

全球主要河流流域碳酸盐岩风化碳汇评估

李朝君^{1,2}, 王世杰^{2,3}, 白晓永^{2,3}, 谭秋¹, 李汇文², 李琴²,
邓元红², 杨钰杰^{1,2}, 田诗琪^{1,2}, 胡泽银²

(1. 贵州师范大学地理与环境科学学院, 贵阳 550025; 2. 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 550081; 3. 中国科学院普定喀斯特生态系统观测研究站, 普定 562100)

摘要: 碳酸盐岩风化吸收的大气CO₂主要以HCO₃⁻形式连续地经由河流从大陆输送到海洋, 成为陆地生态系统的重要碳汇。目前主要河流流域的碳酸盐岩风化碳汇估算存在不确定性, 分布格局尚不清晰。基于GEMS-GLORI全球河流数据库提供的全球10万km²以上主要河流流域多年平均监测数据, 利用水化学径流法估算出全球主要河流流域碳酸盐岩对CO₂的吸收速率为0.43±0.15 Pg CO₂ yr⁻¹, 平均CO₂吸收通量为7.93±2.8 t km⁻² yr⁻¹。CO₂吸收通量在不同气候带下差异显著, 热带和暖温带CO₂年吸收速率占全球主要河流流域年吸收速率的62.95%。冷温带CO₂年吸收速率占全球主要河流流域的33.05%, 仅次于热带地区。本文划分出全球CO₂吸收通量的9个关键带, 关键带的交汇处CO₂吸收通量较高。喀斯特出露流域碳酸盐岩对CO₂吸收通量的均值为8.50 t km⁻² yr⁻¹, 约为非喀斯特流域的3倍。全球喀斯特出露流域碳酸盐岩风化碳汇在全球碳循环、水循环及碳收支平衡估算研究方面占据重要地位。

关键词: 碳酸盐岩; 碳汇评估; 全球主要河流流域; 水化学径流法

DOI: 10.11821/dlxb201907004

1 引言

世界气象组织(WMO)发布的《2017年全球气候状况声明报告》指出, 2017年全球年均气温较1850年左右的前工业化时期高出约1.1℃。在全球变暖背景下, 寻找遗失碳汇进而平衡大气CO₂的收支已经成为全球变化研究关键问题^[1-2]。大气CO₂的移除也受到水文循环强度的调节^[3]。因此, 河流可能在控制陆地大气通量方面发挥更大作用^[4]。深入对全球主要河流流域碳酸盐岩风化碳汇的研究成为全球碳循环及全球气候变化研究重点。

收稿日期: 2018-10-23; 修订日期: 2019-03-03

基金项目: 喀斯特科学研究中心联合基金项目(U1612441); 国家重点研发计划(2016YFC0502102, 2016YFC0502300); 中国科学院“西部之光”人才培养计划A类(2018); 中国科学院科技服务网络计划(KFJ-STZ-ZDTP-036); 国际合作局国际伙伴计划(132852KYSB20170029, 2014-3); 贵州省高层次创新型人才培养计划“十”层次人才项目([2016]5648); 国家自然科学基金项目(41571130074, 41571130042); 贵州省科技计划(2017-2966)
[Foundation: United Fund of Karst Science Research Center, No.U1612441; National Key Research & Development Program of China, No.2016YFC0502102, No.2016YFC0502300; "Western Light" Talent Training Plan of Chinese Academy of Sciences (Class A 2018); Science and Technology Services Network Initiative Plan, No.KFJ-STZ-ZDTP-036; International Cooperation Agency International Partnership Program, No.132852KYSB20170029, No.2014-3; Guizhou High-level Innovative Talent Training Program "Ten" Level Talents Program, No.2016-5648; National Natural Science Foundation of China, No.41571130074, No.41571130042; Science and Technology Plan of Guizhou Province of China, No.2017-2966]

作者简介: 李朝君(1994-), 女, 山西长治人, 硕士生, 主要从事岩溶环境与自然地理研究。E-mail: lichaojune@126.com

通讯作者: 白晓永(1978-), 男, 河北石家庄人, 博士, 研究员, 主要从事岩溶生态环境研究。E-mail: baixiaoyong@126.com

1319-1332 页

基于IPCC第五次气候变化评估报告, 岩石风化碳汇已作为移除CO₂的一种方法, 但由于认为岩石风化碳汇的速率总体太慢, 并未将其纳入碳收支的核算^[5]。迄今为止碳收支不平衡问题仍未得到解决。《2018年全球碳预算报告》指出, 2008-2017年平均每年的不平衡量达+0.5 Pg C yr⁻¹。本文认为这一不平衡量很有可能来自于岩石风化碳汇, 尤其是碳酸盐岩风化碳汇。碳酸盐岩风化碳汇积极参与全球碳循环过程, 可以在短时间尺度内对大气CO₂循环产生重要影响^[6], 是陆地生态系统碳循环的重要组成, 占到了岩石风化碳汇总量的94%^[7]。碳酸盐岩作为喀斯特发育物质基础, 记录着地球历史时期的环境变化信息, 对地球大气和生命演变起到重要作用^[8]。岩溶动力系统涉及固(碳酸盐岩)、液(水)和气(CO₂)三相的相互作用, 具有开放性。伴随着碳酸盐岩的碳汇效应, Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻等离子进入水体(不论是地表明流还是地下暗河)并随着河流迁移^[9]。河流碳通量作为全球碳循环中一个环节, 全球每年因风化作用产生的碳汇量可达到0.29×10⁹ t C yr⁻¹, 并以HCO₃⁻形式通过河流输送到海洋^[10-12]。鉴于碳酸盐岩风化碳汇对于全球碳收支平衡、碳循环及水循环等方面研究的重要意义, 国内外已有很多学者对其进行了评估, 并取得显著的成果^[13-16]。

然而, 河流流域内化学风化吸收大气CO₂并形成碳汇过程复杂, 涉及地球表层风化的一系列物理化学过程, 具有明显的地域性特征^[13]。目前主要河流流域的碳酸盐岩风化碳汇精确估算还有待加强, 碳汇分布规律还不清晰, 将碳酸盐岩风化碳汇研究从典型流域扩展到全国乃至全球主要河流流域成为碳汇研究的关键问题, 基于流域尺度, 利用水化学监测数据来评估流域内岩石风化碳汇已成为碳循环及全球气候变化研究的焦点^[17-21]。

有鉴于此, 本文选取全球10万km²以上主要的大型河流流域, 基于径流模数、主要离子浓度及溶解无机碳等水文水化学监测数据, 采用水化学径流法估算全球河流流域碳酸盐岩风化对CO₂的吸收量级, 并阐明流域碳酸盐岩风化碳汇沿经纬度、不同气候带及不同喀斯特面积比例下的CO₂吸收通量及吸收速率分布格局, 为全球碳酸盐岩风化碳汇研究与碳收支平衡的估算提供参考。

2 数据与方法

2.1 数据来源与处理

研究的基础数据为全球主要河流流域矢量数据, 由于部分流域边界数据的缺陷, 对其中个别流域边界进行了纠正, 将新校正的流域面积与统计面积进行对比验证, 结果基本相近, 可以作为制图基本矢量数据。全球喀斯特分布数据为世界碳酸盐岩露头分布图(v3.0修订版)。全球主要河流离子浓度数据来源于GEMS-GLORI全球河流数据库, 主要为1996-2012年的多年平均数据。由于部分河流流域具有3~4个数据源, 将不同数据源的平均值作为本文主要研究数据。

本文统计10万km²以上的流域为100个, 由于部分河流离子浓度及溶解无机碳等数据缺失, 故暂将其排除在外, 此外个别缺失的数据结合阴阳离子毫克当量浓度之间换算关系进行补充。中国的辽河、海河与淮河流域数据主要来自于吴卫华等的相关研究^[22]。因此, 最终共收集全球90个河流流域数据, 除库内纳河(Cunene)为内陆河流, 其余河流全部为通海河流。

2.2 水化学径流法

喀斯特地区主要由碳酸盐岩组成, 如石灰岩(CaCO₃)、白云岩(CaMg(CO₃)₂)、混合岩和其他(如石膏(CaSO₄·2H₂O)), 因此其主要水化学成分为Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻和

SO₄²⁻^[23]。为有效评估全球主要河流流域碳酸盐岩风化碳汇,本文采用水化学径流法,该方法主要原理是根据喀斯特地区岩溶水中的HCO₃⁻浓度以及径流模数估算碳酸盐岩风化对CO₂吸收速率^[24]。通过观测流域出口处河流中溶质(如Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻等)浓度,并结合相应流域面积、径流模数及岩性分布等情况进行推算,从而获取流域内碳酸盐岩风化过程及吸收的CO₂量。基于相关研究,假设不存在其他碳酸盐组合物的溶解,岩溶动力系统的概念模型则可以通过以下化学方程式体现^[14]:



式中:MeCO₃表示CaCO₃和CaMg(CO₃)₂,Me²⁺表示Ca²⁺和Mg²⁺。由此可以看出,理论上HCO₃⁻(mg/L)浓度与[Ca²⁺+Mg²⁺](mg/L)浓度之间存在一定线性关系(y=2x),可以有以下等式:

$$m[\text{HCO}_3^-] = 2 m[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] \quad (2)$$

主要河流流域碳酸盐岩风化作用中大气CO₂吸收速率F_v(Tg CO₂ yr⁻¹)可表示为:

$$F_v = \frac{F \times A}{10^6} \quad (3)$$

式中:F表示主要河流流域碳酸盐岩的风化作用对于CO₂吸收通量(t km⁻² yr⁻¹);A表示河流流域的面积(km²)。主要河流流域碳酸盐岩风化对CO₂吸收通量F(t km⁻² yr⁻¹)的简化计算公式如下:

$$F = 0.5 \times c \times q \times \frac{M(\text{CO}_2)}{M(\text{HCO}_3^-)} \times 0.031536 \quad (4)$$

式中:c表示流域出口河水中HCO₃⁻浓度(mg/L);q表示径流模数(L s⁻¹ km⁻²);M(CO₂)、M(HCO₃⁻)分别表示CO₂和HCO₃⁻的相对分子质量。从式(1)中可以看出,碳酸盐风化碳汇中只有一半的碳来自于大气/土壤CO₂。其中土壤CO₂的移除可以起到间接减少大气CO₂的作用,故计算CO₂吸收通量需乘以0.5系数。此外,0.031536为单位换算系数。

2.3 误差分析方法

鉴于估算结果存在一定的不确定性,本文误差估算可以分为两个部分,即分析误差(E_m)和数据误差(σ_n)。这两种误差可能存在相互依赖性,为便于量化研究结果误差的最大可能性,假设这两部分误差是相互独立的^[25],则估算的总体误差(σ_T)为:

$$\sigma_T = \sqrt{(E_m)^2 + (\sigma_n)^2} \quad (5)$$

3 结果分析

3.1 全球主要河流流域划分

目前认为全球有三大喀斯特集中分布区(东亚、地中海沿岸、北美及加勒比海等地区)^[26],且现代全球喀斯特(碳酸盐岩)最大出露面积约2200万km²,占全球陆地面积的15%左右^[18,27]。为便于以流域尺度估算全球主要河流流域碳酸岩风化碳汇,并将喀斯特及非喀斯特地区进行对比研究,基于选取的90个全球主要河流流域及全球喀斯特露头分布数据,本文暂将内部存在喀斯特露头的流域命名为喀斯特出露流域,不存在喀斯特露头的流域确定为非喀斯特流域(图1)。喀斯特出露流域的分布基本涵盖了世界主要喀斯特区(包括亚洲的东部、北美、加勒比等区域),非喀斯特流域主要有9个,分别为北美洲的海斯河(Hayes)、后河(Back)和西隆河(TheLon)流域,亚洲的阿纳德尔河(Anadyr)流域,南美洲埃斯奎博河(Essequibo)和乌拉圭河(Uruguay)流域,非洲的班达马河(Bandama)和萨纳加河(Sanaga)流域及澳大利亚的弗林德斯河(Flinders)

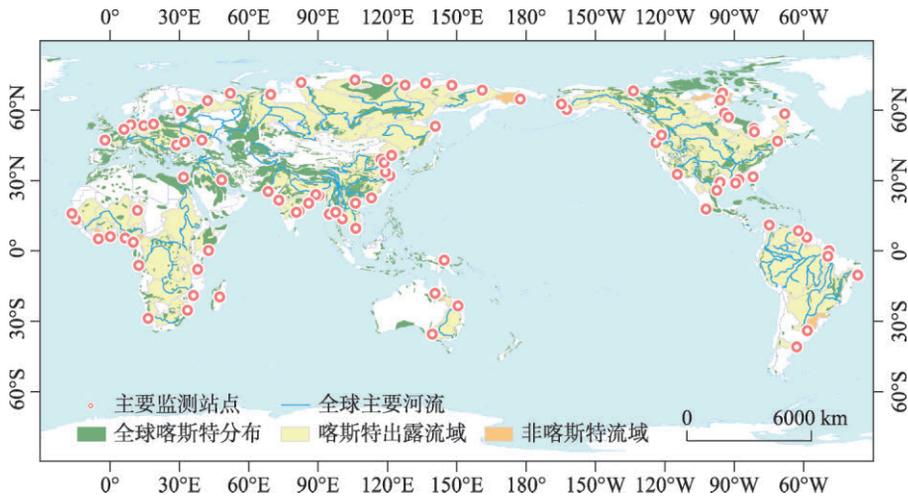


图1 全球主要河流流域监测站点分布

Fig. 1 Distribution of monitoring stations in global major river basins

流域。全球大型河流流域中只有个别流域无喀斯特出露，喀斯特在全球分布范围极其广泛。

3.2 径流模数、主要离子浓度及溶解无机碳的空间分布

现有研究表明影响岩石风化碳汇的主要因素为温度、降水与岩性等^[28-29]。研究河流水化学特征对于碳酸盐岩风化碳汇的影响十分重要。本文基于全球大型河流流域多年平均站点监测数据，分析了流域的平均径流模数 (q)、主要阳离子 (Ca^{2+} 和 Mg^{2+})、主要阴离子 (HCO_3^- 和 SO_4^{2-}) 以及溶解无机碳 (DIC) 的全球分布 (图2)。

q 是影响碳酸盐岩风化碳汇的关键因子，主要受气候、地形和植被等多种因素影响。从图2a中可以看出 q 值的范围是 $0\sim 48.10\text{ L s}^{-1}\text{ km}^{-2}$ 之间。大洋洲的塞皮克河 (Sepik) 流域 q 最大，由于其位于赤道附近，地形复杂，年降水量大。位于北美的科罗拉多河 (Colorado(Ari)) 流域以及非洲尼罗河 (Nile) 流域， q 接近0。河流流域出口的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 等离子浓度主要来自于流域内化学风化过程。因 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及 HCO_3^- 受污染的影响相对较少，含量相对稳定^[30-31]，对于流域碳酸盐岩的碳汇效应具有积极的指示意义。从图2b、2c、2d中可以看出， Ca^{2+} 浓度最高值位于巴尔萨斯河 (Balsas) 流域 (218 mg/L)，最低值位于南美洲的托坎廷斯河 (Tocantins) 流域 (1.08 mg/L)。 Mg^{2+} 浓度最高值位于欧洲的顿河 (Don) 流域 (31.50 mg/L)，最低值位于北美洲的后河 (Back) 流域。 HCO_3^- 离子浓度最高值为中国的海河流域 (230.89 mg/L)，其次为怒江 (212.00 mg/L)，最低值位于北美洲的后河流域 (6 mg/L)。

DIC包括溶解态 CO_2 、碳酸氢根离子 (HCO_3^-)、碳酸 (H_2CO_3) 和碳酸根离子 (CO_3^{2-}) 4种组分，并以 HCO_3^- 离子为主^[32]。与硅酸盐岩相比，碳酸盐岩具有快速溶解动力学特性，因此碳酸盐岩风化碳汇占整个岩石风化碳汇达到90%以上，而硅酸盐岩风化碳汇可能不足10%^[33]。DIC分布与 HCO_3^- 离子为主基本一致，其DIC中最高值为中国的海河流域 (46.77 mg/L)，其次为亚洲的怒江 (41.70 mg/L)，北美的后河流域的DIC值最低 (1.2 mg/L)。 SO_4^{2-} 浓度分布在东亚的黄河、海河及辽河流域，西欧平原，北美洲的西南部等3个集中分布区 (图2f)。而 SO_4^{2-} 浓度整体范围介于 $0\sim 324.5\text{ mg/L}$ 之间，平均范围是34.01 mg/L，其中北美洲的科罗拉多河流域平均 SO_4^{2-} 浓度最高，非洲的库内纳河 (Cunene) 流域最低接近于0。

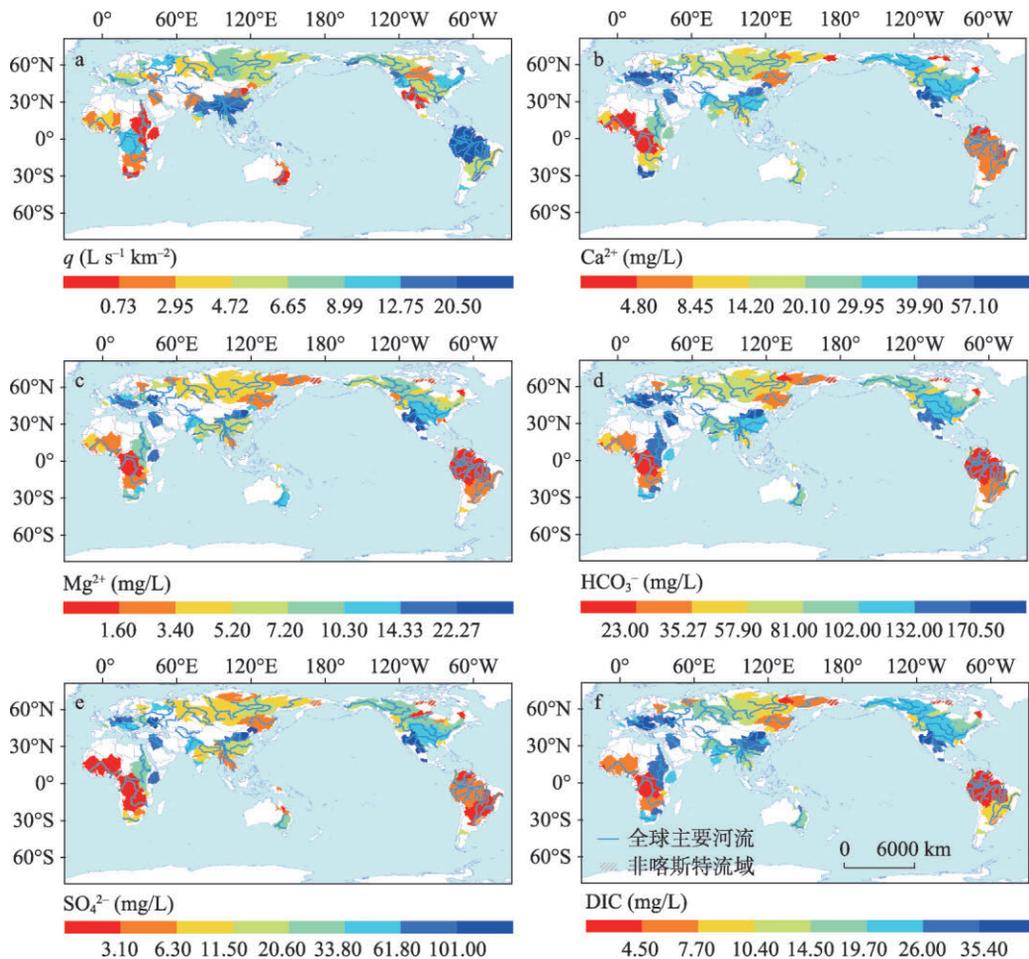


图2 主要河流流域碳酸盐岩风化碳汇影响因素(径流模数、离子浓度及溶解无机碳)

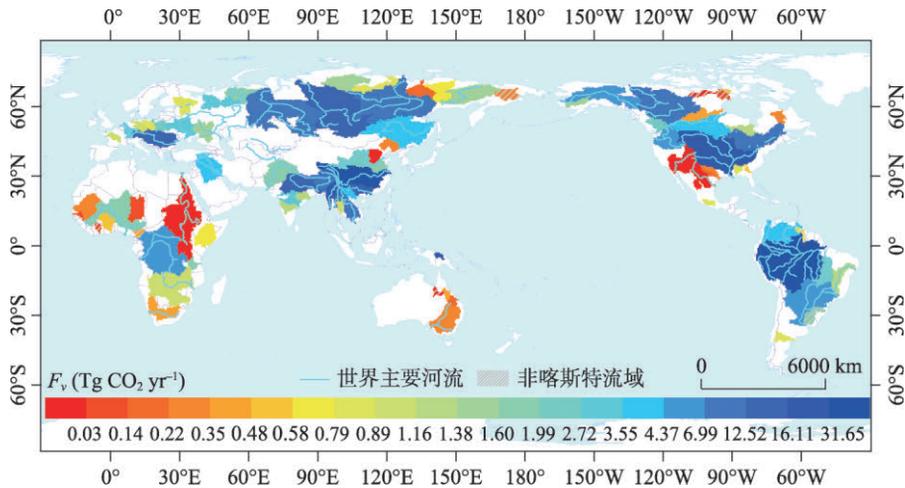
Fig. 2 Impact factors of carbonate-related weathering carbon sinks in major river basins

(a) runoff modulus; (b) Ca^{2+} ; (c) Mg^{2+} ; (d) HCO_3^- ; (e) SO_4^{2-} ; (f) DIC

3.3 碳酸盐岩风化对 CO_2 吸收通量与吸收速率分析

本文研究结果表明世界主要河流流域对 CO_2 吸收通量 F 为 $7.93 \text{ t km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$, 其中 CO_2 吸收通量位于前两位的是缅甸的伊洛瓦底河 (Irrawaddy) 流域与萨尔温江 (Salween) 流域, 分别为 $51.04 \text{ t km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 和 $49.43 \text{ t km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$, 其次为大洋洲的塞皮克河流域 ($40.21 \text{ t km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$), 中国的珠江流域和长江流域分为占第4位和第7位, 分别为 $34.57 \text{ t km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 和 $22.99 \text{ t km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 。同时可以看出亚洲南部为 CO_2 吸收通量的高值区, 这与该区域喀斯特强烈发育密切相关。 CO_2 吸收通量可以大致反映一个流域的碳酸盐岩的风化碳汇潜力。

世界主要河流碳酸盐岩石风化 CO_2 吸收速率为 $0.43 \text{ Pg CO}_2 \text{ yr}^{-1}$ (或 $4.27 \text{ Tg CO}_2 \text{ yr}^{-1}$) (图3), 其中南美洲的亚马逊流域的 CO_2 吸收速率最大 $51.58 \text{ Tg CO}_2 \text{ yr}^{-1}$; 其次是亚洲的长江流域, CO_2 吸收速率达 $41.68 \text{ Tg CO}_2 \text{ yr}^{-1}$; 第3位是大洋洲的塞皮克河流域, 其 CO_2 吸收速率为 $31.65 \text{ Tg CO}_2 \text{ yr}^{-1}$; 第4位是美国的密西西比河流域, CO_2 吸收速率为 $22.97 \text{ Tg CO}_2 \text{ yr}^{-1}$, 而 CO_2 吸收速率分别为最小值位于北美洲的科罗拉多河流域以及非洲的尼罗河流域, 固碳速率接近0。

图3 全球主要河流流域碳酸盐岩风化对CO₂的吸收速率Fig. 3 CO₂ uptake rate by carbonate-related weathering in global major river basins

3.4 不同气候带CO₂吸收通量与吸收速率的分布

柯本气候分类主要基于气温与降水站点数据,并结合自然植被类型的分布进行气候分类^[34]。柯本气候分类将全球主要河流流域分为5大类,分别是热带、干旱带、暖温带、冷温带和极地带河流流域(图4)。由于本文选取的流域面积较大,且多数流域分布有两种或两种以上气候类型区,本文为便于分析全球主要河流流域不同气候带的岩石风化CO₂吸收通量状况,选取流域中气候类型面积占比最大的一类进行划分,共划分成18种气候类型。其中冷温带的大型河流流域分布最多,占主要河流流域的35.56%,这些流域主要分布在亚欧大陆北部以及北美洲北部地区,主要是大陆性湿润气候和副极地气候,其次是热带地区,占主要河流流域的22.22%,主要位于南北回归线之间,以热带干湿季气候类型(或热带稀树草原气候)最为显著,极地带大陆面积相对较少,大型河流流域的分布十分罕见,大约占3.3%。

从图4b可以看出,全球主要河流流域碳酸盐岩的CO₂吸收通量和吸收速率在不同气候带下差异十分显著,其中热带(13.60 t km⁻² yr⁻¹)和暖温带(12.30 t km⁻² yr⁻¹)高于全球CO₂吸收通量的平均值(7.93 t km⁻² yr⁻¹),而低于全球CO₂吸收通量平均值的主要为干旱带(1.97 t km⁻² yr⁻¹)、冷温带(6.32 t km⁻² yr⁻¹)和极地带(1.81 t km⁻² yr⁻¹)。由于岩溶作用受热量和水文控制作用明显,热带与暖温带地区CO₂吸收通量较大,碳汇量相对较高。热带年均CO₂吸收速率为159.70 Tg CO₂ yr⁻¹,暖温带年均CO₂吸收速率约为109.23 Tg CO₂ yr⁻¹,分别占全球主要河流流域年碳汇量的37.38%和25.57%。值得注意的是由于冷温带的大型河流流域较多,面积总量相对较大,因此冷温带也具有较高的碳汇量,占全球的33.05%,仅次于热带地区。干旱带由于年降水量较少,受水分控制明显,径流量小,溶蚀作用不明显。极地地区热量不足,最暖月份的平均气温低于10℃,因此CO₂吸收通量(1.81 t km⁻² yr⁻¹)与年均固碳量(0.74 Tg CO₂ yr⁻¹)均为最低值。

3.5 不同经向纬向的CO₂吸收通量与吸收速率分布

通过经纬度的分析可以找到碳汇潜力较高的关键区域,这对于研究岩石风化碳汇具有重要意义。基于全球主要河流流域经纬度平均分布通量,结果得出CO₂吸收通量高值区的重要的几个经纬度范围(图5),从纬度上看,主要分布在低纬度(8°S~3°S, 18.5°N~30°N)及中纬度地区(40°S~37.5°S, 42°N~50.5°N)共4个条带。从经度上看,主要分布

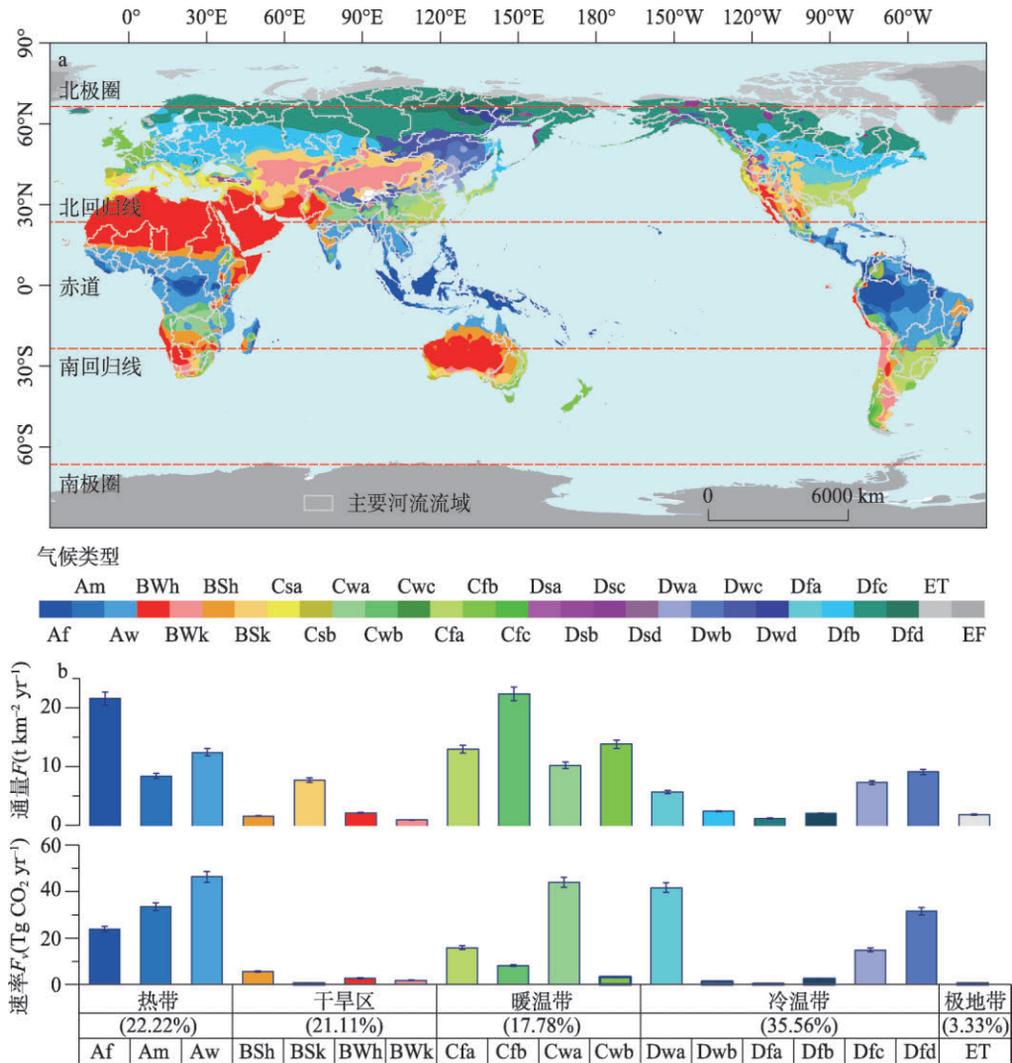


图4 基于柯本气候分类的全球主要河流流域分布及不同气候带CO₂吸收通量与吸收速率 (Af. 热带雨林气候; (Am. 热带季风气候; Aw. 热带干湿性季气候; BWh, BWk. 沙漠气候; BSh, BSk. 半干旱气候; Cfa, Cwa. 副热带湿润气候; Cfb, Cwb, Cwc, Cfc. 海洋性气候; Csa, Csb. 地中海式气候; Dsa Dfa, Dwa, Dsb, Dfb, Dwb. 大陆性湿润气候; Dfc, Dwc, Dfd, Dwd, Dsc, Dsd. 副极地气候; ET, EF. 极地气候)

Fig. 4 CO₂ uptake flux and rate in global major river basins based on the Köppen climate classification. ((a) Köppen climate classification; (b) CO₂ uptake fluxes and rates in different climatic zones; ((Af) tropical rainforest climate, (Am) tropical monsoon climate, (Aw) tropical dry and wet season climate, (BWh, BWk) desert climate, (BSh, BSk) semi-arid climate, (Cfa, Cwa) subtropical humid climate, (Cfb, Cwb, Cwc, Cfc) maritime climate, (Csa, Csb) mediterranean climate, (Dsa Dfa, Dwa, Dsb, Dfb, Dwb) continental humid climate, (Dfc, Dwc, Dfd, Dwd, Dsc, Dsd) subpolar climate, (ET, EF) polar climate)

在西半球 (165°W~116.5°W, 93.5°W~52.5°W) 及东半球 (15°E~16°E, 45°E~58.5°E, 74°E~117.5°E) 共5个条带。

在关键带相交汇的地区成为碳酸盐岩溶蚀作用频发的地区, 也成为固碳潜力较大区域。中东地区气候干旱, 降水稀少, 且缺少相应的数据支撑, 因此本文暂时未考虑该地区的CO₂吸收通量。结合全球碳酸盐岩露头的分布可以看出, 亚洲东部、西伯利亚平

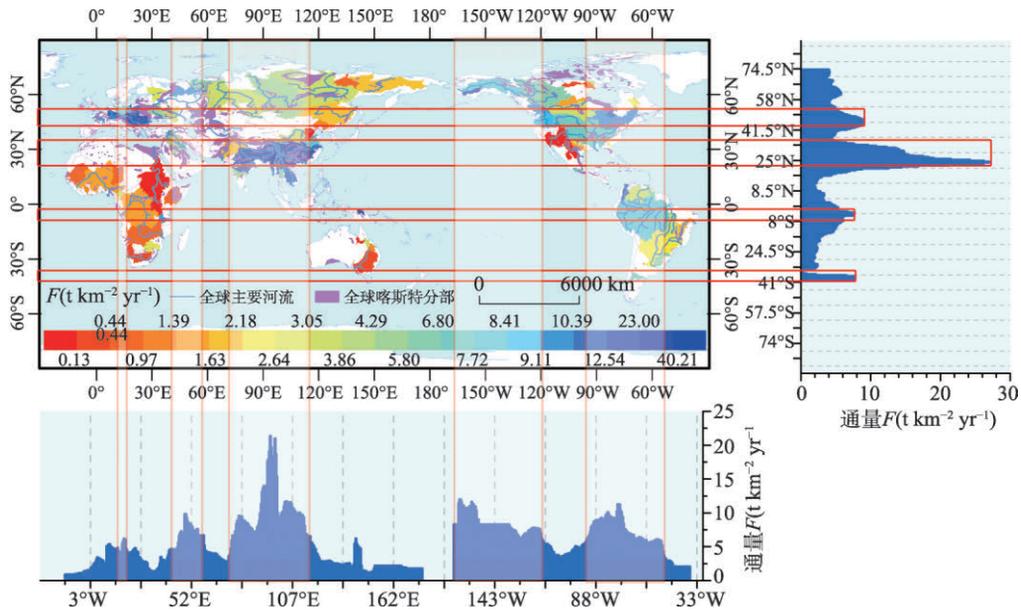


图5 沿经向和纬向的碳酸盐岩风化对CO₂吸收通量的分布
 Fig. 5 Distribution of CO₂ uptake flux along the longitude and latitude of carbonate weathering

原、东欧平原、欧洲西部、刚果河流域、北美、加勒比海、亚马逊流域及南美洲潘帕斯草原地区等9个地区具备较大的CO₂吸收通量，可以看出亚洲东部的碳酸盐岩的分布范围最广，CO₂吸收通量较大，在全球碳酸盐岩风化碳汇研究中占据重要位置。

3.6 主要河流流域中喀斯特面积比例分布

本文基于不同河流流域喀斯特分布面积占所在流域面积比例状况，将全球喀斯特流域划分为不同级别，面积比例的范围大约为0~61.4%。从图6可知，本文研究的河流流域中喀斯特面积比例最高的是亚洲的奥列内克河流域，占所在流域面积的61.35%，其次是

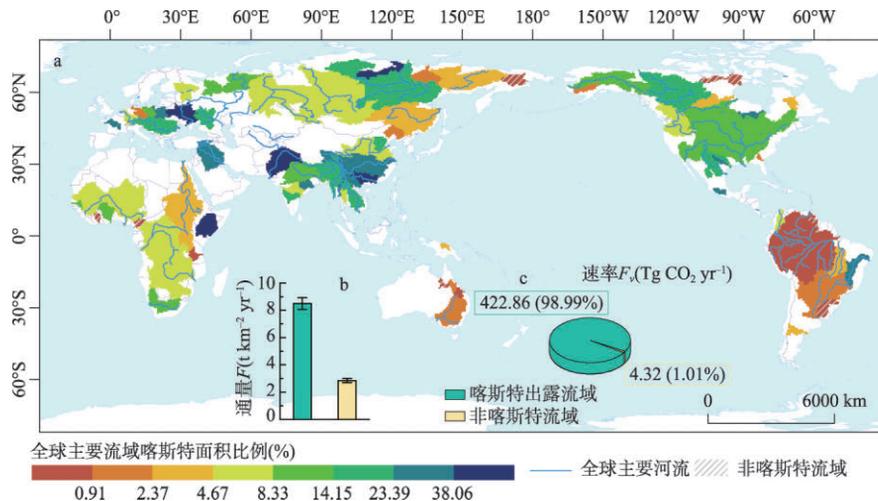


图6 全球主要流域中喀斯特面积比例分布及不同类型流域的CO₂吸收通量与吸收速率
 Fig. 6 Proportion distribution of karst area in global major basins (a); CO₂ uptake flux in different types of watersheds (b); CO₂ uptake rate in different types of basins (c)

亚洲的珠江流域, 占49.40% (其他相关研究是35%^[35])。通过初步统计可知, 全球主要喀斯特出露流域平均CO₂吸收通量为8.50 t km⁻² yr⁻¹, 非喀斯特流域的平均CO₂吸收通量约为2.86 t km⁻² yr⁻¹, 喀斯特出露流域的平均CO₂吸收通量约为非喀斯特流域平均CO₂吸收通量的3倍。

4 讨论

4.1 全球碳酸盐岩CO₂吸收速率估算结果对比分析

全球碳酸盐岩风化在千年尺度内对于大气CO₂的吸收具有显著的作用^[36]。将估算主要河流流域碳酸盐岩对CO₂吸收速率与已有相关学者的研究进行对比 (表1), 可以看出全球碳酸盐岩风化碳汇范围在0.14~0.89 Pg C yr⁻¹之间, 均值为0.41 Pg C yr⁻¹。本文碳酸盐岩风化CO₂吸收速率为0.43 Pg CO₂ yr⁻¹, 即固碳速率为0.12 Pg C yr⁻¹, 与多数相关研究处于同一个数量级, 约占全球碳酸盐岩风化碳汇总量的29%。全球主要河流流域总面积为6501万km², 约占全球面积的43.6%。

表1 碳酸盐岩风化碳汇估算的不同研究结果对比

Tab. 1 Comparison of different research results of carbonate-related weathering carbon sink estimation

作者	估算区域	研究数据	估算方法	吸收速率 (Pg CO ₂ yr ⁻¹)	固碳速率 (Pg C yr ⁻¹)	文献来源
Meybeck M (1987)	全球	流域岩石类型组成数据	温带流模型	0.51	0.14	[12]
Gaillardet等 (1999)	全球	60条最大河流站点汇编数据	反演模型	0.55	0.15	[13]
Liu等 (2000)	全球	中国部分站点数据汇编	水化学径流法	0.42	0.11	[14]
Gombert P (2002)	全球	266个气象站点数据	热力学溶蚀模型	1.1	0.30	[37]
Martin J B (2017)	全球	全球岩性数据	GEM-CO ₂ 模型	2.93	0.80	[15]
Li等 (2018)	全球	生态气象水文遥感数据及站点数据	热力学溶蚀模型	3.26	0.89	[16]
Liu等 (2010, 2011, 2018)	全球	全球各地降水中DIC/HCO ₃ ⁻ 浓度站点数据汇编	偶联碳酸盐岩风化模型	1.76	0.48	[26, 33, 46]
本研究	世界90个河流流域	90条大型河流站点汇编数据	水化学径流法	0.43	0.12	本文

如果按照全球面积进行推算, 全球碳酸盐岩风化CO₂吸收速率为1.03 Pg CO₂ yr⁻¹, 固碳速率为0.28 Pg C yr⁻¹, 可以看出估算的结果低于全球多数学者研究的均值 (0.41 Pg C yr⁻¹), 主要原因在于利用全球的面积进行估算具有一定不确定性, 需要综合考虑影响岩石风化碳汇因素 (河流HCO₃⁻浓度及径流模数等), 此外本研究计算结果仅考虑了河流流域输送到海洋固定下的碳酸盐岩风化对CO₂的吸收速率, 部分溶解无机碳在河流运输的过程中可能由水生光合作用的形式固定到陆地水生生态系统中。

4.2 碳酸盐岩化学风化的影响因素及其相关性

碳酸盐岩在控制河流水化学方面具有重要作用^[38], 由于碳酸盐岩的风化作用受到多种因素的影响, 这些因素可能也存在一定的耦合关系。HCO₃⁻是DIC的重要组成部分^[39], 约占DIC的一半。水生生物光合作用对DIC的有效利用及其形成有机质的埋藏, 使得由碳酸盐风化形成大气CO₂汇^[33]。这使DIC成为影响碳酸盐岩风化估算的重要因素。

从图7中可以看出HCO₃⁻与DIC在0.01水平上具有显著的正相关性, R²可达0.98。降水是影响径流主要的自然因素, 本文收集的数据可以看出降水与径流相关性显著, R²=

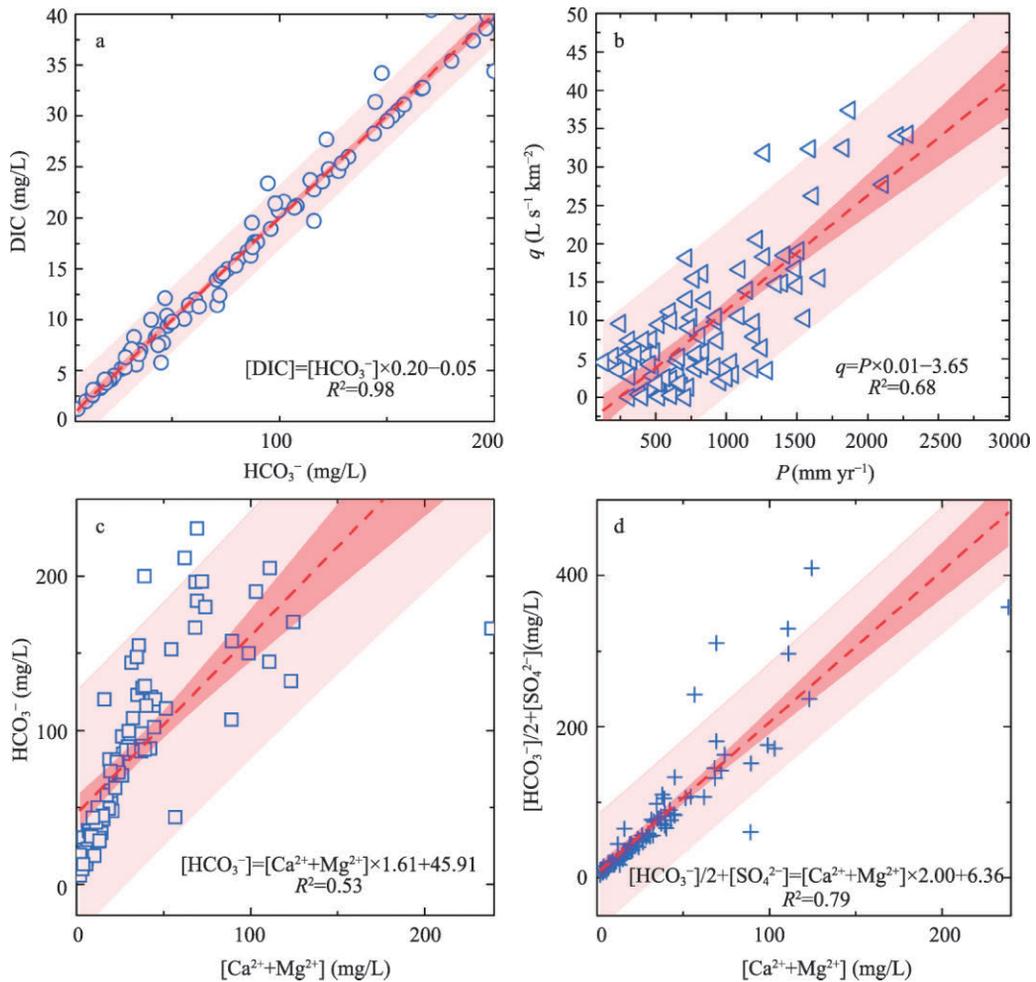


图7 降水(P)、径流(q)、主要离子浓度(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 及 SO_4^{2-})及溶解无机碳(DIC)的关系
Fig. 7 Relationships of precipitation, runoff, main ion concentration and dissolved inorganic carbon

0.68。河水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 主要来自碳酸盐岩(石灰岩和白云岩),由 $[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]$ 与 HCO_3^- 的相关性在0.01水平上显著相关($R^2=0.53$),理论上 $[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]$ 与 HCO_3^- 之间的呈 $y=2x$ 的线性关系(详见公式(2)),但是从图7c看出拟合关系并不理想,原因可能是流域中存在硫酸盐的影响,如果将 $[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]$ 与 $[\text{HCO}_3^-]/2+[\text{SO}_4^{2-}]$ 进行分析,可以发现拟合的直线条接近 $y=2x$ 的线性关系,相关学者的研究结果为 $y=x$ ^[23],这可能是由于监测数据精度的差异,但是整体可以看出相关性显著提高,同时说明流域中的 Ca^{2+} 可能有部分来自硫酸盐,这也证明了进行流域碳酸盐岩风化碳汇估算时需要考虑硫酸盐的影响。除此之外,流域碳酸盐岩化学风化还可能存在其他影响机制,如其他外源酸(硝酸)影响,土地利用变化及植被生态修复等机制。由于流域监测数据的缺乏,本文没有进一步讨论这些影响机制,在未来相关研究中可作深入探讨。

4.3 研究不确定性分析

本文首次估算了全球主要河流流域碳酸盐岩的风化碳汇,但水化学径流法由于没有考虑到外源酸(如硫酸和硝酸)的作用,仅将岩溶区作为独立的系统进行考虑,存在一定方法上的缺陷^[40-42]。为了提高该方法的可靠性,相关学者将0.65系数作为排除外源酸等

因子的干扰作用,从而校正非大气/土壤 CO_2 溶蚀效应^[43]。由于研究流域面积均在10万 km^2 以上,流域面积相对较大,因此可以将流域看作封闭且全排型的流域。基于上述分析可知,水化学径流法用于排除外源酸的误差为35%。另外,岩溶溶蚀作用大部分以离子的形式输送到海洋,本文选取河流河口的监测数据可以估算不同流域向海洋输送的离子浓度,从而反映出不同流域的碳汇潜力,可以将监测数据的相对误差确定为5%。假设这两种误差是相互独立的,基于误差分析方法(公式(5)),本研究估算结果的总体不确定性可能为35.35%。

此外,本研究与以往学者的研究略有不同,主要体现在运用水化学径流分析法时,其中面积因子使用流域面积替代流域中喀斯特面积进行估算。首先由于收集的监测数据主要在大型河流流域出口位置,径流模数等数据是流域出口处监测结果,因此监测数据为流域整体的多年平均状况,其次由于喀斯特地区具有二元三维结构,是石漠化发育严重的区域,石漠化强度等级差异性明显^[44-45],由此喀斯特面积的精确监测也存在较大的难度,尤其是覆盖型和埋藏型喀斯特,本文认为用流域面积来进行估算更为合理。综上,本研究估算全球主要河流流域碳酸盐岩 CO_2 吸收速率整体控制在 $0.43\pm 0.15 \text{ Pg CO}_2 \text{ yr}^{-1}$,吸收通量控制在 $7.93\pm 2.8 \text{ t km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 。

5 结论与展望

本文基于收集全球10万 km^2 以上大型河流流域的站点监测数据,采用水化学径流法评估了碳酸盐岩风化吸收 CO_2 通量($7.93\pm 2.8 \text{ t km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$)及吸收速率($0.43\pm 0.15 \text{ Pg CO}_2 \text{ yr}^{-1}$),并揭示了碳酸盐岩风化沿经向和纬向、不同气候带及不同喀斯特面积比例等碳汇分布规律,主要体现在:①全球主要河流流域碳酸盐岩对 CO_2 吸收通量和吸收速率在不同气候带下差异十分显著,其中热带和暖温带明显高于全球 CO_2 吸收速率的平均值,年 CO_2 吸收速率占全球主要河流流域年吸收速率的62.95%;由于冷温带的大型河流流域分布广泛,其 CO_2 吸收速率占全球的33.05%,仅次于热带地区。②提出了全球 CO_2 吸收通量的9个关键带,纬度上,在中低纬度分布4个条带,经度上在西半球分布2个关键带,东半球分布3个关键带,这些关键带的交汇区具有较高的 CO_2 吸收通量,主要位于亚洲东部、欧洲西部、北美、加勒比海及亚马逊流域等9个地区。③喀斯特出露流域平均 CO_2 吸收通量的 $8.50 \text{ t km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$,非喀斯特流域的平均 CO_2 吸收通量约为 $2.86 \text{ t km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$,喀斯特出露流域的平均 CO_2 吸收通量约为非喀斯特流域的3倍。

基于流域尺度综合考虑碳酸盐岩风化碳汇产生的多种因素(碳酸盐岩本身的成分、外源酸及气候环境等),进一步完善化学径流法,同时结合河流的水生生物光合作用对于岩石风化碳汇的影响,精细化评估碳酸盐岩风化碳汇并外推至全球可成为未来研究方向。

参考文献(References)

- [1] Peters G P. Beyond carbon budgets. *Nature Geoscience*, 2018, 11(6): 378-380.
- [2] Liu Z, Dreybrodt W. Significance of the carbon sink produced by H_2O -carbonate- CO_2 -aquatic phototroph interaction on land. *Science Bulletin*, 2015, 60(2): 182-191.
- [3] Maher K, Chamberlain C P. Hydrologic regulation of chemical weathering and the geologic carbon cycle. *Science*, 2014, 343(6178): 1502-1504.
- [4] Allen G H, Pavelsky T M. Global extent of rivers and streams. *Science*, 2018, 361(6402): eaat0636.
- [5] Pu Junbing, Jiang Zhongcheng, Yuan Daoxian, et al. Some opinions on rock-weathering-related carbon sinks from the IPCC Fifth Assessment Report. *Advances in Earth Science*, 2015, 30(10): 1081-1090. [蒲俊兵, 蒋忠诚, 袁道先, 等. 岩

- 石风化碳汇研究进展: 基于 IPCC 第五次气候变化评估报告的分析. 地球科学进展, 2015, 30(10): 1081-1090.]
- [6] Qiu Dongsheng, Zhuang Dafang, Hu Yunfeng, et al. Estimation of carbon sink capacity caused by rock weathering in China. *Earth Science*, 2004, 29(2): 177-182. [邱冬生, 庄大方, 胡云锋, 等. 中国岩石风化作用所致的碳汇能力估算. 地球科学, 2004, 29(2): 177-182.]
- [7] Chen Chongying, Liu Zhaihua. The role of biological carbon pump in the carbon sink and water environment improvement in karst surface aquatic ecosystems. *Chinese Science Bulletin*, 2017, 62(30): 3440-3450. [陈崇瑛, 刘再华. 喀斯特地表水生生态系统生物碳泵的碳汇和水环境改善效应. 科学通报, 2017, 62(30): 3440-3450.]
- [8] Cao Jianhua, Jiang Zhongcheng, Yuan Daoxian, et al. The progress in the study of the karst dynamic system and global changes in the past 30 years. *Geology in China*, 2017, 44(5): 874-900. [曹建华, 蒋忠诚, 袁道先, 等. 岩溶动力系统与全球变化研究进展. 中国地质, 2017, 44(5): 874-900.]
- [9] Li Liang, Cao Jianhua, Huang Fen, et al. Relation models of Ca^{2+} , Mg^{2+} and HCO_3^- and analyses of carbon sinks influencing factors in the Chaotian River, Guilin. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2013, 40(4): 106-111. [李亮, 曹建华, 黄芬, 等. 桂林潮田河 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与 HCO_3^- 关系模型及岩溶碳汇影响因素分析. 水文地质工程地质, 2013, 40(4): 106-111.]
- [10] Suchet, P A, Probst J L. Modelling of atmospheric CO_2 consumption by chemical weathering of rocks: Application to the Garonne, Congo and Amazon basins. *Chemical Geology*, 1993, 107(s3/4): 205-210.
- [11] Suchet P A, Probst J L. A global model for present-day atmospheric/soil CO_2 consumption by chemical erosion of continental rocks (GEM- CO_2). *Tellus*, 2010, 47(1/2): 273-280.
- [12] Meybeck M. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *American Journal of Science*, 1987, 287(5): 401-428.
- [13] Gaillardet J, Dupré B, Louvat P, et al. Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, 1999, 159(1): 3-30.
- [14] Liu Z, Zhao J. Contribution of carbonate rock weathering to the atmospheric CO_2 sink. *Environmental Geology*, 2000, 39(9): 1053-1058.
- [15] Martin J B. Carbonate minerals in the global carbon cycle. *Chemical Geology*, 2017, 449: 58-72.
- [16] Li H, Wang S, Bai X, et al. Spatiotemporal distribution and national measurement of the global carbonate carbon sink. *Science of the Total Environment*, 2018, 643: 157. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.06.196.
- [17] Hartmann J, Jansen N, Dürr H H, et al. Global CO_2 -consumption by chemical weathering: What is the contribution of highly active weathering regions? *Global & Planetary Change*, 2009, 69(4): 185-194.
- [18] Hindshaw R S, Tipper E T, Reynolds B C, et al. Hydrological control of stream water chemistry in a glacial catchment (Damma Glacier, Switzerland). *Chemical Geology*, 2011, 285(1): 215-230.
- [19] Jiang L, Yao Z, Wang R, et al. Hydrochemistry of the middle and upper reaches of the Yarlung Tsangpo River system: weathering processes and CO_2 consumption. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 74(3): 2369-2379.
- [20] Liu B, Liu C Q, Zhang G, et al. Chemical weathering under mid- to cool temperate and monsoon-controlled climate: A study on water geochemistry of the Songhuajiang River system, Northeast China. *Applied Geochemistry*, 2013, 31(11): 265-278.
- [21] Sun X, Mörth C M, Humborg C, et al. Temporal and spatial variations of rock weathering and CO_2 consumption in the Baltic Sea catchment. *Chemical Geology*, 2017, 466. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2017.04.028.
- [22] Wu Weihua, Zheng Hongbo, Yang Jiedong, et al. Chemical weathering of large river catchments in China and the global carbon cycle. *Quaternary Sciences*, 2011, 31(3): 397-407. [吴卫华, 郑洪波, 杨杰东, 等. 中国河流域化学风化和全球碳循环. 第四纪研究, 2011, 31(3): 397-407.]
- [23] Yan J, Li J, Ye Q, et al. Concentrations and exports of solutes from surface runoff in Houzhai Karst Basin, southwest China. *Chemical Geology*, 2012, 304/305(3): 1-9.
- [24] Song Xianwei, Gao Yang, Wen Xuefa, et al. Rock-weathering-related carbon sinks and associated ecosystem service functions in the karst critical zone in China. *Acta Geographica Sinica*, 2016, 71(11): 1926-1938. [宋贤威, 高扬, 温学发, 等. 中国喀斯特关键带岩石风化碳汇评估及其生态服务功能. 地理学报, 2016, 71(11): 1926-1938.]
- [25] Wang G, Dai M, Shen P, et al. Quantifying uncertainty sources in the gridded data of sea surface CO_2 partial pressure. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2014, 119: 1-9.
- [26] Liu Z, Dreybrodt W, Wang H. A new direction in effective accounting for the atmospheric CO_2 budget: Considering the combined action of carbonate dissolution, the global water cycle and photosynthetic uptake of DIC by aquatic organisms. *Earth Science Reviews*, 2010, 99(3): 162-172.

- [27] Yuan Daoxian. Modern karstology and global change study. *Earth Science Frontiers*, 1997(1): 17-25. [袁道先. 现代岩溶学和全球变化研究. *地学前缘*, 1997(1): 17-25.]
- [28] Gaillardet J, Calmels D, Romero-Mujalli G, et al. Global climate control on carbonate weathering intensity. *Chemical Geology*, 2018. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2018.05.009.
- [29] Hartmann Jens. Bicarbonate- fluxes and CO₂- consumption by chemical weathering on the Japanese Archipelago: Application of a multi-lithological model framework. *Chemical Geology*, 2009, 265(3): 237-271.
- [30] Flintrop C, Hohlmann B, Jasper T, et al. Anatomy of pollution: Rivers of North Rhine-Westphalia, Germany. *American Journal of Science*, 1996, 296(1): 58-98.
- [31] Roy S, Gaillardet J, Allègre C J. Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Seine River, France: Anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(9): 1277-1292.
- [32] Detwiler R P, Hall C A S. Tropical forests and the global carbon cycle. *Science*, 1988, 239(4835): 42-47.
- [33] Liu Z, Macpherson G L, Groves C, et al. Large and active CO₂ uptake by coupled carbonate weathering. *Earth-Science Reviews*, 2018, 182: 42-49. DOI: 10.1016/j.earscirev.2018.05.007.
- [34] Peel M C, Finlayson B L, McMahon T A. Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification. *Hydrology & Earth System Sciences*, 2007, 11(3): 259-263.
- [35] Sun Hailong, Liu Zaihua, Yang Rui, et al. Spatial and seasonal variations of hydrochemistry of the Peral River and Implications for estimating the rock weathering-related carbon sink. *Earth and Environment*, 2017, 45(1): 57-65. [孙海龙, 刘再华, 杨睿, 等. 珠江流域水化学组成的时空变化特征及对岩石风化碳汇估算的意义. *地球与环境*, 2017, 45(1): 57-65.]
- [36] Beaulieu E, Goddérís Y, Donnadiou Y, et al. High sensitivity of the continental-weathering carbon dioxide sink to future climate change. *Nature Climate Change*, 2012, 2(5): 346-349.
- [37] Gombert P. Role of karstic dissolution in global carbon cycle. *Global & Planetary Change*, 2002, 33(1): 177-184.
- [38] Zhang L L, Zhao Z Q, Zhang W, et al. Characteristics of water chemistry and its indication of chemical weathering in Jinshajiang, Lancangjiang and Nujiang drainage basins. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75(6): 506. DOI: 10.1007/s12665-015-5115-y.
- [39] Li Tiantian, Ji Hongbing, Jiang Yongbin, et al. Hydro-geochemistry and the sources of DIC in the upriver tributaries of the Ganjiang River. *Acta Geographica Sinica*, 2007, 62(7): 764-775. [李甜甜, 季宏兵, 江用彬, 等. 赣江上游河流水化学的影响因素及 DIC 来源. *地理学报*, 2007, 62(7): 764-775.]
- [40] Zeng Qingrui, Liu Zaihua. Is basalt weathering a major mechanism for atmospheric CO₂ consumption? *Chinese Science Bulletin*, 2017, 62(10): 1041-1049. [曾庆睿, 刘再华. 玄武岩风化是重要的碳汇机制吗? *科学通报*, 2017, 62(10): 1041-1049.]
- [41] Hurwitz S, Evans W C, Lowenstern J B. River solute fluxes reflecting active hydrothermal chemical weathering of the Yellowstone Plateau Volcanic Field, USA. *Chemical Geology*, 2010, 276(3): 331-343.
- [42] Gaillardet J, Galy A. Atmospheric science: Himalaya-carbon sink or source? *Science*, 2008, 320(5884): 1727-1728.
- [43] Zhang Zhigan. Discussion on article "Calculation of atmospheric CO₂ sink formed in karst processes of karst-divided regions in China". *Carsologica Sinica*, 2012, 31(3): 339-344. [张之淦. 对《中国岩溶作用产生的大气 CO₂碳汇的分区计算》一文的商榷. *中国岩溶*, 2012, 31(3): 339-344.]
- [44] Wang Shijie, Liu Zaihua, Ni Jian, et al. A review of research progress and future prospective of carbon cycle in karst area of south China. *Earth and Environment*, 2017, 45(1): 2-9. [王世杰, 刘再华, 倪健, 等. 中国南方喀斯特地区碳循环研究进展. *地球与环境*, 2017, 45(1): 2-9.]
- [45] Bai Xiaoyong, Wang Shijie, Chen Qiwei, et al. Spatio-temporal evolution process and its evaluation method of karst rocky desertification in Guizhou Province. *Acta Geographica Sinica*, 2009, 64(5): 609-618. [白晓永, 王世杰, 陈起伟, 等. 贵州土地石漠化类型时空演变过程及其评价. *地理学报*, 2009, 64(5): 609-618.]
- [46] Liu Z, Dreybrodt W, Liu H. Atmospheric CO₂ sink: Silicate weathering or carbonate weathering? *Quaternary Sciences*, 2011, 26(3): S292-S294.

Estimation of carbonate rock weathering-related carbon sink in global major river basins

LI Chaojun^{1,2}, WANG Shijie^{2,3}, BAI Xiaoyong^{2,3}, TAN Qiu¹, LI Huiwen²,
LI Qin², DENG Yuanhong², YANG Yujie^{1,2}, TIAN Shiqi^{1,2}, HU Zeyin²

(1. School of Geography and Environmental Sciences, Guizhou Normal University, Guiyang 550025, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550081,

China; 3. Puding Karst Ecosystem Observation and Research Station, CAS, Puding 562100, Guizhou, China)

Abstract: Atmospheric CO₂ uptake by carbonate rock weathering is continuously transported from the land to the ocean by rivers in the form of HCO₃⁻, and it has become an important carbon sink of terrestrial ecosystems. In the existing research, the estimation and distribution of carbonate weathering-related carbon sink in global major river basins are still unclear. In this study, we collect hydrochemical and discharge data of multiyear average (runoff modulus, main ion concentration, and dissolved inorganic carbon) in large river basins over 100, 000 km². By using hydrochem-discharge method, we estimate that the CO₂ uptake rates (F_v) of carbonate weathering in global major river basins is 0.43 ± 0.15 Pg CO₂ yr⁻¹ and the average CO₂ uptake flux (F) is 7.93 ± 2.8 t km⁻² yr⁻¹. The CO₂ uptake F and uptake F_v are substantially different under various climatic zones. The annual uptake F_v of tropical and warm regions accounts for 62.95% of the total annual F_v . The cold temperate zone is widely distributed, and its CO₂ uptake F_v accounts for 33.05%, which is second only to the tropics. We also propose the nine critical zones of global CO₂ uptake F (four in the middle and low latitudes, two in the western hemisphere and three in the eastern hemisphere). The CO₂ uptake F in the intersection of the critical zones is high. The average CO₂ uptake F in the karst-outcropped basins is 8.50 t km⁻² yr⁻¹, which is approximately three times that in the non-karst basins. Carbonate weathering carbon sinks in global karst-outcropped basins play an important role in the study of global carbon cycle, water cycle, and carbon budget balance estimation. On the basis of river basin scales, various factors (e.g., carbonate composition, exogenous acid, and climatic environment) for carbonate weathering carbon sinks should be considered. The hydrochem-discharge method should be further improved in future research. Moreover, the effects of the photosynthesis of river aquatic organisms on rock weathering carbon sinks should be considered, and carbonate rock weathering carbon sinks should be refined and extrapolated to the world.

Keywords: carbonate rock; assessment of carbon sink; global major river basins; hydrochem-discharge method