

文章编号:1001—4810(2000)04—0293—08

碳酸盐岩岩溶作用对大气 CO₂ 沉降的贡献^①

刘再华

(中国地质科学院岩溶地质研究所、国土资源部岩溶动力学开放研究实验室, 桂林 541004)

摘 要:精确预测大气 CO₂ 的未来变化对于预测全球气候变化是至关重要的。为此,需要确定大气 CO₂ 的源和汇及其随时间的变化。本文作者利用已发表和未发表的资料对一些实例进行了分析:首先讨论了碳酸盐岩岩溶作用(包括碳酸盐溶解及再沉积的共同影响)对土壤 CO₂ 和径流变化的敏感性;接着利用水化学—流量方法和碳酸盐岩石片试验方法得出了我国和世界碳酸盐岩地区因碳酸盐岩岩溶作用从大气中吸收的净 CO₂ 总量,即碳酸盐岩岩溶作用对大气 CO₂ 沉降的贡献。它们分别是:中国每年 1800 万 tC,整个世界岩溶地区 1.1 亿 tC;最后,文章据 DBL 理论模型计算得出世界碳酸盐岩地区碳酸盐岩溶解吸收 CO₂ 一项产生的大气 CO₂ 沉降量为每年 4.1 亿 tC,继而得出全世界碳酸盐岩地区因碳酸盐再沉积而释放 CO₂ 产生的大气 CO₂ 源项为每年 3 亿 tC。

关键词:碳酸盐岩岩溶; 土壤 CO₂; 大气 CO₂ 沉降

中图分类号:X141;P642. 25 **文献标识码:**A

0 引 言

据有关研究^[1,2]可知,化石燃料燃烧每年向大气释放 CO₂ 达 54 亿 tC。此外,森林退化对大气 CO₂ 的贡献达每年 16 亿 tC。这样,人类活动产生的总的 CO₂ 输入(源)大约在每年 70 亿 tC。然而,每年大气中累积的 CO₂ 只有 34 亿 tC,这意味着每年存在约 36 亿 tC 的大气 CO₂ 沉降(汇)。

精确预测大气 CO₂ 的未来变化对于预测全球气候变化是至关重要的。为此,需要确定大气 CO₂ 的源和汇及其随时间的变化。尽管在这方面已作了巨大的努力,并发表了许多研究成果^[3~14],但一些结果仍难令人满意。业已得知^[15],最大的天然碳交换通量存在于大气圈/陆地生物圈和大气圈/海洋两界面,但岩石圈的作用特别是其岩溶作用的影响还研究得相当不够,虽然 Trabalk 已注意到陆地岩溶作用会影响地质碳循环,而 Sarminento 和 Sundquist^[9]将河流碳向海洋的输入看成是全球空气/海洋通量的一部分。此外 Berner 等^[3],Meybeck^[16]和

① 基金项目:国家自然科学基金项目(编号:49632100、49703047 和 40073026)和国土资源部项目(编号:9501104 和 9806)资助

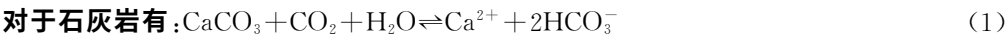
作者简介:刘再华(1963—),男,现为德国不来梅大学实验物理研究所博士后、岩溶地质研究所研究员。1996 年、1997 年毕业于德国波茨坦大学和中国地质大学,并分别获得自然科学博士学位和工学博士学位。

收稿日期:2000—06—09

Probst^[17]得出通过陆地侵蚀作用,每年约有 7 亿 tC 自土壤/生物圈库向海洋转运,其中 4 亿 t 是经由河流至海洋的粒状和溶解有机炭,而 3 亿 t 是陆地岩石化学风化作用产生的,它们以 HCO_3^- 的形式转运至海洋。但后者中未区分碳酸盐岩岩溶作用(包括碳酸盐溶解及再沉积的共同影响)的贡献,更没有探讨碳酸盐岩溶解和碳酸盐再沉积各自产生的大气 CO_2 汇和源通量。这即是本文将要回答的问题。

作为世界上最大的碳库,碳酸盐岩含有大约 6.1×10^8 亿 tC,这分别是海洋和世界植被碳库的 1694 倍和 1.1×10^5 倍^[15]。

碳酸盐岩在世界上的分布面积达到 2200 万 km^2 ^[14],其岩溶作用可用下述化学反应简单表示为:



其中 CO_2 在裸露碳酸盐岩地区直接来源于大气,而在覆盖和埋藏型岩溶区则主要来源于土壤。

由上述反应不难看出,碳酸盐岩岩溶作用对大气 CO_2 沉降(或称汇)可能是有贡献的(值得注意的是,岩溶作用对土壤 CO_2 的消耗降低了土壤 CO_2 向大气的释放,因此也应对大气 CO_2 沉降的贡献)。对于灰岩,溶解 1mol 碳酸钙将从大气中吸收 1mol CO_2 ;而对于白云岩,溶解 1mol $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 则自大气吸收 2mol CO_2 。从反应式(1)、(2)同样也可得知,溶液中的碳一半是来自大气。另一方面,反应式(1)(2)的可逆反应,即碳酸盐的再沉积则向大气释放 CO_2 ,成为其源。通常很难分别计算出上述正逆反应对大气产生的 CO_2 源汇通量。例如,土壤中灰岩石片的侵蚀速率只能说明土壤中 CO_2 的净消耗,因为试验期间也可能出现碳酸盐的再沉积。另外,给定流域内净 CO_2 的消耗量相当于流域内碳酸盐岩净溶解并经由地下/地表水带出的量。因此,碳酸盐岩岩溶作用对大气 CO_2 沉降的贡献可用碳酸盐岩石片侵蚀试验或水化学方法来评价。

下文利用已发表^[13,14,18~23]和未发表的资料对一些典型实例进行分析。首先讨论了碳酸盐岩岩溶作用(包括碳酸盐溶解及再沉积的共同影响)对土壤 CO_2 和径流变化的敏感性;接着利用水化学—流量方法和碳酸盐岩石片试验方法对我国和世界碳酸盐岩地区因碳酸盐岩岩溶作用从大气中吸收的净 CO_2 总量,即碳酸盐岩岩溶作用对大气 CO_2 沉降的贡献进行了计算;最后,文章据 DBL 理论模型对世界碳酸盐岩地区碳酸盐岩溶解吸收 CO_2 一项产生的大气 CO_2 沉降量及因碳酸盐再沉积释放 CO_2 产生的大气 CO_2 源项进行了分析计算。

1 研究方法

(1) 按月用 GASTEC— CO_2 测定仪测定土壤 50cm 深处的 CO_2 分压(P_{CO_2}),以了解其随时间的变化^[13,20];

(2) 按月用便携式精密 pH 计和硬度计现场测定水的温度、pH 值、 $[\text{Ca}^{2+}]$ 和 $[\text{HCO}_3^-]$ ^[20]。水的 CO_2 分压则据这些现场数据由 WATSPEC 程序计算获得^[24]。这些资料被用于检验碳酸盐岩岩溶作用对土壤 CO_2 变化的敏感性^[21],及用流量资料评价其对大气 CO_2 沉降的贡献^[13,14,20](水化学—流量方法,见后);

(3) 为了对比水化学—流量方法得到的结果,使用了灰岩侵蚀石片试验的成果(碳酸盐岩石片试验方法,见后)^[14];

(4) 利用 DBL 模型^[25]计算碳酸盐岩溶解对大气 CO_2 沉降的贡献,进而结合水化学流量

方法和碳酸盐岩石片试验方法获得的净大气 CO₂ 沉降量估算出碳酸盐再沉积对大气 CO₂ 源的贡献。

2 碳酸盐岩岩溶作用对环境变化的敏感性

2.1 对土壤 CO₂ 变化的敏感性

以下给出两个典型的例子。

鱼洞地下河位于陕西镇安县境内,处在我国南北气候过渡地带。这里年均气温 11℃,年均降水量 850mm。可溶化岩层为石炭—二叠系灰岩,上有红壤土和黄土零星分布。地下河主要由峰丛洼地中的落水洞补给,总长度约 30km,流域面积 85km²,洪峰流量可达 10m³/s。图 1a 是鱼洞地下河观测站获得的地下水[Ca²⁺],[HCO₃⁻]和 CO₂ 分压及土壤 CO₂ 分压月变化曲线。由此可见,土壤 CO₂ 分压在一年内有明显的变化,即在夏天的生长季节最高,而在寒冷的冬季最低。与此相关,地下水的[Ca²⁺],[HCO₃⁻]和 P_{CO₂}也表现出相应的变化,显示出碳酸盐岩岩溶作用对土壤 CO₂ 变化的敏感性(参见反应(1))。

桂林岩溶试验场位于桂林市东南约 8km 的丫吉村附近,处在峰丛洼地与峰林平原的交界地带。其汇水面积约 1.1km²,出露地层为上泥盆统质纯灰岩,上有红壤土层零星覆盖,植被主要为灌木丛。场区年均气温 19℃,年均降水量 1900mm,后者为系统地下水的唯一补给来源^[20]。图 1b 是试验场观测站获得的地下水[Ca²⁺],[HCO₃⁻]和 CO₂ 分压及土壤 CO₂ 分压月变化曲线。据此,同样可得出与鱼洞河观测站相似的结论。此外,图 1b 还显示出土壤 CO₂ 分压有多年递增的趋势。这可能归于两方面的因素,首先是自 1993 年以来的封山育林,其次可能与全球大气 CO₂ 含量增加有关^[26]。土壤 CO₂ 的增加进一步加强了碳酸盐岩的溶解,从而导致地下水的[Ca²⁺]和[HCO₃⁻]也呈现多年递增趋势(图 1b)。在试验场所进行的灰岩石片侵蚀试验表明,自 1993 年至 1995 年侵蚀速率逐年增加(表 1)。这提供了另一方面的证据。

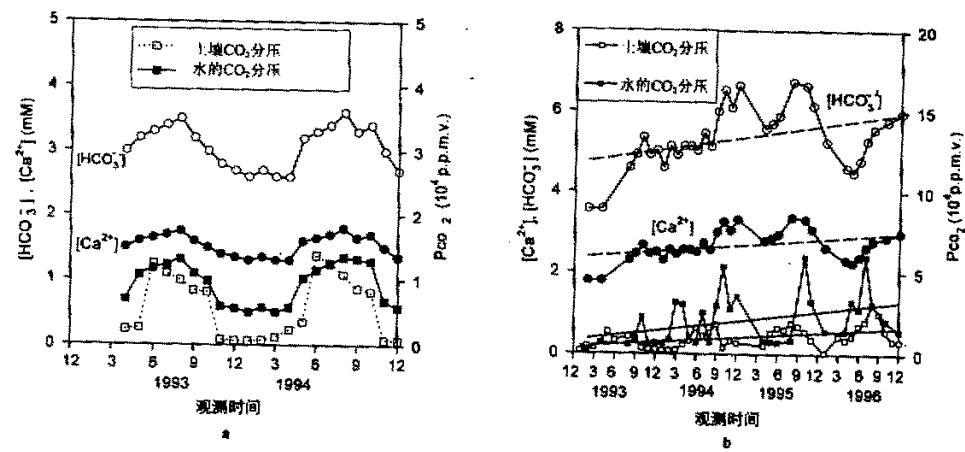


图 1 水化学的季节变化和多年变化及其对土壤 CO₂ 分压变化的敏感性

Fig. 1 The seasonal and multi-year change of hydrochemistry and its sensitivity to the change of soil CO₂ partial pressure

表 1 桂林岩溶试验场 1993 年至 1995 年石灰岩石片侵蚀通量的变化 (单位:mg/cm²·a)
Tab.1 The change of the corrosion flux of limestone tablets in the Guilin Karst
Experimental Site from 1993 to 1995

样品位置	1993 年	1994 年	1995 年
空中	3.88	—	4.69
地面	4.29	5.04	5.11
土下 20cm	3.79	7.69	10.22
土下 50cm	4.71	9.19	11.45

表中“—”表示样品丢失

2.2 对径流变化的敏感性

碳酸盐岩岩溶作用对径流变化的敏感性可从碳酸盐岩的剥蚀速率与径流的相关性反映出来。所谓剥蚀速率是指单位时间单位面积内碳酸盐岩被剥蚀的量,其单位常表示为 m³/km²·a,这一单位与 mm/ka 相当。

图 2 总结了曾发表过的一些碳酸盐岩剥蚀速率与径流(P-E)的关系^[13,27],它们可近似地用线性关系式表示为:

$DR=0.0544(P-E)-0.0215$ 相关系数 $r=0.98$

这表明碳酸盐岩岩溶作用对径流具有显著的相关性,即径流愈强,岩溶作用愈明显。我国南北岩溶作用的巨大差异可能主要与此有关。这也解释了以下将要得出的结论:我国碳酸盐岩岩溶作用对大气 CO₂ 沉降的贡献中,南方远大于北方。

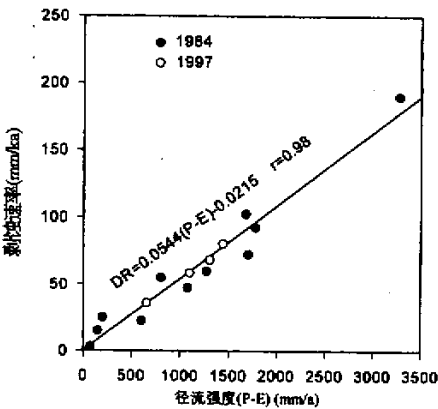


图 2 碳酸盐岩侵蚀速率与径流的相关性

Fig.2 The relationship between denudation rate of carbonate rocks and runoff

3 碳酸盐岩岩溶作用对大气 CO₂ 沉降的贡献估算

3.1 水化学—径流方法

由水化学和径流资料,碳酸盐岩岩溶作用中消耗的大气 CO₂ 通量 F 可表示为:

$$F = \frac{\text{万方数据}}{2} \times [\text{HCO}_3^-] \times Q \times \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{HCO}_3}} \tag{3}$$

其中 $[\text{HCO}_3^-]$ 是径流中所含 HCO_3^- 的浓度(g/l); $1/2$ 指径流中一半碳来自大气(参见反应(1)和(2)); Q 是流域径流量(l/s),其值为流域面积与径流模数之积; M_{CO_2} 和 M_{HCO_3} 分别是 CO_2 和 HCO_3^- 的摩尔分子量。

表 2 给出了我国裸露碳酸盐岩分布面积,岩溶水的 HCO_3^- 浓度和径流模数^[28],则根据公式(3)可计算出我国南北岩溶作用消耗的大气 CO_2 量,结果仍列于表 2 中。可以看出,碳酸盐岩岩溶作用对大气 CO_2 沉降的贡献对于我国南方裸露岩溶区是 $1.397\times 10^{13}\text{g/a}$,而对于北方裸露岩溶区则仅为 $0.337\times 10^{13}\text{g/a}$,总量为 $1.734\times 10^{13}\text{g/a}$ 。若将该通量应用到整个中国 344 万 km^2 和世界 2200 万 km^2 岩溶地区*,则岩溶作用对大气 CO_2 沉降的贡献分别达到 $6.577\times 10^{13}\text{g/a}$ (或 1800 万 tC/a)和 $4.206\times 10^{14}\text{g/a}$ (或 1.1 亿 tC/a)。

表 2 计算我国南北岩溶区碳酸盐岩岩溶作用产生的 CO_2 沉降时采用的有关参数
Tab.2 The parameters used to calculate CO_2 sink during carbonate rock weathering in South and North China

碳酸盐岩分布区	裸露面积 ($\times 10^4\text{km}^2$)	岩溶水的 HCO_3^- 含量(g/l)	岩溶水的径流模数 ($\text{l/s}\cdot\text{km}^2$)	大气 CO_2 沉降 (g/a)
中国南方	44.6	0.236	11.67	1.397×10^{13}
中国北方	46.1	0.245	2.62	3.366×10^{12}

3.2 碳酸盐岩石片试验方法

在此方法进行过程中^[14],曾在我国典型岩溶地区建立了 7 个观测站,它们是:广西桂林岩溶试验场、贵州茂兰、湖北长阳、北京、辽宁太子河、陕西镇安和四川黄龙。所使用的标准灰岩石片表面积为 28.91cm^2 ,石片不溶物含量为 0.97%。

表 3 列出了 7 个试验观测站中的 6 个观测站的结果(其中长阳观测站的样品丢失无资料),这样岩溶作用中消耗的大气 CO_2 量 A 可用下式计算获得:

$$A=F\times S\times C\times M_{\text{CO}_2}/M_{\text{CaCO}_3}$$

(4)

其中 F 是灰岩石片的侵蚀通量($\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{a}$), S 为所研究岩溶区的面积(cm^2), C 为灰岩石片中的 CaCO_3 含量, M_{CO_2} 和 M_{CaCO_3} 分别为 CO_2 和 CaCO_3 的摩尔分子量。

表 3 1994 年一些典型观测站标准灰岩石片侵蚀结果
Tab.3 Corrosion of the standard limestone tablets in some typical monitoring stations in 1994

样品位置	广西桂林	贵州茂兰	四川黄龙	陕西镇安	北京	辽宁太子河
空中	0.1356 *	0.0290	0.0151	0.0068	—	0.0136
地面	0.1456	0.0380	0.0170	0.0013	0.0336	0.0048
平均通量($10^{-4}\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{a}$)	48.634	11.588	5.569	1.557	11.622	3.182
土下 20cm	0.2222	0.1670	0.1690	—	0.0021	0.0014
土下 50cm	0.2657	0.0520	0.1920	—	0.0018	0.0014
平均通量($10^{-4}\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{a}$)	84.399	37.876	62.435	—	0.675	0.484

* 我国南北方数据跨越不同的地质、气候、水文和生态环境,涉及世界主要的岩溶类型,故由公式(3)得出我国南北方数据后,将此数据用到全世界是比较合适的。当然进一步精细的工作仍然是必要的。

计算结果如表 4 所示。由此可知我国裸露岩溶区碳酸盐岩岩溶作用消耗的大气 CO₂ 量为 1.696×10¹³g/a。若将该通量应用到整个中国或世界岩溶地区,则岩溶作用对大气 CO₂ 沉降的贡献分别达到 6.432×10¹³g/a(或 1800 万 tC/a)和 4.114×10¹⁴g/a(或 1.1 亿 tC/a)。这些结果与水化学—径流方法得到的结果非常一致,可见用两种方法评价均是可行的。

表 4 我国主要岩溶区的分布及其碳酸盐岩岩溶产生的大气 CO₂ 沉降量
Tab.4 The distribution of the main karst types and the atmospheric CO₂ sink during carbonate rock weathering in China

岩溶类型	分布位置	裸露面积 (10 ⁴ km ²)	年均降水量 (mm)	代表试验站	CO ₂ 沉降量 (g/a)
热带—亚热带岩溶	广东、广西、台湾、浙江、云南、贵州、湖南江西、湖北西部等	44.6	1000—1850	桂林、茂兰、长阳	1.305×10 ¹³
高山—高原岩溶	四川西部、西藏、昆仑山脉	22.1	300—800	黄龙	3.306×10 ¹²
半干旱岩溶	山西、河北、河南、陕西北部、山东等	21.4	400—600	北京	5.789×10 ¹¹
湿温带岩溶	太子河流域、淮河流域	2.6	800—1000	太子河	2.097×10 ¹⁰

3.3 DBL 模型计算

据有关研究^[29],流动 CO₂—H₂O 溶液中方解石的溶解速率 R 可近似地表示为:
$$R=\alpha(C_{eq}-C)$$
其中 C_{eq} :方解石溶解达到平衡的钙浓度; C :溶液中的钙浓度; α :速率系数,与温度 T 、CO₂ 分压 P_{CO_2} 、扩散边界层厚度 ϵ 和矿物表面水层厚度 δ 有关。若取自自然界的平均值 $T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{CO_2}=5\times10^{-3}\text{atm}$, $\delta=1\text{cm}$ 和 $\epsilon=5\times10^{-3}\text{cm}^{[30]}$,则有 $\alpha=2.03\times10^{-5}\text{cm/s}$ 和 $C_{eq}=1.62\times10^{-3}\text{mmol/cm}^3$ 。另取雨水中 $[\text{Ca}^{2+}]$ 平均值 $2\times10^{-4}\text{mmol/cm}^3$,则得到 $R=2.88\times10^{-8}\text{mmol/cm}^2\cdot\text{s}$ 。这相当于碳酸盐岩剥蚀速率 288mm/ka。考虑到降水在一年内仅占 20%的时间^[30],所以实际的年剥蚀速率应为 57.6mm/ka。这意味着我国和世界岩溶地区碳酸盐岩溶解产生的大气 CO₂ 沉降分别为 $2.354\times10^{14}\text{g/a}$ (或 6420 万 tC/a)和 $1.505\times10^{15}\text{g/a}$ (或 4.1 亿 tC/a)。这一结果是前述水化学—径流方法或碳酸盐岩石片试验方法所得结果的 3.6 倍。然而后者代表的是碳酸盐岩溶解和再沉积综合作用下的净沉降,据此,可计算出世界岩溶地区碳酸盐再沉积向大气释放的大气 CO₂ 量为 3 亿 tC/a。

4 结 论

据水化学—径流方法和碳酸盐岩石片试验方法获得全球碳酸盐岩地区岩溶作用对大气 CO₂ 净沉降的贡献均为 1.1 亿 tC/a。其中岩溶作用中碳酸盐岩溶解自大气吸收的 CO₂ 为 4.1 亿 tC/a,而其逆过程碳酸盐再沉积向大气释放的 CO₂ 为 3 亿 tC/a。净沉降(1.1 亿 tC/a)将可能主要由河流带入海洋进行新一轮碳循环。

值得注意的是,据前述桂林试验场观测站的资料,由于封山育林和大气 CO₂ 含量上升等原因,岩溶作用消耗大气的 CO₂ 也是逐年上升的。这意味着岩溶作用对大气 CO₂ 沉降的贡献会随着大气 CO₂ 含量的上升而增加,所以碳酸盐岩犹如大气 CO₂ 的调控器。

此外,尽管本研究得出的碳酸盐岩岩溶作用对大气 CO₂ 沉降的结果与 Ichikuni^[31]的结果(1 亿 tC/a)非常接近,但我们也注意到不同研究者之间还是存在较大的差别,如 Yoshimura 和 Inokura^[13] 及 Kitano^[32] 得到的结果是 2 亿 tC/a; Yuan^[14] 是 6 亿 tC/a,及 Sarmiento 和 Sundquist^[9] 4 亿 tC/a。因此,若获得更精确的计算结果,特别是在大气 CO₂ 含量提升条件下的结果,还需要进一步的研究工作。

致 谢: 研究中得到袁道先院士的指点,同时赵景波教授和何师意先生提供了有价值的观测数据,作者在此一并表示谢意。

参考文献:

- [1] Quay P D. Carbon sink: The role of oceans. *Geotimes*[M], 1992; 16—18.
- [2] Watson RT, Rodhe H, Oeschger H, Siegenthaler U. Greenhouse gases and aerosols[A]. In: Houghton J T, Jenkins G J, Ephraums J J (eds) *Climate change: The IPCC scientific assessment*[C], Cambridge University Press, Cambridge, 1990; 1—40.
- [3] Berner R A, Lasaga A C and Garrels R M. The Carbonate-Silicate Geochemical Cycle and its Effect on Atmospheric CO₂[J]. *Amer. J. Sci.*, 1983, 283; 641—683.
- [4] Berner R A. The rise of plants and their effect on weathering and atmospheric CO₂[J]. *Science*, 1997, 276; 544—545.
- [5] Degens E T, Kempe S, Richey J E. Summary ; Biogeochemistry of major world rivers[A]. In: Degens E T, Kempe S and Richey J E (eds), *Biogeochemistry of Major World Rivers*[C]. SCOPE Rep. 42. John Wiley, New York, 1991.
- [6] Hesshaimer V, Heimann M, Levin I. Radiocarbon evidence for a smaller oceanic carbon dioxide sink than previously believed[J]. *Nature*, 1994, 370; 201—203.
- [7] Quay P D, Tilbrook B, Wong C S. Oceanic uptake of fossil fuel CO₂: Carbon-13 evidence[J]. *Science*, 1992, 256; 74—79.
- [8] Ritschard R L. Marine algae as a CO₂ sink[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1992, 64; 289—303.
- [9] Sarmiento J L, Sundquist E T. Revised budget for the oceanic uptake of anthropogenic carbon dioxide[J], *Nature*, 1992, 356; 589—593.
- [10] Siegenthaler U, Sarmiento J L. Atmospheric carbon dioxide and the ocean[J]. *Nature*, 1993, 365; 119—125.
- [11] Tans P P, Fung I Y and Takahashi T. Observational constraints on the global atmospheric CO₂ budget[J]. *Science*, 1990, 247; 1431—1438.
- [12] Yager P L, Wallace D W R, Johnson K M, Smith J P O, Minnett P J, Deming J W. The Northeast Water Polynya as an atmospheric CO₂ sink: A seasonal rectification hypothesis[J]. *J. geophys. Res.*, 1995, 100; 4389—4398.
- [13] Yoshimura K, Inokura Y. The geochemical cycle of carbon dioxide in a carbonate rock area, Akiyoshi—dai Plateau, Yamaguchi, Southwestern Japan[A]. In: *Proc. 30th Int. Geol[C]*. 1997, 24; 114—126.
- [14] Yuan D. The carbon cycle in karst[J]. *Z. Geomorph. N. F.*, 1997, 108; 91—102.
- [15] Houghton R A, Woodwell G M. Global climate change[J]. *Sci. Amer.*, 1989, 260; 18—26.
- [16] Meybeck M. Global Chemical Weathering of Surficial Rocks Estimated from River Dissolved Load[J]. *Amer. J. Sci.*, 1987, 287; 401—428.
- [17] Probst J L, Amiotte Suchet P and Tardy Y. Global Continental Erosion and Fluctuations of Atmospheric CO₂ Consumed During the last 100 years[A]. *Proc. 7th Intern. Symp[C]*. W. R. I., Park City, Utah, USA, 1992, 483—486.
- [18] C. 托格, 袁道先. 溶蚀空间的形成及中国与世界其它地区碳酸盐岩近期溶蚀量的对比分析[J]. *中国岩溶*, 1987, 6(2): 131—136.
- [19] 龚自珍, 黄庆达. 碳酸盐岩岩块野外溶蚀速度试验[J]. *中国岩溶*, 1984, 3(2): 17—26.
- [20] 刘再华, 桂林岩溶水文地质试验场岩溶水文地球化学的研究[J]. *中国岩溶*, 1992, 11(3): 209—217.
- [21] Liu Z 万方数据, Zhao J. Carbon dioxide in soil and its drive to karst processes: A case study in transitional zone between North and South China[A]. In: *Proceedings of 12th Congress of Speleology[C]*. Switzerland, 1997, 300.

[22] Ogden A E. Karst denudation rates for selected spring basins in West Virginia. NSS Bulletin,1982,44:6—10.

[23] 周世英,朱德浩,劳文科. 桂林地区峰丛洼地岩溶剥蚀速率计算[J]. 中国岩溶,1988,7:73—80.

[24] Wigley T M L. WATSPEC: A computer program for determining the equilibrium speciation of aqueous solutions. British Geomorphological Research Group, Technical Bulletin,1972,20:1—40.

[25] Dreybrodt W, Buhmann D. A mass transfer model for dissolution and precipitation of calcite from solutions in turbulent motion[J]. Chemical Geology,1991,90:107—122.

[26] Harrison K, Broecker W S, Bonani G. A strategy for estimating the impact of CO₂ fertilization on soil carbon storage [J]. Global Biogeochem. Cycles,1993,7:69—80.

[27] White W B. Rate processes: chemical kinetics and karst landform development [A]. In: La Fleur RG (ed). Groundwater as a geomorphic agent[C]. Allen and Unwin, London Boston Sydney,1984:227—248.

[28] 李国芬,韦复才等. 中国 1 : 4,000,000 岩溶水文地质图[M]. 北京: 中国地图出版社,1992.

[29] Liu Z, Dreybrodt W. Dissolution kinetics of calcium carbonate minerals in H₂O-CO₂ slolutions in turbulent flow; the role of the diffusion boundary layer and the slow reaction $H_2O + CO_2 \rightarrow H^+ + HCO_3^-$ [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1997,61:2879—2889.

[30] Dreybrodt W. Processes in karst systems. Springer Series in Physical Environment[M]. Springer, Heidelberg,1988: 288.

[31] Ichikuni M. Role of water in geochemical systems[A]. Chem. Soc. Jpn. (Ed) Ions and Solvents[C]. Tokyo University Publishers[C], Tokyo,1976.

[32] Kitano Y. Environmental Chemistry of the Earth[M]. Shokabo, Tokyo,1984.

CONTRIBUTION OF CARBONATE ROCK WEATHERING
TO THE ATMOSPHERIC CO₂ SINK

LIU Zai-hua

(Institute of Karst Geology,CAGS;Karst Dynamics Laboratory,MLR, Guilin 541004,China)

Abstract: To accurately predict future CO₂ levels in the atmosphere, which are crucial for predicting global climate change, the sources and sinks of the atmospheric CO₂ and their change with time must be determined. In this paper, case studies are reviewed using published and unpublished data. Firstly the sensitivity of carbonate rock weathering (including the effects of both dissolution and reprecipitation of carbonate) to the change of soil CO₂ and run-off is discussed, and then the net amount of CO₂ absored from the atmosphere by the carbonate rock in the mainland of China and the world is determined by the hydrochemical-discharge method and carbonate rock-tablet method, to obtain an estimate of the contribution of carbonate rock weathering to the atmospheric CO₂ sink. These contributions are about 0.018 billion metric tons of carbon every year and 0.11 billon metric tons of carbon every year in China and the world, respectively. Furthermore, according to the DBL (Diffusion Bonddary Layer)-model calculation, the CO₂ sink by carbonate rock dissolution is estimated to be 0.41 billion metric tons of carbon every year in the world. Therefore, the potential CO₂ source by carbonate reprecipitation is 0.3 billon metric tons of carbon every year.

Key words: Carbonate rock weathering; Soil CO₂; Atmospheric CO₂ sink