



岩石风化碳汇研究的最新进展和展望

刘再华

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

E-mail: liuzaihua@vip.gyig.ac.cn

2011-08-24 收稿, 2011-10-31 接受

中国科学院“百人计划”(2006-067)、中国科学院战略性科技先导专项重大课题(XDA05070400)和国家自然科学基金(40872168)资助

摘要 自气候变化的岩石风化控制学说提出至今, 学界普遍认为, 是硅酸盐的化学风化碳汇作用在控制着长时间尺度的气候变化, 而在短时间尺度上硅酸盐风化碳汇与碳酸盐风化碳汇也是旗鼓相当的. 然而, 最新的研究发现, 碳酸盐溶解的快速动力学和硅酸盐岩流域中微量碳酸盐矿物的风化在控制该流域溶解无机碳(DIC)浓度和碳汇上的重要性, 使得碳酸盐风化碳汇占整个岩石风化碳汇的 94%, 而硅酸盐风化仅占 6%左右. 另一方面, 水生光合生物对 DIC 的利用及其形成的有机质(内源有机碳)的埋藏, 使得碳酸盐风化碳汇在任何时间尺度气候变化的控制上可能都是重要的. 此外, 岩石风化碳汇研究的另一重要进展是发现了碳汇随全球变暖和土地利用变化显著增加, 即形成了气候变化的负反馈机制. 未来应通过岩石风化碳捕获和储存过程及其控制机理的进一步研究, 揭示岩石风化碳汇过程及其气候和土地利用调控潜力, 以服务于各国应对气候变化的国家政策制定. 重点研究: ① 岩石风化碳汇过程及其物理、化学和生物控制机理; ② 硅酸盐岩流域中微量碳酸盐矿物的风化在控制流域 DIC 浓度及其碳汇上的重要性; ③ 陆地水生光合生物利用 DIC 产生内源有机碳的效率; ④ 气候变化和土地利用调控岩石风化碳汇的潜力.

关键词

碳汇
碳酸盐风化
硅酸盐风化
水生光合作用
内源有机碳
碳汇动态

全球大气中 CO_2 的浓度已由工业革命前的 280 ppm 升高到 2010 年的 389 ppm, 并继续以每年约 2 ppm 的速度增加(www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/), 到 21 世纪末 CO_2 浓度将可能达到 700 ppm, 由此引起的全球变暖已成为学术界和各国政府关注的焦点 (1 ppm=1 $\mu\text{L/L}$).

未来数十年, 与温室气体增加有关的全球气候变暖既是重要的科学问题, 也是敏感的外交和政治话题, 其本质是环境和发展问题. 在全球气候变化中, 关键是化石燃料燃烧造成的 CO_2 排放破坏了自然界相对平衡的碳源汇过程. 为应对气候变化, 一方面可通过节能减排降低 CO_2 对气候的影响, 另一方面也可通过所谓的 CCS(carbon capture and storage)技术增加碳捕获和储存能力, 从而达到控制气候变暖的目的. 除了人工 CCS 技术, 自然界某些物理化学和生

物过程, 如岩石风化作用和生物光合作用也可实现对大气 CO_2 的捕获和储存, 可称作自然 CCS 过程.

自气候变化的岩石风化控制学说提出至今, 学者普遍认为, 是硅酸盐的化学风化碳汇作用($\text{CO}_2 + \text{CaSiO}_3 \Rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$)在控制着长时间尺度的气候变化, 而碳酸盐的化学风化作用($\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$)不具有这一功能, 因为碳酸盐溶解过程中消耗的所有 CO_2 又通过海洋中相对快速的碳酸盐沉积而返回大气^[1]. 然而, 岩石风化碳汇研究的最新发现表明, 人们必须重新认识这一问题^[2-5]. 本文拟从岩石风化碳汇研究的最新进展和展望两方面对这一问题做进一步的阐述.

1 岩石风化碳汇研究的最新进展

岩石风化碳汇主要包括碳酸盐风化碳汇和硅酸

盐风化碳汇. 最新的研究进展或突破主要体现在3个方面.

1.1 发现碳酸盐风化碳汇作用远远大于硅酸盐风化碳汇作用

陆地上岩石的风化(常用 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 作为代用指标)主要分为碳酸盐风化和硅酸盐风化^[1]. 传统观点认为水中高的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 主要反映了硅酸盐风化的贡献, 如 Edmond^[6]发现喜马拉雅河流(主要指甘地河-布拉马普特拉河系与印度河系)既具有高 Sr 通量又具有高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值, 这与一般河流的特征是不同的. 他认为这是由于喜马拉雅的变质作用使得富 Rb 的硅酸盐矿物中的高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的 Sr 通过再分配进入更容易风化的硅酸盐矿物中, 如钙长石. 喜马拉雅山河流中的高放射成因 Sr 的主要来源是在高喜马拉雅山结晶岩系中硅酸盐岩的风化.

而 Quade 等人^[7]通过对喜马拉雅山前盆地古土壤的研究表明, 土壤碳酸盐的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值(因而也代表了河流的组成)主要是由碎屑碳酸盐的风化引起的. 从土壤碳酸盐和碎屑碳酸盐 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值在空间上与时间上的强相关可以得出, 自晚中新世开始的变质碳酸盐的去顶作用是喜马拉雅山河系 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值升高的主要原因.

这一观点被 Blum 等人^[8]的研究进一步证实, Blum 等人^[8]研究了巴基斯坦北部属于高喜马拉雅结晶岩系(HHCS)的 Raikhot 流域的地表水、基岩和河流沙的主要元素及 Sr 元素的同位素地球化学特征. 通过矿物风化对流域中溶解离子通量贡献的物质平衡计算发现, 虽然流域的基岩中长英质片麻岩和花岗岩占主导地位, 而碳酸盐矿物只占大约 1%, 但是流域 HCO_3^- 通量的 82%源自溶解速率很快的碳酸盐矿物的风化, 而只有 18%的通量源自慢速的硅酸盐风化(比碳酸盐慢 100 倍以上^[9-12]). 该研究证明了微量碳酸盐矿物风化在控制硅酸盐岩流域水化学特征和碳汇中的重要作用, 即硅酸盐岩地区消耗的 CO_2 并不一定源自硅酸盐的风化, 它可能源自硅酸盐岩中微量方解石矿物的快速溶解.

由此可得出的一个极其重要的结论: 岩石风化碳汇的能力不仅仅取决于其分布的面积^[13], 更重要的是其中是否含有碳酸盐矿物及其比例, 这是因为碳酸盐风化速率极快的缘故. Amiotte-Suchet 等人^[13]在研究中发现页岩具有异常高的碳汇能力(砂岩的 8

倍), 这是否与页岩含有碳酸盐矿物有关, 而非他们那样仅仅将其归结为硅酸盐的风化?

Blum 等人^[8]的研究还认为喜马拉雅地区主要河流中具有高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的 Sr 通量可能主要源自具有大量硅酸盐的高喜马拉雅结晶岩系(HHCS)中少量方解石的风化, 与 Palmer 和 Edmond^[14]、Harris 等人^[15]、Galy 等人^[16]、English 等人^[17]、Oliver 等人^[18]、Quade 等人^[19]得出的结论一致. 因此, 以源自喜马拉雅地区的放射性 Sr 通量作为参数计算硅酸盐风化速率的模型^[6]无疑高估了硅酸盐风化引起的 CO_2 消耗量.

Jacobson 等人^[20,21]的研究也得出了相似的结论, 他们发现, 传统的 Ca/Sr 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 两端元混合方程高估了源自喜马拉雅地区的硅酸盐风化来源的 Sr^{2+} 通量和 HCO_3^- 通量. 研究还发现, 虽然在新鲜的冰渍物中碳酸盐重量只占 1.0%左右, 但在岩石表面初次暴露后的至少 55 ka 内, 超过 90%的风化来源的 Ca^{2+} , HCO_3^- 和 Sr 源自碳酸盐的溶解. 这造成了所谓的“硅酸盐岩端元库”中 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 和 $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ 的比值明显升高. 同时, 由于河流中方解石过饱和产生碳酸钙沉积, 造成水中 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 非守恒, 这又使得河水的 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 和 $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ 比值降低. 这样, 根据碳酸盐岩和硅酸盐岩两端元混合计算获得的碳酸盐风化的贡献被低估, 相反, 硅酸盐岩风化的贡献被夸大^[13,22,23].

这可以解释尽管硅酸盐的风化速率比碳酸盐的风化速率低 100 倍以上, 而 Gaillardet 等人^[23]估算的硅酸盐风化所消耗的 CO_2 量却如此巨大. 因为在 Gaillardet 等人^[23]的研究中他们是利用大江大河的总体化学成分中的 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 和 $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ 等的比值用端元混合法(反演模型)计算由硅酸盐风化消耗的 CO_2 量的, 这无疑低估了在硅酸盐岩占主导地区少量碳酸盐矿物风化对 CO_2 消耗的主要贡献^[2-5].

若将 Jacobson 等人^[20]的结果(约 10%的 HCO_3^- 源自硅酸盐的溶解)应用于 Gaillardet 等人^[23]的研究中, 则硅酸盐风化碳汇由原来的 $1.4 \times 10^8 \text{ t C/a}$ 减少为 $0.14 \times 10^8 \text{ t C/a}$, 相应地碳酸盐风化碳汇由原来的 $1.48 \times 10^8 \text{ t C/a}$ 增加为 $2.11 \times 10^8 \text{ t C/a}$ ($1.48 + (1.4 - 0.14)/2 = 2.11$, 注: 碳酸盐风化形成的 HCO_3^- 只有一半是大气成因的碳). 可见, 碳酸盐风化碳汇是硅酸盐风化的 15 倍, 或碳酸盐风化碳汇占整个岩石风化碳汇的 94%, 而硅酸盐风化碳汇仅占 6%左右^[3,5].

更有意思的是, Jacobson 等人^[24]在研究中发现,

与以往普遍认为的构造抬升增加了硅酸盐风化碳汇的观点不同,构造抬升造成机械风化加强,从而使溶解速率快得多(达350倍)的微量方解石矿物暴露反而使碳酸盐风化碳汇的贡献增加更多。

总之,碳酸盐风化对大气 CO_2 汇的贡献在前期的一些研究,特别是使用端元混合法(正演和反演模型)计算的研究中被大大地低估了^[3,5]。

1.2 水生光合作用对岩石风化形成的 DIC 的利用形成有机质沉降是重要的碳汇机制

在最新一次估算大气 CO_2 汇的尝试中,我们^[2,4]综合考虑了碳酸盐溶解、全球水循环和水生生物光合利用溶解无机碳($\text{DIC}=\text{CO}_2(\text{aq})+\text{HCO}_3^-+\text{CO}_3^{2-}$)对大气 CO_2 汇的作用(这里统称为考虑水-岩-气-生相互作用的碳酸盐风化碳汇作用: $\text{CaCO}_3+\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}\Rightarrow\text{Ca}^{2+}+2\text{HCO}_3^-$ +水生光养生物 $\Rightarrow\text{CaCO}_3+x(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O})+(1-x)(\text{CH}_2\text{O}+\text{O}_2)$ ^[25-27] (图1和2),以区别于传统的未考虑有机过程的碳酸盐风化碳汇作用(水-岩-气相互作用): $\text{CaCO}_3+\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}\rightleftharpoons\text{Ca}^{2+}+2\text{HCO}_3^-$,发现陆地碳酸盐风化形成的大气 CO_2 净汇是 $4.77\times 10^8\text{ t C/a}$ (图2中的陆地水生生态系统“生物碳泵作用”产生的有机碳

汇2.33+河流入海无机碳汇2.44),这大约是 Gaillardet 等人^[23]估算结果 $1.48\times 10^8\text{ t C/a}$ 的3倍。

出现这一显著差异是因为 Gaillardet 等人^[23]的反演模型计算不仅低估了硅酸盐岩地区少量碳酸盐矿物风化对大气 CO_2 汇的重要作用(如前述),而且也未考虑陆地水生生态系统光合生物对 DIC 的利用(这里称“生物碳泵作用”)以及由此形成的有机碳埋藏(内源有机碳)而产生的碳汇($2.33\times 10^8\text{ t C/a}$, 图2)。这个由有机碳埋藏形成的碳汇,已经分别由 Mulholland 和 Elwood^[28], Dean 和 Gorham^[29], Einsele 等人^[30]和 Cole 等人^[31]的独立研究发现和确认。这些研究者估算在陆地水体(湖泊、水库和河流)中由沉积作用埋藏的有机碳大约是 $2\times 10^8\sim 3\times 10^8\text{ t C/a}$, 且这些埋葬的有机碳主要是内源有机碳(autochthonous),即水体“生物碳泵作用”产生的有机碳,这与陶贞等人^[32]在我国的增江流域、Tao 等人^[33]在我国的元江流域发现的水中颗粒有机碳(POC)主要是内源有机碳的观测结论类似。如陶贞等人^[32]的结果表明,增江悬移质中的有机碳以水生藻类(内源碳)的贡献为主(>70%),外源的土壤颗粒有机碳通量仅占增江流域颗粒有机碳总输出通量的26.5%。

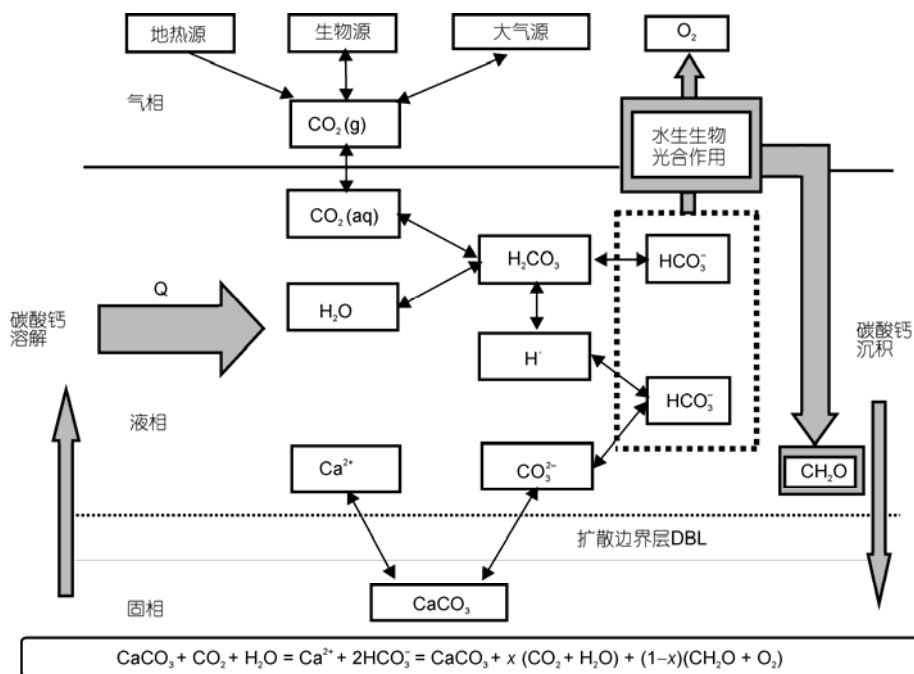


图1 考虑水-岩-气-生相互作用的碳酸盐风化碳汇模式图

据文献[3]修改。与传统的水-岩-气相互作用碳酸盐风化碳汇(或岩溶作用碳汇)模式不考虑有机过程(水生生物光合利用DIC)不同,本模式将有助于回答“碳酸盐风化能否形成长久的碳汇(内源有机质埋藏),因而能否控制长时间尺度的气候变化”的重要科学问题

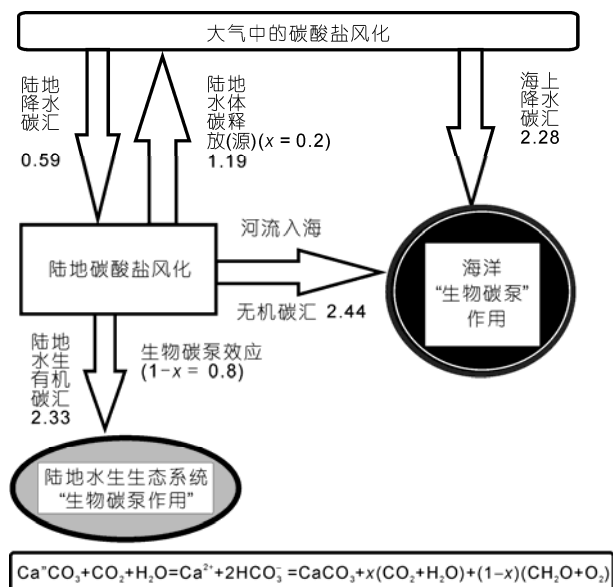


图2 考虑水-岩-气-生相互作用的碳酸盐风化形成的大气 CO_2 汇 ($\times 10^8 \text{ t C/a}$)

据文献[3,5]修改. 传统的水-岩-气相互作用碳酸盐风化碳汇(或岩溶作用碳汇)模式不考虑有机过程, 所以 $x = 1$, 即碳酸钙沉积时, CO_2 气体全部返回大气, 因此, 在地质长时间尺度上, 碳酸盐风化不产生碳汇, 因而也就不会影响长时间尺度的气候变化^[1]

Waterson 和 Canuel^[34]也发现在美国的密西西比河水的总有机碳有高达约 50%是内源有机碳. 这也进一步说明, 传统的利用大江大河入海的 DIC(以 HCO_3^- 为主)通量来估算岩石风化碳汇的方法^[35]是值得质疑的, 因为这些河流入海的总有机碳(TOC=POC+DOC)有相当一部分是内源有机碳, 即是水生生物对岩石风化形成的 DIC 的光合利用转变而来的, 应当归属于岩石风化对碳汇的贡献, 而这一部分以往被认为是土壤或岩石侵蚀而来的外源有机碳^[35]. 可见, 利用大江大河入海口的数据若不考虑内源有机碳 TOC(包括入海的和在陆地水生生态系统中沉积的)^[23,35], 会严重低估岩石风化作用对碳汇的贡献^[2-5].

1.3 碳酸盐风化碳汇随着全球变暖和土地利用变化是持续增加的

在长期的监测研究中, 人们发现, 全球变暖和土地利用变化均可通过增加土壤 CO_2 含量导致岩石风化碳汇增加. 如在桂林岩溶试验场观测到, 由于植被恢复和温度升高引起年平均土壤 CO_2 浓度从 6500 ppmv 增加到 23800 ppmv (1 ppmv = $1 \mu\text{L/L}$), 10 年中约增加了 266%. $p\text{CO}_2$ 的增加使碳酸盐岩的溶蚀增强,

进而使地下水的 HCO_3^- 浓度显著增加^[4,36]. 这表明, 原有岩溶石漠化严重的地方, 如今植被恢复, 土地利用方式改善, 则岩溶作用碳汇加强^[4,36]. 自 2007 年国家启动岩溶区石漠化综合治理工程, 覆盖南方 $1 \times 10^6 \text{ km}^2$, 可以预见, 经过综合治理后的岩溶地区将为全球 CO_2 增汇减排做出重要贡献.

又如, Raymond 等人^[37]发现, 在过去的 50 年中, 由于气候和土地利用的改变, 北美最大的河流——密西西比河的 HCO_3^- 通量增加了 46%, 从 $0.1 \times 10^8 \text{ t C/a}$ 增加到 $0.146 \times 10^8 \text{ t C/a}$.

Macpherson 等人^[38]则报道了未受人类活动影响的美国 Konza 草原孔扎里岩溶区浅层地下水 CO_2 的增加和大气 CO_2 增加的关系. 他们发现在 1991~2005 年的 15 年间地下水 CO_2 分压增加了大约 20%, 碱度增加了约 13%, Ca^{2+} 增加 5%, Mg^{2+} 增加 29%, 这清楚地表明了地下水通过石灰岩风化可以成为 CO_2 汇, 即土壤成因的 CO_2 通过方解石和白云石的溶解转变为 HCO_3^- ^[38].

据 IPCC 评估报告中对全球变暖的预估, 我们^[4]预测到 2100 年全球变暖将会导致全球碳酸盐风化碳汇增加 21%, 或 $1.8 \times 10^8 \text{ t C/a}$. 然而, 这仅考虑了全球变暖和水循环变化的影响, 未考虑人类活动所致土地利用变化的影响^[36,38], 因此气候变化和土地利用调控岩石风化碳汇的综合潜力还需做进一步的研究.

2 岩石风化碳汇研究展望

从前述可知, 岩石风化碳汇中的硅酸盐风化碳汇被显著高估了, 而碳酸盐风化对碳汇的贡献则被大大地低估. 原因一方面是, 碳酸盐溶解的快速动力学造成硅酸盐地区即使只存在少量的碳酸盐矿物, 其风化对碳汇的贡献也是决定性的; 另一方面与前期相关研究未考虑陆地水生生态系统光合生物对风化产物 DIC 的利用以及由此形成的有机碳埋藏而产生的碳汇有关.

虽然, 我们 2010 年发表在 *Earth-Science Reviews* 上的论文^[4]关注到了上述问题, 但目前主要是提出了一个针对全球的方向性的框架, 急需在世界范围的系统深入的观测和研究工作, 以提高全球岩石风化碳汇评价结果的精度. 为了实现这一目标, 除了进一步厘定不同构造、气候和土地利用环境中硅酸盐岩流域中微量碳酸盐矿物风化在控制该流域水化学特征及其碳汇上的重要性, 以及确定陆地水生光合生物

利用 DIC 的效率和自源有机碳在总有机碳(TOC)中的比例^[32-34]外,未来需要研究的重点还包括以下两个方面。

2.1 深部 CO₂ 释放和外源酸(重点是硫酸)对碳汇的影响

(i) 深部 CO₂ 释放影响问题。尽管地球深部来的 CO₂ 及其对岩石的溶解也能增加水中的 DIC 浓度^[39-42],但由于这部分碳是非大气成因的,因而不但不能成为碳汇,而且可能成为碳源^[43,44],因此必须在碳汇计算中加以扣除。如我们的研究发现,在某些深部岩溶系统中,泉水中的 DIC 可能 80%以上是而非大气成因的地壳变质碳或深部幔源碳^[39]。Hurwitz 等人^[45]也发现,美国黄石高原火山区河流中 72%的 HCO₃⁻来自深部幔源 CO₂。Yokoyama 等人^[46]通过氮和碳同位素对我国青藏高原热泉气进行了研究,得出了类似的结论,这类研究使得 Gaillardet 和 Galy^[44]在 *Science* 发表论文质疑喜马拉雅地区究竟是碳汇(岩石风化所致)还是碳源(深部 CO₂ 释放)。

此外,不少学者^[47-51]发现玄武岩地区的 DIC 浓度和风化速率很高,这是否与这些地区可能存在高含量的深部 CO₂ 有关?假如是这样,那么作者们认为的“这些地区有较高的大气 CO₂ 汇”的观点就值得商榷和进一步研究了。

(ii) 外源酸影响问题。自然界除了碳酸外,硫化物氧化形成的硫酸对碳酸盐的溶解也能增加水中的 DIC 浓度,其作用类似于深部 CO₂ 的影响,因此也必须在碳汇计算中加以扣除。据目前的研究来看,扣除的比例在 0~30%不等^[52-59]。另一方面, Lerman 等人^[56]认为尽管预测人类向大气排放 SO₂ 最高可在陆地表面产生达 3~5 倍自然界由沉积物硫铁矿氧化产生的 H₂SO₄,但这一较高 H₂SO₄ 输入也只能使河流溶解离子浓度增加 13%左右,而不至于显著地影响风化产生的 CO₂ 消耗。

此外, Semhi 等人^[60]和 Perrin 等人^[61]的研究还发现,施用氮肥形成的硝酸对碳汇的不利影响可达 6%~15%。

2.2 岩石风化碳汇过程、机制及其气候和土地利用调控潜力

岩石风化碳汇的计算可简单表示如下:

$$CSF=n \cdot Q \cdot [DIC] \cdot 12/A,$$

其中, CSF 为岩石风化碳汇强度(或碳汇通量); A 为流域面积; Q 为流域径流排泄量; [DIC]表示水中溶解无机碳的摩尔浓度; 12 为碳的原子量; n 为岩石矿物风化系数,对于碳酸盐风化, n=0.5,表示碳酸盐溶解形成的 HCO₃⁻中只有一半是大气成因的碳;对于硅酸盐风化, n=1,表示硅酸盐风化形成的 HCO₃⁻的碳全部来自大气成因的碳(包括土壤 CO₂)^[4]。

由此可见,在流域面积和岩性固定的情况下,岩石风化碳汇的强度将取决于气候(如温度 T、降水量 P 等)^[62-69],土地利用和覆被的变化(影响土壤 CO₂ 浓度、有机酸等)^[36,70-79]等环境因素。这些环境因素主要是通过控制流域径流排泄量 Q 和水中溶解无机碳的浓度 [DIC]来影响岩石风化碳汇强度的,如 Cochran 和 Berner^[79]、Berner^[74]的研究发现,植被出现可使岩石风化增加 3~10 倍。而 Raymond 等人^[37]发现过去 50 年中,美国密西西比河流域土地利用变化和管理对河流碳、水输出增加的影响甚至比气候变化和 CO₂ 施肥效应更重要。

总之,岩石风化碳汇现代过程及其控制机理的深入揭示,以及岩石风化碳汇的气候和土地利用调控潜力预测是未来的主攻方向。这些方面的突破将为区域碳循环中的陆地生态系统碳循环和海洋生态系统碳循环研究架起桥梁,为区域碳循环过程研究真正实现陆-海-气系统的综合研究做出新贡献,为全球变化背景下社会经济的可持续发展以及生态系统的管理提供科学依据。

参考文献

- 1 Berner R A, Lasaga A C, Garrels R M. The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon-dioxide over the past 100 million years. *Am J Sci*, 1983, 283: 641-683
- 2 刘再华, Dreybrodt W, 王海静. 一种由全球水循环产生的可能重要的 CO₂ 汇. *科学通报*, 2007, 52: 2418-2422
- 3 刘再华, Dreybrodt W, 刘涓. 大气 CO₂ 汇: 硅酸盐风化还是碳酸盐风化的贡献? *第四纪研究*, 2011, 31: 426-430
- 4 Liu Z, Dreybrodt W, Wang H. A new direction in effective accounting for the atmospheric CO₂ budget: Considering the combined action of carbonate dissolution, the global water cycle and photosynthetic uptake of DIC by aquatic organisms. *Earth-Sci Rev*, 2010, 99: 162-172

- 5 Liu Z, Dreybrodt W, Liu H. Atmospheric CO₂ sink: Silicate weathering or carbonate weathering? *Appl Geochem*, 2011, 26: 292–294
- 6 Edmond J M. Himalayan tectonics, weathering processes, and the strontium isotope record in marine limestones. *Science*, 1992, 258: 1594–1597
- 7 Quade J, Roe L, DeCelles G, et al. The late Neogene ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr record of lowland Himalayan rivers. *Science*, 1997, 276: 1828–1831
- 8 Blum J D, Gazis C A, Jacobson A D, et al. Carbonate versus silicate weathering in the Raikhot watershed within the High Himalayan Crystalline Series. *Geology*, 1998, 26: 411–414
- 9 Plummer L N, Wigley T M L, Parkhurst D L. Kinetics of calcite dissolution in CO₂-water systems at 5°C to 60°C and 0.0 to 1.0 atm CO₂. *Am J Sci*, 1978, 278: 179–216
- 10 Dreybrodt W. Processes in Karst systems. Heidelberg: Springer, 1988
- 11 Kump L R, Brantley S L, Arthur M A. Chemical weathering, atmospheric CO₂, and climate. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 2000, 28: 611–667
- 12 Liu Z, Dreybrodt W. Dissolution kinetics of calcium carbonate minerals in H₂O–CO₂ solutions in turbulent flow: The role of the diffusion boundary layer and the slow reaction H₂O+CO₂↔H⁺+HCO₃[−]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 2879–2889
- 13 Amiotte-Suchet P, Probst J L, Ludwig W. Worldwide distribution of continental rock lithology: Implications for the atmospheric/soil CO₂ uptake by continental weathering and alkalinity river transport to the oceans. *Glob Biogeochem Cycle*, 2003, 17: 1038
- 14 Palmer M R, Edmond J M. Controls over the strontium isotope composition of river water. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56: 2099–2111
- 15 Harris N, Bickle M, Chapman H, et al. The significance of Himalayan rivers for silicate weathering rates: Evidence from the Bhote Kosi tributary. *Chem Geol*, 1998, 144: 205–220
- 16 Galy A, France-Lanord C, Derry L A. The strontium isotopic budget of Himalayan Rivers in Nepal and Bangladesh. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63: 1905–1925
- 17 English N B, Quade J, DeCelles P G, et al. Geologic control of Sr and major element chemistry in Himalayan Rivers, Nepal. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 2549–2566
- 18 Oliver L, Harris N, Bickle M, et al. Silicate weathering rates decoupled from the Sr-87/Sr-86 ratio of the dissolved load during Himalayan erosion. *Chem Geol*, 2003, 201: 119–139
- 19 Quade J, English N, DeCelles P G. Silicate versus carbonate weathering in the Himalaya: A comparison of the Arun and Seti River watersheds. *Chem Geol*, 2003, 202: 275–296
- 20 Jacobson A D, Blum J D, Chamberlain C P, et al. Ca/Sr and Sr isotope systematics of a Himalayan glacial chronosequence: Carbonate versus silicate weathering rates as a function of landscape surface age. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 66: 13–27
- 21 Jacobson A D, Blum J D, Walter L M. Reconciling the elemental and Sr isotope composition of Himalayan weathering fluxes: Insights from the carbonate geochemistry of stream waters. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 66: 3417–3429
- 22 Amiotte-Suchet P, Probst J L. A global model for present-day atmospheric/soil CO₂ consumption by chemical erosion of continental rocks GEM-CO₂. *Tellus*, 1995, 47: 273–280
- 23 Gaillardet J, Dupre B, Louvat P, et al. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chem Geol*, 1999, 159: 3–30
- 24 Jacobson A D, Blum J D, Chamberlain C P, et al. Climatic and tectonic controls on chemical weathering in the New Zealand Southern Alps. *Geochim Cosmochim Acta*, 2003, 67: 29–46
- 25 McConnaughey T A, Whelan J F. Calcification generates protons for nutrient and bicarbonate uptake. *Earth-Sci Rev*, 1997, 42: 95–117
- 26 Lerman A, Mackenzie T. CO₂ air-sea exchange due to calcium carbonate and organic matter storage, and its implications for the global carbon cycle. *Aquat Geochem*, 2005, 11: 345–390
- 27 Smith S V, Gattuso J. Balancing the oceanic calcium carbonate cycle: Consequences of variable water column Ψ. *Aquat Geochem*, 2011, 17: 327–337
- 28 Mulholland P J, Elwood J W. The role of lake and reservoir sediments as sinks in the perturbed global carbon-cycle. *Tellus*, 1982, 34: 490–499
- 29 Dean W E, Gorham E. Magnitude and significance of carbon burial in lakes, reservoirs, and peatlands. *Geology*, 1998, 26: 535–538
- 30 Einsele G, Yan J, Hinderer M. Atmospheric carbon burial in modern lake basins and its significance for the global carbon budget. *Glob Planet Change*, 2001, 30: 167–195
- 31 Cole J J, Prairie Y T, Caraco N F, et al. Plumbing the global carbon cycle: integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems*, 2007, 10: 171–184
- 32 陶贞, 高全洲, 姚冠荣. 增江流域河流颗粒有机碳的来源、含量变化及输出通量. *环境科学学报*, 2004, 24: 789–795
- 33 Tao F, Liu C, Li S. Source and flux of POC in two subtropical karstic tributaries with contrasting land use practice in the Yangtze River Basin. *Appl Geochem*, 2009, 24: 2102–2112
- 34 Waterson E J, Canuel E A. Sources of sedimentary organic matter in the Mississippi River and adjacent Gulf of Mexico as revealed by lipid biomarker and δ¹³C_{TOC} analyses. *Org Geochem*, 2008, 39: 422–439
- 35 Meybeck M. Riverine transport of atmospheric carbon: Sources, global typology and budget. *Water Air Soil Poll*, 1993, 70: 443–463
- 36 Liu Z, Zhao J. Contribution of carbonate rock weathering to the atmospheric CO₂ sink. *Environ Geol*, 2000, 39: 1053–1058

- 37 Raymond P A, Oh N H, Turner R E, et al. Anthropogenically enhanced fluxes of water and carbon from the Mississippi River. *Nature*, 2008, 451: 449–452
- 38 Macpherson G L, Roberts J A, Blair J M. Increasing shallow groundwater CO₂ and limestone weathering, Konza Prairie, USA. *Geochim Cosmochim Acta*, 2008, 72: 5581–5599
- 39 刘再华, 袁道先, 何师意, 等. 地热 CO₂-水-碳酸盐岩系统的地球化学特征及其 CO₂ 来源. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2000, 30: 209–214
- 40 Du J G, Cheng W Z, Zhang Y L, et al. Helium and carbon isotopic compositions of thermal springs in the earthquake zone of Sichuan, Southwestern China. *J Asian Earth Sci*, 2006, 26: 533–539
- 41 Hren M T, Chamberlain C P, Hilley G E, et al. Major ion chemistry of the Yarlung Tsangpo-Brahmaputra river: Chemical weathering, erosion, and CO₂ consumption in the southern Tibetan plateau and eastern syntaxis of the Himalaya. *Geochim Cosmochim Acta*, 2007, 71: 2907–2935
- 42 Becker J A, Bickle M J, Galy A, et al. Himalayan metamorphic CO₂ fluxes: Quantitative constraints from hydrothermal springs. *Earth Planet Sci Lett*, 2008, 265: 616–629
- 43 Kerrick D M, McKibben M A, Seward T M, et al. Convective hydrothermal CO₂ emission from high heat flow regions. *Chem Geol*, 1995, 121: 285–293
- 44 Gaillardet J, Galy A. Himalaya—Carbon Sink or Source? *Science*, 2008, 320: 1727–1728
- 45 Hurwitz S, Evans W C, Lowenstern J B. River solute fluxes reflecting active hydrothermal chemical weathering of the Yellowstone Plateau Volcanic Field, USA. *Chem Geol*, 2010, 276: 331–343
- 46 Yokoyama T, Nakai S, Wakita H. Helium and carbon isotopic compositions of hot spring gases in the Tibetan Plateau. *J Volcanol Geoth Res*, 1999, 88: 99–107
- 47 Dessert C, Dupre B, Gaillardet J, et al. Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chem Geol*, 2003, 202: 257–273
- 48 Goldsmith S T, Carey A E, Johnson B M. Stream geochemistry, chemical weathering and CO₂ consumption potential of andesitic terrains, Dominica, Lesser Antilles. *Geochim Cosmochim Acta*, 2010, 74: 85–103
- 49 Gupta H, Chakrapani G J, Selvaraj K, et al. The fluvial geochemistry, contributions of silicate, carbonate and saline-alkaline components to chemical weathering flux and controlling parameters: Narmada River (Deccan Traps), India. *Geochim Cosmochim Acta*, 2011, 75: 800–824
- 50 Moquet J S, Crave A, Viers J, et al. Chemical weathering and atmospheric/soil CO₂ uptake in the Andean and Foreland Amazon basins. *Chem Geol*, 2011, 287: 1–26
- 51 Schopka H H, Derry L A, Arcilla C A. Chemical weathering, river geochemistry and atmospheric carbon fluxes from volcanic and ultramafic regions on Luzon Island, the Philippines. *Geochim Cosmochim Acta*, 2011, 75: 978–1002
- 52 Amiotte-Suchet P, Probst A, Probst J L. Influence of acid rain on CO₂ consumption by rock weathering: Local and global scales. *Water Air Soil Poll*, 1995, 85: 1563–1568
- 53 Yoshimura K, Nakao S, Noto M, et al. Geochemical and stable isotope studies on natural water in the Taroko Gorge karst area, Taiwan—chemical weathering of carbonate rocks by deep source CO₂ and sulfuric acid. *Chem Geol*, 2001, 177: 415–430
- 54 Spence J, Telmer K. The role of sulfur in chemical weathering and atmospheric CO₂ fluxes: Evidence from major ions, delta C-13(DIC), and delta S-34(SO₄) in rivers of the Canadian Cordillera. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69: 5441–5458
- 55 Lerman A, Wu L. CO₂ and sulfuric acid controls of weathering and river water composition. *J Geochem Explor*, 2006, 88: 427–430
- 56 Lerman A, Wu L L, Mackenzie F T. CO₂ and H₂SO₄ consumption in weathering and material transport to the ocean, and their role in the global carbon balance. *Mar Chem*, 2007, 106: 326–350
- 57 Li S L, Calmels D, Han G, et al. Sulfuric acid as an agent of carbonate weathering constrained by delta C-13(DIC): Examples from Southwest China. *Earth Planet Sci Lett*, 2008, 270: 189–199
- 58 Meyer H, Strauss H, Hetzel R. The role of supergene sulphuric acid during weathering in small river catchments in low mountain ranges of Central Europe: Implications for calculating the atmospheric CO₂ budget. *Chem Geol*, 2009, 268: 41–51
- 59 Xu Z, Liu C. Water geochemistry of the Xijiang basin rivers, South China: Chemical weathering and CO₂ consumption. *Appl Geochem*, 2010, 25: 1603–1614
- 60 Semhi K, Amiotte-Suchet P, Clauer N, et al. Impact of nitrogen fertilizers on the natural weathering-erosion processes and fluvial transport in the Garonne basin. *Appl Geochem*, 2000, 15: 865–878
- 61 Perrin A, Probst A, Probst J. Impact of nitrogenous fertilizers on carbonate dissolution in small agricultural catchments: Implications for weathering CO₂ uptake at regional and global scales. *Geochim Cosmochim Acta*, 2008, 72: 3105–3123
- 62 White A F, Blum A E. Effects of climate on chemical-weathering in watersheds. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 1729–1747
- 63 Riebe C S, Kirchner J W, Finkel R C. Erosional and climatic effects on long-term chemical weathering rates in granitic landscapes spanning diverse climate regimes. *Earth Planet Sci Lett*, 2004, 224: 547–562
- 64 West A J, Galy A, Bickle M. Tectonic and climatic controls on silicate weathering. *Earth Planet Sci Lett*, 2005, 235: 211–228
- 65 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

- 66 Cai W J, Guo X H, Chen C T A, et al. A comparative overview of weathering intensity and HCO_3^- flux in the world's major rivers with emphasis on the Changjiang, Huanghe, Zhujiang (Pearl) and Mississippi Rivers. *Cont Shelf Res*, 2008, 28: 1538–1549
- 67 Gislason S R, Oelkers E H, Eiriksdottir E S, et al. Direct evidence of the feedback between climate and weathering. *Earth Planet Sci Lett*, 2009, 277: 213–222
- 68 Hagedorn B, Cartwright I. Climatic and lithologic controls on the temporal and spatial variability of CO_2 consumption via chemical weathering: An example from the Australian Victorian Alps. *Chem Geol*, 2009, 260: 234–253
- 69 曾成, 赵敏, 杨睿, 等. 高寒冰雪覆盖型和湿润亚热带型岩溶水系统碳汇强度对比. *气候变化研究进展*, 2011, 7: 162–170
- 70 Cawley J L, Burruss R C, Holland H D. Chemical weathering in Central Iceland: An analog of Pre-Silurian weathering. *Science*, 1968, 165: 391–392
- 71 Berner R A. Weathering, plants, and the long-term carbon cycle. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56: 3225–3231
- 72 Drever J I. The effect of land plants on weathering rates of silicate minerals. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58: 2325–2332
- 73 Gislason S R, Arnorsson S, Armannsson H. Chemical weathering of basalt in southwest Iceland: Effects of runoff, age of rocks and vegetative/glacial cover. *Am J Sci*, 1996, 296: 837–907
- 74 Berner R A. The rise of plants and their effect on weathering and atmospheric CO_2 . *Science*, 1997, 276: 544–546
- 75 Andrews J A, Schlesinger W H. Soil CO_2 dynamics, acidification, and chemical weathering in a temperate forest with experimental CO_2 enrichment. *Glob Biogeochem Cycle*, 2001, 15: 149–162
- 76 Barnes R T, Raymond P A. The contribution of agricultural and urban activities to inorganic carbon fluxes within temperate watersheds. *Chem Geol*, 2009, 266: 318–327
- 77 Raymond P A, Oh N H. Long term changes of chemical weathering products in rivers heavily impacted from acid mine drainage: Insights on the impact of coal mining on regional and global carbon and sulfur budgets. *Earth Planet Sci Lett*, 2009, 284: 50–56
- 78 Zhao M, Zeng C, Liu Z, et al. Effect of different land use/land cover on karst hydrogeochemistry: A paired catchment study of Chenqi and Dengzhanhe, Puding, Guizhou, SW China. *J Hydrol*, 2010, 388: 121–130
- 79 Cochran M F, Berner R A. Promotion of chemical weathering by higher plants: Field observations on Hawaiian basalts. *Chem Geol*, 1996, 132: 71–77

New progress and prospects in the study of rock-weathering-related carbon sinks

LIU ZaiHua

State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Guiyang 550002, China

It is widely accepted that the chemical weathering of silicate potentially controls long-term climate change by providing a feedback interaction with atmospheric CO_2 drawdown by means of the precipitation of carbonate, while on a short time scale, the silicate-weathering-related carbon sink is well matched to the carbonate-weathering-related carbon sink. However, new findings show that owing to the rapid kinetics of carbonate dissolution and the importance of small amounts of carbonate minerals in controlling the dissolved inorganic C (DIC) of silicate watersheds, the contribution of silicate weathering to the atmospheric CO_2 sink may be only 6%, while the other 94% is accounted for by carbonate weathering. On the other hand, owing to the aquatic photosynthetic uptake of the weathering-related DIC and burial of some of the resulting (autochthonous) organic C, the atmospheric CO_2 sink relating to carbonate weathering might be important in controlling both short-term and long-term climate change. Another new finding is that rock-weathering-related carbon sinks have increased with global warming and land-use change, acting as a negative mechanism for global warming. Future investigation should focus on the in-depth study of rock weathering processes and mechanisms in carbon capture and storage, so as to reveal the regulating potential of the carbon sink according to the climate and land use, which will serve countries in their decision making with respect to climate change. Important study topics include (1) rock weathering processes and controlling mechanisms of climate and land use in carbon sinks, (2) the importance of small amounts of carbonate minerals in controlling the DIC and carbon sink of silicate watersheds, (3) the ratio of autochthonous carbon in total organic carbon, and (4) the regulating potential of rock-weathering-related carbon sinks according to climate and land use.

carbon sink, carbonate weathering, silicate weathering, aquatic photosynthesis, autochthonous carbon, carbon sink variation

doi: 10.1360/972011-1640