

玄武岩风化是重要的碳汇机制吗?

曾庆睿^{1,2}, 刘再华^{1*}

1. 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;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

* 联系人, E-mail: liuzaihua@vip.gyig.ac.cn

2016-11-13 收稿, 2016-12-18 修回, 2016-12-19 接受, 2017-03-13 网络版发表

国家自然科学基金重点项目(41430753)和国家重大科学研究计划(2013CB956700)资助

摘要 在全球碳循环的研究中, 硅酸盐化学风化被认为是大气CO₂的一个重要汇. 自1996年Gislason开展对冰岛玄武岩(硅酸盐岩的一种)风化碳汇的研究以来, 玄武岩风化引起的“大气”CO₂高消耗更成为研究热点. 在对相关文献进行全面系统梳理的基础上, 发现玄武岩流域的所谓“大气”CO₂高消耗(碳汇)可能与下述原因有关: (1) 碳通量较高的玄武岩研究区多位于热带或洋岛-岛弧地区, 该区雨量充沛, 河流径流量大, 进而造成碳通量较大; (2) 硅酸盐岩流域高的溶解无机碳(DIC)浓度并非来自硅酸盐矿物的风化, 而是来自广泛分布在硅酸盐岩中的痕量碳酸盐矿物的快速风化, 而这应该归为碳酸盐风化对岩石风化碳通量的贡献; (3) 外源酸溶解痕量碳酸盐矿物, 贡献HCO₃⁻, 但并未构成大气碳汇; (4) 玄武岩流域中参与岩石风化的CO₂并非全部来自大气和土壤, 其中一部分可能来自深源CO₂, 而深源CO₂参与形成的DIC不仅不能归为大气碳汇, 反而是碳源. 由此可见玄武岩风化是否是一个重要的碳汇机制值得进一步研究厘定.

关键词 碳汇, 玄武岩风化, 径流, 碳酸盐风化, 深部 CO₂

在全球变化的研究中, 全球碳循环是科学家关注的热点内容. 大气CO₂浓度由工业革命前的295 ppm(1 ppm=1 μL/L, 下同)增长到2016年的近400 ppm (<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>). 以往关于陆地碳汇的研究主要集中在土壤、植被碳库, 而岩石圈作为陆地最大碳库, 应该在全球碳循环的研究中得到更多的关注和重视. 早在1845年, 法国采矿工程师Joseph Ebelmen预想大气CO₂与岩石矿物相互反应生成溶解盐可能形成一个重要的碳汇^[1]. 传统观点认为, 碳酸盐岩化学风化(CaCO₃+CO₂+H₂O⇌2HCO₃⁻+Ca²⁺)不能形成长时间尺度碳汇, 因为在化学风化过程中消耗的CO₂又会通过海洋中方解石沉积等过程重返大气, 而硅酸盐风化(CaSiO₃+CO₂→CaCO₃+SiO₂)过程则被认为可以形成长时间尺度碳

汇^[2~4]. 相比于其他硅酸盐矿物, 玄武质矿物更易受侵蚀, 溶蚀速率更快^[5~8], 因而在硅酸盐风化研究中对玄武岩风化贡献的研究尤为丰富. 在本文中我们参考Meybeck^[6]的研究结果, 即全球陆地岩石风化碳汇平均强度为1.93 t C km⁻² a⁻¹, 定义高于这个平均值即为岩石风化碳汇强度较高. Gaillardet等人^[9]通过汇编全球62条主要河流的水化学数据, 运用反演模型及物质平衡方程计算不同岩性及大气对于河流溶解物质的贡献, 并将结果外推到全球尺度, 估算出全球硅酸盐岩风化消耗CO₂的速率为0.14 Pg C a⁻¹, 其中海洋岛屿及火山岛弧玄武岩风化消耗的CO₂占比超过25%. 然而, Gaillardet等人^[9]在计算不同端元(硅酸盐岩、碳酸盐岩、蒸发岩以及大气)对于河流总溶解固体(TDS)的贡献时所采用的混合端元法并没有考虑到地表水

引用格式: 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: 1041-1049

Zeng Q R, Liu Z H. Is basalt weathering a major mechanism for atmospheric CO₂ consumption (in Chinese)? Chin Sci Bull, 2017, 62: 1041-1049, doi: 10.1360/N972016-01023

体沉水植物对水中 HCO_3^- 离子的利用^[10-12]以及河流中方解石过饱和产生碳酸钙沉积对 $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$, $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 等比值的改变^[13,14]。此外由于岩石化学风化过程是非均一溶蚀过程,岩石中不同元素的释放可能存在差异,水中离子浓度未必可以真实反映原岩信息,这些使得利用混合端元法反演估算硅酸盐岩风化对消耗 CO_2 的贡献需要被重新认识^[11],而玄武岩风化是否能够成为一个重要的汇,也需要重新审视。本文对玄武岩风化碳汇相关文献进行了全面系统的梳理,拟从以下4个方面讨论玄武岩风化是否是一个重要的碳汇机制。

1 较高的径流量导致较大的碳通量

通常,岩石化学风化速率及其引起的大气 CO_2 消耗速率多采用径流量与离子浓度的乘积来表达^[6,9,10],因此径流量的大小可直接影响计算结果的大小。此外,也有研究从机理分析角度证明了径流在岩石化学风化中扮演着重要的角色^[8,9,15-19]。Gislason等人^[18]通过分析冰岛西南部25条干支流的水化学组成来推算玄武岩化学风化速率,并分析径流量、岩石年龄、植被/冰川覆盖等因素对其的影响,指出冰岛西南部玄武岩化学风化速率高于全球平均值,且较高的径流量是导致冰岛较高化学风化速率的原因之一。Louvat和Allègre^[20]通过分析印度洋西南部法属留尼旺岛主要河流的主微量元素组成计算出该研究区机械和化学风化速率。研究发现,该研究区玄武岩化学风化速率与冰岛西南部相似,都处于全球较高水平,而热带海洋气候带来的较高径流量正是造成高风化速率的主要原因之一。Louvat和Allègre^[21]还通过对北大西洋亚速尔群岛与之前留尼旺岛的对比研究,进一步强调了径流在岩石风化过程中的主导作用。Kump等人^[22]通过将实验室模拟与野外天然情况相结合研究,发现随着最终径流的增大,土壤水饱和程度降低导致原生矿物溶解增加、次生矿物沉积减少,这种过程的结果是溶解物化学通量的增加。Stefansson等人^[23]通过分析冰岛西南部河流水化学组成,指出径流是控制溶质通量和总化学剥蚀速率(TCDR)的主导因子,TCDR和溶质通量会随着径流量的增大而增大。Dessert等人^[24]调查了流经印度北部德干玄武岩河流的水化学,并结合前人研究成果,直接指出玄武岩化学风化产生的 CO_2 消耗速率随径流量增加而增大。同样是对印度德干玄武岩的研究,

Das等人^[25]发现西部地区的硅酸盐岩风化速率约为东部地区的4倍,并将其归因于西部地区高降水量、高径流量在控制风化速率中的主导作用。Wu等人^[26]在浣水河的研究中以及Balagizi等人^[27]在东非维龙加火山省的研究也发现了硅酸盐岩风化速率与径流量呈显著正相关关系。

从机理角度分析,我们认为径流成为控制玄武岩化学风化通量的重要因子主要源于三方面原因。第一,由于硅酸盐矿物较慢的溶蚀速率,流经玄武岩地层的河流通常都未饱和,而径流量增大往往与大气降水增多密切相关,大气降水的补给在增大径流量的同时,也进一步降低了水体矿物饱和度,提高了水体对矿物的溶蚀能力。第二,在温度一定的情况下,径流量的增大也增加了水-岩相互作用的表面积,继而增加岩石化学风化通量^[23]。第三,流域水体中溶质存在化学稳定性行为^[19,28],即当流域内径流量出现较大幅度变化时,水中溶质浓度仍能保持相对稳定,并不会出现大幅度波动。岩石化学风化通量是溶质浓度与径流量的乘积,溶质浓度保持相对稳定,径流量增大,岩石化学风化通量也随之增大。

通过整理Gaillardet等人^[9]研究中所选用的全球62条主要河流流域面积和年径流量,计算得出这62条主要河流的平均径流深为 0.37 m a^{-1} ,在本文中定义径流深高于这个平均值即为高径流量。从表1中可以看出,在具有高径流量特征的研究区,玄武岩化学风化产生的 CO_2 消耗通量普遍较高,而这些研究区大多数位于热带或洋岛-岛弧地区,热带地区气候湿热,有利于岩石风化^[29,30],洋岛-岛弧地区通常降水充沛,较大的降水量也导致了较大的径流量,从而提高了化学风化产生的碳通量。而这种由于气候特征导致的玄武岩风化并非由玄武岩本身属性导致。

2 玄武岩河流较高溶解无机碳浓度的形成与流域中微量碳酸盐矿物的快速风化有关

岩石化学风化消耗 CO_2 的本质是矿物与 CO_2 溶于水后形成的 H_2CO_3 间的化学反应。方解石等碳酸盐矿物不仅大量赋存在碳酸盐岩中,也与页岩、片麻岩、片岩、热液交换花岗岩、原始花岗岩等密切相关。因此硅酸盐岩流域岩石风化消耗 CO_2 并不一定是硅酸盐矿物的贡献,很有可能是广泛分布在硅酸盐岩中的如方解石等微量碳酸盐矿物快速溶解造成的^[11]。本

文设定大气CO₂分压为400 ppm, 温度为25℃, 计算了当方解石溶解达到平衡时, HCO₃⁻的浓度为1.04 mmol L⁻¹, 定义高于这个平衡浓度即为高溶解无机碳(DIC)浓度. 由此可见, 微量碳酸盐矿物风化可以造成DIC浓度值较高(表1). 以往的科学研究多利用水中Sr浓度及⁸⁷Sr/⁸⁶Sr的比值来区分水中溶解物质来源于硅酸盐还是碳酸盐. 通常碳酸盐岩流域水体中Sr浓度高, 而⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值低; 硅酸盐岩流域水体中Sr浓度低, 而⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值高. Blum等人^[33]通过研究巴基斯坦北部高喜马拉雅结晶岩系(HHCS)的Raikhot流域内地表水、基岩和河流泥沙中主要元素及Sr同位素地球化学特征, 发现水中82%的HCO₃⁻通量是来自于分布在以长英质片麻岩和花岗岩为主导的硅酸盐岩中仅约1%的碳酸盐矿物的风化, 因此以往利用Sr通量特征及⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值指示喜马拉雅地区风化物质来源并计算其硅酸盐岩风化速率, 往往高估了硅酸盐岩风化引起的CO₂消耗速率. Jacobson等人^[34]在该地区的研究也发现, 该处以硅酸盐岩为主的地层中, 仅占约1.4%的碳酸盐矿物在5.5万年的风化中减少到了约0.02%, 但却贡献了高达98%的Ca和90%的Sr. Harris等人^[35]对发源于高喜马拉雅山结晶岩系的恒河支流胡特可西河(Bhote Kosi)的研究也发现, 即便流域中硅酸盐岩占据主导地位, 但微量碳酸盐矿物在高喜马拉雅贡献了>75%的溶解态Ca和Mg元素, 而在小喜马拉雅的贡献则更是超过了92%. Blum等人^[33]的研究中还指出喜马拉雅地区热液浸染方解石在变质过程中与具有较高⁸⁷Sr/⁸⁶Sr特征的硅酸盐岩达到再平衡, 而硅酸盐岩地层中微量变质方解石的溶解造成了喜马拉雅山脉河流具有高Sr通量和高⁸⁷Sr/⁸⁶Sr的特点, 这也与Palmer和Edmond^[36], Galy等人^[37], White等人^[38], Jacobson和Blum^[39], English等人^[40], Oliver等人^[41]以及Bickle等人^[42]的研究发现一致. 新西兰南阿尔卑斯山也存在相似的情况, 山体抬升加剧了机械侵蚀, 这使得硅酸盐岩体中的碳酸盐矿物得以暴露, 加之碳酸盐的快速溶解动力学特征, 造成了碳酸盐化学风化速率占总岩石化学风化速率的比例升高^[43]. Dessert等人^[24]在对印度德干玄武岩风化碳汇的研究中, 分析了河水中的Sr浓度及Sr同位素组成, 从数据中可以看出, Machak, Panjkra, Aner等采样点处的样品具有较高的Sr浓度和较低的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值, 这反映了碳酸盐风化的特征, 这也是为什么这三处样品的HCO₃⁻浓度较高(分别为5.49, 4.20和3.69

mmol L⁻¹)的原因. 此外, Gupta等人^[31]对流经印度德干玄武岩的讷尔默达河(Narmada River)水化学组成分析发现占比较少的岩性反而对于玄武岩流域风化特征具有重要影响, 其中碳酸盐岩的风化速率占总风化速率的28%~45%, 而占比超过70%的德干玄武岩风化速率仅占总风化速率的38%~58%. Jacobson等人^[44]采用Ca同位素技术对流经冰岛玄武岩的河流中风化物质来源进行了判别, 研究指出以往研究是基于所有的Ca²⁺和HCO₃⁻离子都来源于例如斜长石、斜辉石等钙质硅酸盐矿物溶解的假设. 然而冰岛80%~85%的基岩都是玄武岩, 其中广泛分布着热液成因方解石, 由于方解石快速的溶解速率以及较高的溶解度, 即便微量方解石也可以影响河流水化学组成. 研究发现, Ca同位素示踪数据表明冰岛河流中高达85%的Ca来源于热液成因方解石的风化, 而非钙质硅酸盐矿物的溶解. Goldsmith等人^[32]在对小安迪列斯多米尼加岛玄武岩/安山岩化学风化碳汇的研究中, 分析认为多米尼加河流中较低的Ca/Mg比与玄武岩地层更匹配, 但也没有直接证据可以排除河流中的Ca²⁺来自于浸染方解石. 该研究(表1)中HCO₃⁻的浓度最高可以达到2.65 mmol L⁻¹, 而这显然高于纯玄武岩化学风化所能形成的HCO₃⁻浓度, 因此我们认为多米尼加河流中较高的HCO₃⁻浓度可能来自于浸染方解石的化学风化.

由此看来, 以往基于Ca/Sr和⁸⁷Sr/⁸⁶Sr两端元混合方程的计算大大高估了硅酸盐岩风化引起的CO₂消耗. 考虑到浊沸石相的存在, 地热流体循环, 以及方解石沉积是伴随玄武岩喷发普遍存在的特征^[32], 以往对于玄武岩风化碳汇的研究可能忽略了玄武岩地层中微量碳酸盐矿物风化消耗CO₂的重要贡献, 由此玄武岩风化碳汇通量也被高估, 那么玄武岩风化在调控气候中的作用也应被重新评价.

对于岩石风化碳汇的研究, 准确分辨风化物质来源十分重要. 单纯地采用端元法可能导致硅酸盐岩风化贡献被高估等问题, 因此应当选用水化学组成、C-Sr-Ca同位素特征建立完善的指标体系, 精确厘定不同端元对岩石风化引起的CO₂消耗速率的贡献.

3 外源酸溶解玄武岩中微量碳酸盐形成DIC, 不构成大气碳汇

河流中的DIC除来自于碳酸对岩石的溶解, 也可能来自于如硫酸等外源酸对碳酸盐的溶解, 而这种

表1 重要硅酸盐岩流域化学风化速率及“大气”CO₂消耗速率^{a)}

Table 1 Chemical weathering rates and “atmospheric” CO₂ consumption rates of some key watersheds draining silicate rocks

高碳通量影响因素类型	研究地点	岩性	气温 T (°C)	年均降水量 P (mm a ⁻¹)	径流深 R (m a ⁻¹)	DIC (mmol L ⁻¹)	CO ₂ 消耗速率 (t C km ⁻² a ⁻¹)	数据来源
高径流量	冰岛西南部	玄武岩	4.9	400~4000	1.98*	0.57	12.98	[18]
	留尼旺火山岛弧	玄武岩	8.0~14.0/ 20.0~26.0	7000	0.64~ 7.06*	0.25~3.56	15.6~52.8	[20]
	亚速尔群岛	火山岩	14.0~18.0	740~2400	0.54~ 0.92*	0.20~4.12	3.12~10.44	[21]
	印度德干高原	玄武岩	10.0~14.0/ 31.0~37.0	700~2500	0.48~ 1.69*	0.17~4.16	4.32	[25]
	刚果(金)维龙加火山省	玄武岩	19.2	1400~1500	0.83~ 3.33*	0.9~11.3	4.8~444	[27]
	印度西南 Nethravati河	角闪片麻岩/麻粒岩	30.0	3600~4200	3.30*	0.17~0.54	3.48	[29]
微量碳酸盐矿物风化形成高DIC浓度	菲律宾吕宋岛	火山岩/蛇绿岩	27.3±0.8	2446~3344	2.11~2.54*	0.01~10.8	42.96~71.88	[30]
	印度德干高原	玄武岩	25.0	1150	—	1.15~ 5.49**	6.96~30.48	[24]
	印度德干高原	玄武岩	8.0~42.0	600~1800	0.30~0.85	0.65~ 5.62**	2.04~9.24	[31]
	小安迪列斯多米尼加岛	玄武岩/安山岩	24.8~27.8	1000~10000+	—	0.10~ 2.65**	13.2~16.8	[32]
外源酸溶解微量碳酸盐矿物产生高DIC浓度	印度德干高原	玄武岩	10~14/31~37	700~2500	0.48~1.69	0.17~ 4.16**	4.32	[25]
深部CO ₂ 参与岩石风化形成高DIC浓度	留尼旺火山岛弧	玄武岩	8.0~14.0/ 20.0~26.0	7000	0.64~7.06	0.25~ 3.56**	15.6~52.8	[20]
	亚速尔群岛	火山岩	14.0~18.0	740~2400	0.54~0.92	0.20~ 4.12**	3.12~10.44	[21]
	刚果(金)维龙加火山省	玄武岩	19.2	1400~1500	0.83~3.33	0.9~ 11.3**	4.8~444	[27]
	菲律宾吕宋岛	火山岩/蛇绿岩	27.3±0.8	2446~3344	2.11~2.54	0.01~ 10.8**	42.96~71.88	[30]

a) *, 字体加粗表示强调该研究区径流深远高于文中计算全球62条主要河流平均径流深; **, 字体加粗表示强调该研究区DIC浓度远高于文中计算大气CO₂分压为400 ppm, 温度为25 °C时方解石达到溶解平衡时的DIC浓度

溶解过程并没有消耗CO₂, 因此并不能构成大气碳汇. Spence和Telmer^[45]在加拿大科迪勒拉山脉开展了岩石风化研究, 通过分析河水中主要离子浓度、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 和 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 特征, 发现风化产生阳离子通量的25%来源于硫酸对碳酸盐岩和硅酸盐岩的溶解, 而硫酸溶解碳酸盐岩贡献的DIC通量甚至可以达到碳酸溶解钙镁硅酸盐贡献DIC通量的近1/2. Ali和Atekwana^[46]在研究中也通过分析同位素特征和水化学组成, 指出在自然和人类活动环境中, 金属硫化物会氧化生成硫酸, 继而与碳酸盐岩发生中和反应. Rad等人^[47]对小安迪列斯群岛的研究发现大部分采样的泉点都具有相对较高的SO₄²⁻浓度、较低的pH以及较高的TDS, 而且富集例如Li, B等微量元素, 这些特征表明泉水中可能含有硫酸, 而如果这部分硫酸与岩石中微量的碳酸盐矿物反应, 将有助于增加DIC浓度. 除硫化物氧化产生硫酸外, 人类活动也会向河

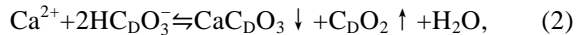
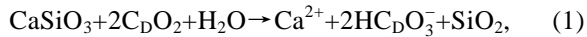
流中输入外源酸, 例如Das等人^[25]对德干玄武岩风化碳汇的研究中发现C同位素, 结果表明河流中DIC来自硅酸盐和碳酸盐两个端元, 而更富集¹³C(碳酸盐风化端元)的样品同时具有方解石过饱和或者高Cl⁻、高SO₄²⁻特征. 这表明了人类活动向河流中排放的外源酸加剧了微量碳酸盐的溶解, 从而贡献了高DIC通量. 对于玄武岩流域而言, HCO₃⁻浓度较碳酸盐岩流域低很多, 因此在玄武岩流域中, 如果存在由于外源酸中和微量碳酸盐产生的HCO₃⁻, 那么外源酸的影响则会显著夸大玄武岩风化“碳汇”效应. 也就是说, 在计算玄武岩化学风化碳汇通量时扣除其中由于外源酸溶解碳酸盐矿物产生的HCO₃⁻通量是十分重要的.

当然, 并非所有岩石风化碳汇研究都选取HCO₃⁻浓度来计算碳汇通量, 也存在一些研究^[25,43,48,49]选用阳离子通量来计算碳汇通量. 这些研究在计算岩石风化消耗大气CO₂通量时同样需要考虑扣除外源酸

的影响,因为外源酸溶解硅酸盐矿物或碳酸盐矿物会增加水中阳离子的输入^[45],从而使得利用阳离子通量计算岩石风化碳汇通量值偏高。

4 深部CO₂参与岩石风化形成DIC不构成大气碳汇,而可能成为碳源

玄武岩为岩浆喷出地表冷却后凝固形成,岩浆的上移和喷发需要通道,而构造活动(如断裂)则为其提供了运移通道,同时这些构造的发育也成为深部气体运移至地表的重要通道。因此参与玄武岩风化过程的CO₂不一定全部来自于大气和土壤,也有可能来自地球深部。而如果参与风化过程的CO₂来自地球深部,则往往可以造成河流DIC浓度值较高(表1),但在这种情况下玄武岩风化不仅没有构成一个重要的碳汇机制,反而可能成为一个庞大的碳源^[50]。因为风化产物中的HCO₃⁻在方解石沉积的过程中,向大气释放CO₂,而其中的C,则是来源于深部,其化学方程式如下:



其中,C_D代表来自深部的C。

Robert和Blair^[51]分析了位于夏威夷基拉韦厄火山山顶1262 m钻孔中,参与到玄武岩化学风化过程的地热水的水化学组成以及氢氧同位素特征。他们发现受1974年底火山喷发、岩浆脱气活动的影响,水中二氧化碳分压(pCO₂)急剧上升。这说明以地热水为载体,深部CO₂参与到玄武岩风化过程中。Louvat和Allègre^[20]的研究指出热泉在留尼旺岛玄武岩风化中扮演了重要角色,他们在留尼旺岛上绝大多数活跃地区,都发现了深部CO₂对河流水化学的贡献,并且大大增强了玄武岩的化学风化,而这种CO₂的输入不能够算作大气CO₂消耗。此外在山间水流湍急处,水中CO₂会与大气产生强烈交换,也就是说深部CO₂会在此过程中释放到大气。Louvat和Allègre^[21]对圣米格尔岛的研究也发现,在活火山地区,并不是所有被消耗的CO₂都来自于大气,参与玄武岩风化过程的CO₂通量也许直接来自于岩浆上升脱气。岩浆脱气则造成河水酸化,从而加剧了玄武岩的风化。他们还将研究结果与对留尼旺岛的研究进行对比,发现留尼旺岛火山活动更活跃,玄武岩化学风化速率也更高。Kimberley和Abu-Jaber^[52]通过对约旦东北部玄武岩高原上碳酸盐岩脉主微量元素、同位素等分析,证实了

深部岩浆CO₂上升脱气,极大程度地加剧了岩石风化,同时也产生了大量的方解石条带、蒙脱石以及针铁矿。这些风化产物有助于上层滞水水位的保持,从而进一步增大了风化速率。Hurwitz等人^[53]分析了位于黄石火山高原的黄石河水系水化学组成,并由此计算了硅酸岩风化消耗CO₂速率。他们发现大量的岩浆脱气以及地热水与岩石相互作用提供了至少82%的TDS通量、83%的阳离子通量以及72%的HCO₃⁻通量。此外,他们还发现部分低温化学风化速率来自于深部CO₂上升参与的低温水解反应,而这部分CO₂并非来自大气,因此也并不能称作“大气碳汇”。Schopka等人^[30]发现菲律宾吕宋岛蛇纹石和火山岩风化消耗CO₂的速率可高达42.96~71.88 t C km⁻² a⁻¹,这一数值是全球目前玄武岩风化消耗CO₂平均速率的6~10倍,是热带玄武岩风化消耗CO₂最高速率的2~3倍。除该地区地处热带有利于岩石化学风化外,该区构造十分发育,火山活动活跃,因此认为该区如此高的CO₂消耗速率极有可能与深部CO₂参与岩石风化过程有关。当然,这一推测需要进一步的观测以及更完善的指标体系分析来验证。Balagizi等人^[27]对东非维龙加火山省的研究发现,该处玄武岩风化速率最高可达2780 t C km⁻² a⁻¹,而由此产生的“大气”CO₂消耗速率最高达444 t C km⁻² a⁻¹,这两个速率均远高于之前文献中关于玄武岩地层的报道,而DIC的δ¹³C特征表明有来自岩浆的CO₂输入含水层/土壤,因而导致玄武岩风化速率增加。

由此可见,深部CO₂参与玄武岩风化过程可能是导致玄武岩风化速率以及由此引发的“大气”CO₂消耗速率被高估的重要原因。如果扣除掉深部CO₂对玄武岩风化的影响,那么玄武岩风化在消耗大气CO₂中的贡献是否还显著以及其是否还能成为一个重要的碳汇机制,则需要进一步的研究厘定。

5 碳酸盐风化在岩石风化碳汇研究中的重要意义

以往的研究多认为碳酸盐风化无法形成地质长时间尺度(百万年以上)的长期碳汇^[3,4,54],从而导致其在当代消耗大气CO₂、调节气候变化中的重要意义被忽视。然而从岩石风化碳汇研究的现实意义及其最新研究进展来看,我们必须重新认识这一问题^[11]。研究岩石风化碳汇的现实意义在于揭示岩石风化碳汇的现代过程及其控制机理^[13],进而达到通过人为

增汇、调控气候的目的,由此看来关注人类短时间尺度(千年以下)的岩石风化碳汇则更具现实意义.研究发现^[19,55-58],土地利用模式的改变可以调控水循环强度以及水中 HCO_3^- 的产生,进而影响岩石风化碳汇强度.人类通过改变土地利用方式,增加水中 HCO_3^- 的产生,从而控制大气 CO_2 浓度的过快增长,调控区域碳循环过程.对于地质长时间尺度而言,由于地表水体水生碳泵效应(biological carbon pump effects, BCP effects)的发现^[10-12,59],碳酸盐风化形成长期碳汇成为现实:地表水体沉水植物光合利用水中DIC,并将其转化成有机碳(OC)埋藏在河流、水库、湖泊和海洋中,因此对于碳酸盐风化碳汇通量(carbon sink flux, CSF)的计算公式应该如下:

$$\text{CSF} = F_{\text{DIC}} + F_{\text{TOC}} + F_{\text{SOC}} = Q \times (0.5 \times [\text{DIC}] + [\text{TOC}]) + F_{\text{SOC}}, \quad (3)$$

其中, F_{DIC} 为溶解无机碳通量, F_{TOC} 为总内源有机碳通量, F_{SOC} 为埋藏内源有机碳通量, Q 为流域出口径流总量, $[\text{DIC}]$ 是溶解无机碳浓度, $[\text{TOC}]$ 是总内源有机碳浓度, 0.5是因为碳酸盐风化碳汇中只有一半的碳来自于大气,另一半来自于碳酸盐本身.而此处的埋藏内源有机碳通量 F_{SOC} 就是地质时间尺度的长期碳汇.

刘再华^[13]根据上述公式计算得出陆地碳酸盐风化形成的大气 CO_2 净汇是 0.48 Pg C a^{-1} ,远高于Gaillardet等人^[9] 0.14 Pg C a^{-1} 的估算结果. Mulholland和Elwood^[60], Dean和Gorham^[61], Einsele等人^[62]及Cole等人^[63]的研究估算了陆地地表水体埋藏有机碳的通量为 $0.2 \sim 0.3 \text{ Pg C a}^{-1}$,也证实了这部分有机碳主要来源于“水生碳泵效应”,这一数值也高于Gaillardet等人^[9]的估算结果.这是因为相比硅酸盐,

碳酸盐溶解速率在其百倍以上^[22,64,65],也就是说碳酸盐风化消耗 CO_2 产生 HCO_3^- 的能力相较硅酸盐而言要强很多.据Liu等人^[11]的初步估算,前者约为后者的15倍,这也导致有更多的 HCO_3^- 被沉水光合生物转化为埋藏有机碳,形成长期碳汇.

6 结论与展望

以往对于玄武岩风化碳汇的研究中所采用的混合端元法是基于岩石在化学风化过程中是均一溶蚀的假设进行的,而实际风化过程中,元素释放可能存在差异.同时混合端元法、Ca/Sr和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 两端元混合方程忽略了因为BCP效应和方解石沉积对离子浓度的影响,同时也忽略了分布在硅酸盐岩中微量碳酸盐矿物风化的重要贡献,尤其如果存在外源酸参与碳酸盐溶解不能产生大气碳汇,另外多数研究也并未对深部 CO_2 参与玄武岩风化的量予以扣除,这些造成了玄武岩风化碳汇能力被高估.而选择热带、洋岛-岛弧作为研究区,则因其湿热气候、降水量较大、径流量较高等特点,会导致玄武岩风化消耗 CO_2 的能力拓展到全球时被夸大.因此,玄武岩风化可能并不足以构成一个重要的碳汇机制,需要进一步研究厘定.

“水生碳泵效应”的发现,完善了碳酸盐风化碳汇由短期向长期转化的机制,加之碳酸盐的快速溶解动力学特征,使得碳酸盐风化成为一个重要的、不可忽视的碳汇机制^[10,11].因此,重新认识岩石风化碳汇,重视碳酸盐风化碳汇的机制及其影响因素,有利于为区域碳循环调控提供更有力的科学支撑,这应该是下一步可能取得突破的重要方向之一.

参考文献

- 1 Ebelmen J J. Sur les produits de la décomposition des espèces minérales de la famille des silicates. *Ann Min*, 1845, 7: 3-66
- 2 Walker J C G, Hays P B, Kasting J F. A negative feedback mechanism for the long term stabilization of Earth's surface temperature. *J Geophys Res*, 1981, 86: 9776-9782
- 3 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
- 4 Li G, Elderfield H. Evolution of carbon cycle over the past 100 million years. *Geochim Cosmochim Acta*, 2013, 103: 11-25
- 5 Meybeck M. Concentrations des eaux fluviales en éléments majeurs et apports en solution aux océans. *Rev Géol Dynam Géogr Phys*, 1979, 21: 215-246
- 6 Meybeck M. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *Am J Sci*, 1987, 287: 401-428
- 7 Wolff-Boenisch D, Gislason S R, Oelkers E H, et al. The dissolution rates of natural glasses as a function of their composition at pH 4 and 10.6, and temperatures from 25 to 74°C. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68: 4843-4858

- 8 Bluth G J S, Kump L R. Lithologic and climatologic controls of river chemistry. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58: 2341–2359
- 9 Gaillardet J, Dupré 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
- 10 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
- 11 Liu Z, Dreybrodt W, Liu H. Atmospheric CO₂ sink: Silicate weathering or carbonate weathering? *Appl Geochem*, 2011, 26: S292–S294
- 12 Yang M, Liu Z, Sun H, et al. Organic carbon source tracing and DIC fertilization effect in the Pearl River: Insights from lipid biomarker and geochemical analysis. *Chem Geol*, 2016, 73: 132–141
- 13 Liu Z H. New progress and prospects in the study of rock-weathering-related carbon sinks (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2012, 57: 95–102 [刘再华. 岩石风化碳汇研究的最新进展和展望. *科学通报*, 2012, 57: 95–102]
- 14 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
- 15 Garrels R M, Mackenzie F T. *Evolution of Sedimentary Rock*. New York: W. W. Norton & Company, 1971
- 16 Bricker O P, Rice K C. Acid deposition to streams. *Environ Sci Technol*, 1989, 23: 379–385
- 17 White A F, Blum A E. Effects of climate on chemical weathering in watershed. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 1729–1747
- 18 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
- 19 Zeng C, Liu Z, Zhao M, et al. Hydrologically-driven variations in the karst-related carbon sink fluxes: Insights from high-resolution monitoring of three karst catchments in Southwest China. *J Hydrol*, 2016, 533: 74–90
- 20 Louvat P, Allègre C J. Present denudation rates on the island of Réunion determined by river geochemistry: Basalt weathering and mass budget between chemical and mechanical erosions. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 3645–3669
- 21 Louvat P, Allègre C J. Riverine erosion rates on Sao Miguel volcanic island, Azores archipelago. *Chem Geol*, 1998, 148: 177–200
- 22 Kump L R, Brantley S R, Arthur M A. Chemical weathering, atmospheric CO₂ and climate. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 2000, 28: 611–670
- 23 Stefansson A, Gislason S R. Chemical weathering of basalts, southwest Iceland: Effect of rock crystallinity and secondary minerals on chemical fluxes to the ocean. *Am J Sci*, 2001, 301: 513–556
- 24 Dessert C, Dupré B, François L M, et al. Erosion of Deccan Traps determined by river geochemistry: Impact on the global climate and the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio of sea water. *Earth Planet Sci Lett*, 2001, 188: 459–474
- 25 Das A, Krishnaswami S, Sarin M M, et al. Chemical weathering in the Krishna Basin and Western Ghats of the Deccan Traps, India: Rates of basalt weathering and their controls. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69: 2067–2084
- 26 Wu W, Zheng H, Yang J, et al. Chemical weathering, atmospheric CO₂ consumption, and the controlling factors in a subtropical metamorphic-hosted watershed. *Chem Geol*, 2013, 356: 141–150
- 27 Balagizi C M, Darchambeau F, Bouillon S, et al. River geochemistry, chemical weathering, and atmospheric CO₂ consumption rates in the Virunga Volcanic Province (East Africa). *Geochem Geophys Geosyst*, 2015, 16: 2637–2660
- 28 Godsey S E, Kirchner J W, Clow D W. Concentration-discharge relationships reflect chemostatic characteristics of US catchments. *Hydrol Process*, 2009, 23: 1844–1864
- 29 Gurumurthy G P, Balakrishna K, Riotte J, et al. Controls on intense silicate weathering in a tropical river, southwestern India. *Chem Geol*, 2012, 300–301: 61–69
- 30 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
- 31 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
- 32 Goldsmith S T, Carey A E, Johnson B M, et al. Stream geochemistry, chemical weathering and CO₂ consumption potential of andesitic terrains, Dominica, Lesser Antilles. *Geochim Cosmochim Acta*, 2010, 74: 85–103
- 33 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
- 34 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
- 35 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
- 36 Palmer M R, Edmond J M. Controls over the strontium isotope composition of river water. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56: 2099–2111

- 37 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
- 38 White A F, Bullen T D, Vivit D V, et al. The role of disseminated calcite in the chemical weathering of granitoid rocks. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63: 1939–1953
- 39 Jacobson A D, Blum J D. Ca/Sr and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ geochemistry of disseminated calcite in Himalayan silicate rocks from Nanga Parbat: Influence on river-water chemistry. *Geology*, 2000, 28: 463–466
- 40 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
- 41 Oliver L, Harris N, Bickle M, et al. Silicate weathering rates decoupled from the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of the dissolved load during Himalayan erosion. *Chem Geol*, 2003, 201: 119–139
- 42 Bickle M J, Bunbury J, Champan H J, et al. Fluxes of Sr into the headwater of the Ganges. *Geochim Cosmochim Acta*, 2003, 67: 2567–2584
- 43 Jacobson A D, Blum J D. Relationship between mechanical erosion and atmospheric CO_2 consumption in the New Zealand Southern Alps. *Geology*, 2000, 31: 865–868
- 44 Jacobson A D, Andrews M G, Lehn G O, et al. Silicate versus carbonate weathering in Iceland: New insights from Ca isotopes. *Earth Planet Sci Lett*, 2015, 416: 132–142
- 45 Spence J, Telmer K. The role of sulfur in chemical weathering and atmospheric CO_2 fluxes: Evidence from major ions, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, and $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ in rivers of the Canadian Cordillera. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69: 5441–5458
- 46 Ali H N, Atekwana E A. The effect of sulfuric acid neutralization on carbonate and stable carbon isotope evolution of shallow groundwater. *Chem Geol*, 2011, 284: 217–228
- 47 Rad S, Louvat P, Gorge C, et al. River dissolved and solid loads in the Lesser Antilles: New insight into basalt weathering processes. *J Geochem Explor*, 2006, 88: 308–312
- 48 Wu W. Hydrochemistry of inland rivers in the north Tibetan Plateau: Constraints and weathering rate estimation. *Sci Total Environ*, 2016, 541: 468–482
- 49 Han Y, Huh Y. A geochemical reconnaissance of the Duman (Tumen) River and the hot springs of Mt. Beakdu (Changbai): Weathering of volcanic rocks in mid-latitude setting. *Chem Geol*, 2009, 264: 162–172
- 50 Gaillardet J, Galy A. Himalaya-carbon sink or source? *Science*, 2008, 320: 1727–1728
- 51 Robert I T, Blair F J. Waters associated with an active basaltic volcano, Kilauea, Hawaii: Variation in solute sources, 1973–1991. *Geol Soc Am Bull*, 1996, 108: 562–577
- 52 Kimberley M M, Abu-Jaber N. Shallow perched groundwater, a flux of deep CO_2 , and near-surface water-rock interaction in Northeastern Jordan: An example of positive feedback and Darwin's "warm little pond". *Precambrian Res*, 2005, 137: 273–280
- 53 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
- 54 Bickle M J, Tipper E, Galy A, et al. On discrimination between carbonate and silicate inputs to Himalayan rivers. *Am J Sci*, 2015, 315: 120–166
- 55 Cochran M F, Berner R A. Promotion of chemical weathering by higher plants: Field observations on Hawaiian basalts. *Chem Geol*, 1996, 132: 71–77
- 56 Berner R A. The rise of plants and their effect on weathering and atmospheric CO_2 . *Science*, 1997, 276: 544–546
- 57 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
- 58 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
- 59 Liu H, Liu Z, Macpherson G L, et al. Diurnal hydrochemical variations in a karst spring and two ponds, Maolan Karst Experimental Site, China: Biological pump effects. *J Hydrol*, 2015, 522: 407–417
- 60 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
- 61 Dean W E, Gorham E. Magnitude and significance of carbon burial in lakes, reservoirs, and peatlands. *Geology*, 1998, 26: 535–538
- 62 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
- 63 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
- 64 Plummer L N, Wigley T M L, Parkhurst D L. Kinetics of calcite dissolution in CO_2 -water system at 5°C to 60°C and 0.0 to 1.0 atm CO_2 . *Am J Sci*, 1978, 278: 179–216
- 65 Liu Z, Dreybrodt W. Dissolution kinetics of calcium carbonate minerals in H_2O - CO_2 solutions in turbulent flow: The role the diffusion boundary layer and the slow reaction $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2\leftrightarrow\text{H}^++\text{HCO}_3^-$. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 2879–2889

Summary for “玄武岩风化是重要的碳汇机制吗?”

Is basalt weathering a major mechanism for atmospheric CO₂ consumption?

ZENG QingRui^{1,2} & LIU ZaiHua^{1*}

¹ State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

* Corresponding author, E-mail: liuzaihua@vip.gyig.ac.cn

In the science of global change, a main focus of researchers who investigate the global carbon cycle is determining the fate of missing carbon sinks. Because atmospheric CO₂ that is consumed by carbonate chemical weathering is thought to return to the atmosphere through the precipitation of carbonate, it is widely accepted that it is silicate weathering, rather than carbonate weathering, that constitutes the major mechanism of atmospheric CO₂ consumption. In particular, the chemical weathering of basalt, which is a type of silicate rock, is considered to be an important “carbon sink” due to the CO₂ drawdown that occurs during the basalt-carbonic acid reaction. However, the high CO₂ consumption rates of basalt chemical weathering may also derive from the following four aspects, as identified in the extant literature. First, study areas with high carbon fluxes (CF) are usually ocean islands, volcanic arcs or situated in tropical regions, where precipitation is high, which results in large runoff depth. This may be one of the primary reasons for the high CF, since CF is equal to the product of the runoff depth and the concentration of bicarbonate. In addition, because of the presence of chemostatic behaviors of the concentration of bicarbonate, CF is mainly determined by runoff depth. In other words, high runoff depth will directly result in high CF. Furthermore, the interface between water and minerals will be enlarged, while the saturation state of water will be decreased, by the increase of runoff depth. Therefore, more minerals will take part in the dissolution, and the dissolving capacity of water will be increased. However, this kind of high CF results from high runoff depth, rather than basaltic properties. Second, the high concentration of dissolved inorganic carbon (DIC) may result from the chemical weathering of trace amounts of carbonate dispersed in silicate rock, rather than silicate minerals. This should be regarded as the contribution of carbonate chemical weathering, rather than silicate chemical weathering. Third, the reactions between exogenous acid and trace amounts of carbonate will contribute to DIC fluxes, during which no atmospheric CO₂ is consumed. Fourth, the CO₂ that participates in the rock chemical weathering in basalt watersheds may be from a deep-source, rather than the atmosphere or soil. If this is the case, the deep-source CO₂ consumed by rock chemical weathering will be released into the atmosphere with the precipitation of carbonate in the oceans. In other words, the riverine DIC may become a carbon source instead of a carbon sink. Therefore, further research is needed to conclusively determine whether basalt chemical weathering constitutes a major consumption mechanism for atmospheric CO₂.

carbon sink, basalt weathering, runoff, carbonate weathering, deep-source CO₂

doi: 10.1360/N972016-01023