模型没能考虑这个问题,因此也难以 解释当排放量增加时大气 CO₂如何变化.

全球CO₂的平衡关系如下^[15]:

大气中增加的 CO₂量=从化石燃料燃烧中排放的 CO₂量+由土地利用的变化引起的 CO₂净排放量–海 洋吸收的 CO₂量–遗失的碳汇

即:

3.2 = 6.3+1.6-1.9-2.8(单位: Pg C/a, 1 Pg = 10^{15} g) (1) 遗失的碳汇究竟到了何处?作者在理论计算和野外 观测结果证明的基础上发现,全球水循环 ^[16]可能产 生重要的CO₂ 汇(图 1),这在目前碳循环模型中还未 充分考虑.它是由水对CO₂ 的溶解吸收形成的,并随 着碳酸盐的溶解及水生植物光合作用对CO₂ 的消耗 的增加而显著增加.

1 CO₂-H₂O 系统和 CaCO₃-CO₂-H₂O 系统 中的 CO₂ 溶解度

 CO_2 易溶于水, 其水溶液是由碳酸、重碳酸根和 碳酸根离子组成的平衡混合物, 它构成了所谓的溶 解无机碳(DIC)部分(DIC= $H_2CO_3 + HCO_3^2 + CO_3^2^-$). 各 组成之间由下列反应建立关联:

$$CO_2 + H_2O \Leftrightarrow H_2CO_3 \Leftrightarrow H^+$$

+HCO₃ ⇔ 2H⁺ + CO₃²⁻ (2) pH 不同, 各组成所占的比例也不同. pH 高时反应(2) 向右进行, pH 约为 7~9 时, 地下水和海洋中的大部分 碳以重碳酸根(HCO₃)的形式存在. pH 再高时, 溶液 中的 DIC 主要是碳酸根离子.

据理论^[17]计算,在全球年均气温 15 和大气 CO₂分压 350 ppmv的条件下,CO₂-H₂O系统的DIC平 衡值为 0.018 mmol/L (表 1).然而,在CaCO₃-CO₂-H₂O系统中,由于方解石的溶解,水溶解吸收CO₂的 量显著增加.例如:在 15 和P_{CO2} = 350 ppmv时, CaCO₃-CO₂-H₂O系统的DIC平衡值为 1.19 mmol/L, 约为CO₂-H₂O系统的 65 倍(表 1).如果方解石溶解于 高P_{CO2} 的土壤水或是由这些土壤水补给的地下水中,

²⁰⁰⁷⁻⁰⁶⁻⁰⁵ 收稿, 2007-08-20 接受

中国科学院"百人计划"、中国科学院知识创新工程重要方向项目(编号: KZCX2-YW-306)、国家自然科学基金项目(批准号: 40572107)和国 家社会公益项目(编号: 2005DIB3J067)资助



图 1 全球水循环及其 CO₂ 汇 斜体数字表示的是碳汇, 单位Pg C/a, 水通量采用Shiklomanov^[16]的值

则水溶解吸收的CO₂ 量会更大. 例如, 土壤 P_{CO_2} 可以 达到 10⁵ ppmv^[17,18]. 在这种情况下, CO₂-H₂O和CaCO₃-CO₂-H₂O系统中的DIC平衡值分别达到 4.70 和 15.75 mmol/L(表 1).

表 1	不同 P _{CO2} 条件下 CO ₂ -H ₂ O 系统和 CaCO ₃ -CO ₂ -H ₂ O
	系统中 DIC 的平衡值(mmol/L) (15)

P _{CO2} /ppmv	350	700	5000	10000	100000	
CO ₂ -H ₂ O体系	0.018	0.035	0.24	0.47	4.70	
CaCO3-CO2-H2O 体系	1.19	1.52	3.27	4.43	15.75	

方解石溶解过程可用下式表示:

 $CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca^{2+} + 2HCO_3$ (3) 溶解无机碳也可因硅酸盐矿物的风化和溶蚀产 生,其风化过程也与 CO_2 有关,简单表示如下:

 $2CO_2 + 3H_2O + CaSiO_3 = Ca^{2+} + 2 HCO_3^- + H_4SiO_4$ (4) 其中 CO_2 直接来自于大气或土壤.

上述反应在大气CO₂ 的回收过程中具有重要的

www.scichina.com

作用,因为硅酸盐风化形成的全部HCO₃和方解石溶 解产生的HCO₃的一半是来自于大气或土壤CO₂(土壤 CO₂ 也主要是大气成因的).风化产物被搬运到海洋 或内陆湖泊(图 1),被浮游生物(特别是水生植物)用 来建造它们的骨骼和组织.这些浮游生物死亡以后, 沉入海底或湖底,被海洋或湖泊沉积物掩埋,形成较 长久的碳汇.由于硅酸盐矿物的溶解度和溶解速度 均很小^[19,20],因此,本文主要讨论由于碳酸盐(岩)溶 蚀形成的CO₂汇.

在中国北方和西南岩溶区,野外观测已证实了 溶解无机碳和CO₂之间的联系.例如:在桂林岩溶试 验场,观测到植被恢复和温度引起土壤CO₂的逐年增 加及夏季生长季节P_{CO2}的增加,都会增加碳酸盐岩 的溶蚀,进而增加了表层岩溶泉的HCO₃浓度(图 2)^[21,22].特别是在茂兰岩溶试验站,2004年07月19~ 20日的暴雨观测表明^[23]:表层岩溶泉的水位、pH,





[HCO₃], P_{CO_2} 和SI_C都在降雨后发生了大的变化(图 3). 这表明:通过雨水对土壤CO₂的吸收(从图 3 中 P_{CO_2} 的增加、pH和SI_C的减小可看出),进而提高了碳酸盐 岩的溶蚀(从图 3 中雨后[HCO₃]和水位的增加可 知), 使得雨后岩溶作用产生的CO₂汇增加了近 2 倍.而且, 我们还发现这些岩溶水的年均方解石饱 和指数接近 于 0,类似于 Dreybrodt^[17],Ford 和 Williams^[18]及 White^[24]研究的世界上大部分岩溶区的情况.这表明: 由于方解石的快速溶解动力学(以 10⁴s为数量级)^[17], 世界上绝大多数岩溶水处于或接近于方解石溶解平 衡.因此,以下在对全球水循环产生的CO₂汇进行计 算时,除雨水外,对于地表和地下径流使用方解石溶 解平衡时的DIC作为近似值是合理的.

2 由全球水循环产生的 CO₂ 汇的计算

为了计算由全球水循环产生的CO₂汇,在全球水 循环模型(图 1)中我们使用Shiklomanov^[16]提供的大 气、海洋和陆地中的各种水通量.在这个模型中,大 气-内陆、大气-外陆和大气-海洋之间的大气降水通量 分别是每年 9000,110000 和 458000 km³.采用大气



图 3 贵州茂兰表层岩溶泉 2004 年 07 月 19~20 日水位、 pH, [HCO₃], CO₂ 分压(P_{CO2})和方解石饱和指数(SI_{5解石}) 的暴雨动态(据Liu等人 ^[23]修改)

 P_{CO_2} 等于 350 ppmv, 全球平均气温为 15 ,则雨水-CO₂系统的DIC平衡值是 0.018 mmol/L(表 1). 但是根 据Snoeyink和Jenkins^[25]的研究,全球降水的平均DIC 值约为 0.1 mmol/L,远远高于雨水-CO₂系统的DIC平 衡值(0.018 mmol/L),但低于CaCO₃-CO₂-H₂O系统中 的DIC(1.19 mmol/L,表 1),这是因为大气中含有碳 酸盐(岩)粉尘的缘故,但降水过程较快,缺少雨水和 碳酸盐粉尘相互作用的时间(小于达到方解石溶解平 衡所需的时间 10^4 s)^[17]. 而且,大气中碳酸盐粉尘含 量可能较低,所以降水的DIC虽然比雨水- CO₂系统 的DIC平衡值高,但较CaCO₃-CO₂-H₂O系统的DIC平 衡值低.采用全球降水平均DIC为 0.1 mmol/L,那么 内陆、外陆和海洋降水产生的CO₂ 汇分别是 0.0054, 0.066 和 0.2748 Pg C/a(图 1,表 2). 由Baumgartner 和Reichel ^[26]和Shiklomanov ^[16]的研究结

果可知,每年全球内陆区和外陆区水系的径流通量 分别是 2000 和 44800 km³. 取全球平均土壤P_{CO2}= 5000 ppmv^[17,27],气温=15 ,则可以得到CO₂-H₂O和 CaCO3-CO2-H2O系统的DIC平衡值分别是0.24和3.27 mmol/L(表 1). Ford和Williams^[18]的研究得出: 碳酸盐 岩占地球上陆地面积的 12%, 那么通过内陆和外陆 区径流产生的碳汇(假定占陆地 12%面积的岩溶区达 到水-土壤CO2-碳酸钙的溶解平衡,其他 88%面积的 非岩溶区达到水-土壤CO2的溶解平衡)将分别达到 0.0098和0.219 Pg C/a(表 2),这些CO₂汇与Yoshimura 和Inokura^[28]计算出来的值很接近,但这是最低值. 考虑到世界大面积干旱地区(尤其是黄土地区)的存 在. 即使是在非岩溶地区也富含土壤碳酸盐 [29-31]. 所以,由这些径流产生的CO₂汇可能大得多.据Ford 与Williams^[18]和贾永莹^[30]研究估算,岩溶区和除此 以外的含有土壤碳酸盐的干旱区的面积可占陆地面 积的 50%, 那么由内陆区和外陆区径流产生的CO₂汇 分别达到 0.0225 和 0.504 Pg C/a(图 1, 表 2). 由此可 知,由全球水循环产生的总的CO2汇是 0.8013 Pg C/a (0.0225+0.504+0.2748 = 0.8013)(注:内陆区、外陆区 的降水产生的汇已进入内、外陆区径流产生的CO₂汇 中,故不再重复计算),这大约占人类活动排放CO₂总 量的 10.1%, 或者是遗漏CO₂汇 ^[15]的 28.6%, 显示了 全球水循环在大气CO2汇中的重要意义. 这些以溶解 无机碳(DIC)形式的CO2 汇最终主要被海洋和陆地上 的水生植物的光合作用所消耗 [32~34]. 海洋生态系统 通过所谓的生物泵 [34] 在碳循环中扮演重要角色: 生 物有机体占据混合均匀的海洋各表层,进行光合作 用并因海水营养状况不同而以不同的速率生长,生 物残体随水流沉入水下,一些到达海底,随着表层碳 的移动,减小了那里的Pco,进而可以重新吸收大气 的CO₂和河流中的DIC.这样,通过生物活动增加了 海洋中碳汇的强度.

河流和内陆湖泊的表面积比海陆面积小得多, 所以河湖与大气间碳的直接交换可能不太重要^[35,36]. 但世界上的河流沟通了陆地和海洋,或者流入内陆 湖泊,并携带大量的碳和营养元素到海洋或内陆湖 泊^[36-38].

取全球河流输入海洋的DIC通量是 0.244 Pg C/a^[38],并且河湖和大气间碳的释放量取最大值(30%, 即(0.0225+0.504)×30% = 0.158 Pg C/a)^[35,36],那么至少 有 0.1245 Pg C/a(0.0225+0.504-0.244-0.158 = 0.1245)

表 2 全球水循环中的降水和径流产生的碳汇

项目	通量/km ³ ·a ⁻¹	$[DIC]/mmol \cdot L^{-1}$	碳汇 ^{c)} (10 ¹⁵ g C·a ⁻¹)
内陆区的降水	9000 ^[16]	0.1 ^[25]	0.0054
外陆区的降水	$110000^{[16]}$	$0.1^{[25]}$	0.066
大洋上的降水	458000 ^[16]	$0.1^{[25]}$	0.2748
山吐区汉法	$2000^{[26]}$	$0.8148^{a)}$	0.0098
РУРЩ (С.1 ± //).	2000	1.875 ^{b)}	0.0225
从吐区汉达	44800 ^[16]	$0.8148^{a)}$	0.219
ット P山 (二 1 エ /)ル	44800	1.875 ^{b)}	0.504
总计	_	_	0.8013

a) 由陆地上的岩溶水和非岩溶水混合计算获得, 具体如下: 3.27×12%+0.24×2×88%=0.8148, 3.27 和 0.24 是全球平均土壤PCO2= 5000 ppmv, 气温=15 时, 分别对应CaCO3-CO2-H2O系统和CO2-H2O 系统计算出来的DIC平衡浓度(mmol/L). 12%和 88%分别是陆地上的 岩溶区与非岩溶区面积所占的百分比 [18], 2表示非岩溶区生成的全部 HCO₃, 而碳酸钙溶解产生的HCO₃的一半是起源于大气CO₂. b) 是考 虑了来自岩溶区和除此以外的含有土壤碳酸盐的干旱区的水及陆地 上其他地区的水的混合, 计算如下: 3.27×50%+0.24×2×50%=1.875, 3.27 和 0.24 是全球平均土壤Pco2 = 5000 ppmv, 气温=15 时, 分别对应 CaCO₃-CO₂-H₂O和CO₂-H₂O系统计算出来的DIC平衡浓度(mmol/L). 2 个 50%分别是指岩溶区及除此以外的含有土壤碳酸盐的干旱区和大 陆上的其他地区所占面积百分比 [18.30], 2 表示非岩溶区生成的全部 HCO₃, 而碳酸钙溶解产生的HCO₃的一半起源于大气CO₂. c)碳汇= 0.5×[DIC]×水通量×12×10⁹ (g), 0.5 表示碳酸盐溶解(CaCO₃ +CO₂ + H₂O = Ca²⁺ + 2HCO₃)产生的[HCO₃]只有一半是大气起源的, 12 是碳 的原子量

的碳被固定在大陆水生生态系统中,可能是在内陆 湖泊和内陆河流中,也可能被储存在大量但循环缓 慢的地下水中,这还有待进一步的观测数据来证实.

总之,由全球水循环产生的大气CO₂汇可能达到 0.8013 Pg C/a,其中 0.5188 Pg C/a通过海上降水 (0.2748 Pg C/a)和陆地河流 (0.244 Pg C/a)^[38]进入海 洋,0.158 Pg C/a再次释放到大气中,0.1245 Pg C/a被 储存在陆地水生生态系统中.所以,净CO₂汇可达 0.6433 Pg C/a.

3 由全球水循环产生的 CO₂汇的初步预测

最后,从本研究中,可以推断:随着全球变暖导 致的全球水循环的加强^[39]、大气中CO₂ 和碳酸盐粉 尘的增加,以及陆地植被的增加,未来由全球水循环 产生的CO₂ 汇也可能增加.其中陆地覆被的增加会增 加土壤的CO₂ 进而增加水的DIC的浓度^[21].此外,海 洋和陆地中的水生植物会因增加的DIC而获得更多 养料.所以全球水循环、碳酸盐(岩)的风化溶解和水 生植物的光合作用,三者共同构成了对大气CO₂的调 节.换句话说,这些物理、化学和生物作用过程共同 提供了一个负的气候反馈机制,降低了大气CO₂增加 对气候的影响. 然而,为了对这些过程有进一步的了解和更精确的估计,下一步首先要解决的问题是掌握世界上 降水和径流的 DIC 的时空变化.这些变化与大气中 碳酸盐粉尘和 CO₂ 的时空分布、土壤碳酸盐和土壤 CO₂ 的时空分布都有关系.此外,本文探讨的是溶解 无机碳部分,把有机生物化学的作用考虑在内也应 是下一步工作要解决的问题之一.因此,本研究目前 不可能准确估算出由全球水循环产生的大气 CO₂ 汇, 本研究旨在为寻找遗失的碳汇提出一个新的方向.

参考文献

- Broecker W S, Takahashi T, Simpson H J, et al. Fate of fossil fuel carbon dioxide and the global carbon budget. Science, 1979, 206: 409-418
- 2 Houghton R A, Hackler J L, Lawrence K T. The U.S. carbon budget: Contributions from land-use change. Science, 1999, 285: 574—578[DOI]
- 3 Joos F. Imbalance in the budget. Nature, 1994, 370: 181-182[DOI]
- 4 Schindler D W. The mysterious missing sink. Nature, 1999, 398: 105-106 [DOI]
- 5 Albrecht A, Kandji S T. Carbon sequestration in tropical agroforestry systems. Agric, Ecosyst Environ, 2003, 99: 15–27[DOI]
- 6 Dore J E, Lukas R, Sadler D W, et al. Climate-driven changes to the atmospheric CO₂ sink in the subtropical North Pacific Ocean. Nature, 2003, 424: 754—757[DOI]
- 7 Fang J, Chen A, Peng C, et al. Changes in forest biomass carbon storage in China between 1949 and 1998. Science, 2001, 292: 2320— 2322[DOI]
- 8 Grace J, Lloyd J, Miranda A C, et al. Carbon dioxide uptake by an undisturbed tropical rain forest in southwest Amazonia 1992 to 1993. Science, 1995, 270: 778–780[DOI]
- 9 Janssens I A, Freibauer A, Ciais P, et al. Europe's terrestrial biosphere absorbs 7 to 12% of European anthropogenic CO₂ emissions. Science, 2003, 300: 1538—1542[DOI]
- 10 Kheshgi H S, Jain A K, Wuebbles D J. Accounting for the missing sink with the CO₂ fertilization effect. Clim Change, 1996, 33: 31–62[DOI]
- Raven J A, Falkowski P G. Oceanic sinks for atmospheric CO₂. Plant Cell Environ, 1999, 22: 741—755[DOI]
- 12 Sabine C S, Feely R A, Gruber N, et al. The oceanic sink for anthropogenic CO₂. Science, 2004, 305: 367—371[DOI]
- 13 Siegenthaler U, Sarmiento J L. Atmospheric carbon dioxide and the ocean. Nature, 1993, 365: 119–125[DOI]
- 14 Siegenthaler U, Oeschger H. Predicting future atmospheric carbondioxide levels. Science, 1978, 199: 388—395
- 15 Melnikov N B, O'Neill B C. Learning about the carbon cycle from global budget data. Geophys Res Lett, 2006, 33: L02705[DOI]
- 16 Shiklomanov I A. World fresh water resources. In: Gleick P H, ed. Water in Crisis: A Guide to the World's Freshwater Resources. New York: Oxford University Press, 1993. 13—24
- 17 Dreybrodt W. Processes in Karst Systems. Heidelberg: Springer, 1988
- 18 Ford D C, Williams P W. Karst Geomorphology and Hydrology. London: Unwin Hyman, 1989

- 19 Roy S, Gaillardet J, All'egre C J. Geochemistry of the Seine River, France: Atmospheric inputs, weathering and pollution. Geochim Cosmochim Acta, 1999, 63: 1277—1292[DOI]
- 20 Tipper E T, Bickle M J, Galy A, et al. The short term climatic sensitivity of carbonate and silicate weathering fluxes: Insight from seasonal variations in river chemistry. Geochim Cosmochim Acta, 2006, 70: 2737–2754[DOI]
- 21 Liu Z, Zhao J. Contribution of carbonate rock weathering to the atmospheric CO₂ sink. Environm Geol, 2000, 39: 1053-1058[DOI]
- 22 刘再华. 大气 CO₂的两个重要的汇. 科学通报, 2000, 45(21): 2348-2351
- 23 Liu Z, Li Q, Sun H, et al. Seasonal, diurnal and storm-scale hydrochemical variations of typical epikarst springs in subtropical karst areas of SW China: CO₂ and dilution effects. J Hydrol, 2007, 337: 207–223[DOI]
- 24 White W B. Thermodynamic equilibrium, kinetics, activation barriers, and reaction mechanisms for chemical reactions in Karst Terrains. Environ Geol, 1997, 30: 46–58[DOI]
- 25 Snoeyink V L, Jenkins D. Water Chemistry. New York: John Wiley & Sones, 1980
- 26 Baumgartner A, Reichel E. The World Water Balance. Amsterdam: Elsevier, 1976
- 27 Brook G A, Folkoff M E, Box E O. A world model of soil carbon dioxide. Earth Surf Process Landf, 1983, 8: 79–88[DOI]
- 28 Yoshimura K, Inokura Y. The geochemical cycle of carbon dioxide in a carbonate rock area, Akiyoshi-dai Plateau, Yamaguchi, Southwestern Japan. In: Yuan D, ed. Proc 30th Int Geol. The Netherlands: VSP, Utrecht, 1997. 114–126
- 29 Quade J, Chivas A R, McCulloch M T. Strontium and carbon isotope tracer and origins of soil carbonate in South Australia and Victoria. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 1995, 113: 103– 117[DOI]
- 31 Wang Y, Zhang X, Arimoto R, et al. Characteristics of carbonate content and carbon and oxygen isotopic composition of northern China soil and dust aerosol and its application to tracing dust sources. Atmos Environ, 2005, 39: 2631–2642[DOI]
- 32 Invers O, Zimmerman R C, Alberte R S, et al. Inorganic carbon sources for seagrass photosynthesis: An experimental evaluation of bicarbonate use in species inhabiting temperate waters. J Exper Mar Biol Ecol, 2001, 265: 203-217[DOI]
- 33 Kahara S N, Vermaat J E. The effect of alkalinity on photosynthesis-light curves and inorganic carbon extraction capacity of freshwater macrophytes. Aquat Bot, 2003, 75: 217–227[DOI]
- 34 Maier-Reimer E. The biological pump in the greenhouse. Glob Planet Change, 1993, 8: 13—15[DOI]
- 35 Kling G W, Kipphut G W, Miller M C. Arctic lakes and streams as gas conduits to the atmosphere: Implications for tundra carbon budgets. Science, 1991, 251: 298—301[DOI]
- 36 Telmer K, Veizer J. Carbon fluxes, pCO₂ and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: Carbon isotope perspectives. Chem Geol, 1999, 159: 61—86[DOI]
- 37 Kempe S. Sinks of anthropogenically enhanced carbon cycle in surface fresh waters. J Geophys Res, 1984, 89: 4657–4676
- 38 Meybeck M. Riverine transport of atmospheric carbon: sources, global typology and budget. Water Air Soil Pollut, 1993, 70: 443— 463[DOI]
- 39 Huntington T G. Evidence for intensification of the global water cycle: Review and synthesis. J Hydrol, 2006, 319: 83—95[DOI]