

黑碳在全球气候和环境系统中的作用 及其在相关研究中的意义

曹军骥^{1,2}, 占长林^{1,3}

(1. 中国科学院地球环境研究所 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 陕西 西安 710075; 2. 西安交通大学
全球环境变化研究院, 陕西 西安 710049; 3. 西安交通大学 机械工程学院, 陕西 西安 710049)

摘要: 燃烧形成的黑碳粒子进入大气中可影响辐射平衡, 导致全球气候变暖, 其沉降在河流、湖泊、海洋、土壤等环境中对全球生物地球化学循环起到重要的作用, 成为当前国际地球科学研究的热点问题。综述了黑碳的定义及排放、沉降、降解过程, 并总结了其在现在及过去环境和气候系统中的重要作用与研究意义。黑碳是全球惰性有机碳库的重要组成部分, 在全球慢速碳循环中发挥潜在作用。因其具有很强的吸光特性, 它在区域气候变暖过程中扮演重要角色。沉降在不同地质载体中的黑碳难以降解, 可以保存几百万年, 为地质历史时期古气候和古环境重建研究提供重要信息。海洋沉积物过去数百万年的黑碳记录指示了天然火的演化信息, 晚第四纪黄土剖面黑碳也指示了天然火的变化信息, 最近千年的湖泊和冰芯黑碳记录既反映了天然火的信息, 也指示人类活动的信号。未来黑碳研究应进一步关注标准测量方法, 以真正理解黑碳在全球气候与环境系统中的作用。

关键词: 黑碳; 降解; 全球碳循环; 有机碳; 土壤; 沉积物; 气候变化; 火事件

中图分类号: P532 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6561(2011)02-0177-08

Research Significance and Role of Black Carbon in the Global Climate and Environmental Systems

CAO Jun-ji^{1,2}, ZHAN Chang-lin^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710075, Shaanxi, China; 2. Institute of Global Environmental Change, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China; 3. School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China)

Abstract: Black carbon (BC) particles emit into the atmosphere during the combustion process, which can directly affect the radiation balance, leading to global warming. BC that deposited in the rivers, lakes, oceans and soils plays an important role in the global biogeochemical cycles. It became a hot topic in the international geoscience research. The definition, emissions, deposition and degradation processes of BC were reviewed, and its important role and research significance in the present and past environment and climate system were summarized. BC is an important component of the inert carbon pool and it was involved in the global slow carbon cycle. Due to its strong adsorption properties, BC exerts positive impact on the regional climate warming. Since it is difficult to degrade, BC can be stored for millions of years, which provides clue for the reconstructions of paleoclimate and paleoenvironment. BC records from marine sediments indicated the evolution of natural fire over the past few million years. BC records from the Late Quaternary loess sections also showed the variation of natural fire. BC records from lacustrines and ice cores over the recent thousand years not only reflected the changes of natural fire, but also implied the signals of human activities. Future research should pay more attentions to standard measurement methods, and then the function of black carbon could be truly understood in the global climate and environment systems.

Key words: black carbon; degradation; global carbon cycle; organic carbon; soil; sediments; climate change; fire regime

收稿日期: 2011-01-04

基金项目: 国家自然科学基金杰出青年基金项目(40925009)

作者简介: 曹军骥(1971-), 男, 湖北鄂州人, 研究员, 博士研究生导师, 理学博士, 从事第四纪地质学和大气化学研究。E-mail: cao@loess.

llgg.ac.cn
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

0 引言

黑碳作为燃烧产生的一种独特颗粒态物质, 因其在地球大气、土壤、冰雪、生物、海洋等不同圈层迁移转化及全球碳循环中具有不同的地球化学行为, 越来越受到科学家关注。大气中悬浮的黑碳气溶胶粒子是影响全球气候变化不确定性的最重要因子之一, 是仅次于 CO_2 的增温组分, 在区域气候变暖中扮演重要角色^[1-5]。由于黑碳具有很高的抗氧化性和抗分解能力, 在不同地质载体中可保存上亿年之久, 对地质历史时期大气中氧含量的演化具有重要的控制作用^[6-8]。火燃烧过程中将生物体中碳转化为气态的 CO_2 和 CO , 同时也产生大量黑碳颗粒, 它们沉降在海洋或者陆相沉积物中保存起来而使碳从生物圈进入地质圈被埋藏存储起来, 这一机制被认为对全球碳循环中“失去的碳汇”具有重要贡献。由于黑碳降解速度很慢, 它也被认为代表了大气圈—生物圈快速碳循环中的一个汇, 同时是长期地质碳循环中的一个源^[9]。因此, 近年来有关大气、生态、土壤和沉积物中的黑碳研究十分活跃, 其在全球气候与环境系统中扮演主要的角色^[1-2, 5, 9-14]。

中国对于黑碳的研究起步较晚, 笔者主要评述了黑碳的定义、排放、沉降及降解, 总结了黑碳在现代和过去气候和环境系统中的作用, 并指出了未来黑碳研究的发展方向。

1 什么是黑碳

黑碳是一种在地球表面循环中随处可见的物质, 大气、土壤、沉积物、岩石、水体、雪冰中都可以发现它的踪迹。目前, 对于什么是黑碳, 还没有一个十分明确的定义。一般认为, 黑碳是化石燃料和生物质不完全燃烧产生的含碳物质的连续统一体。由于燃烧产物的复杂性, 很难去划定一个清晰的黑碳定义界限^[15]。学者在黑碳研究中如果所采用的分离技术和测定方法不同, 那么对它的命名也存在较大的差异, 描述用语包括木炭(charcoal)、焦炭(char)、烟炱(soot)、石墨碳(graphitic carbon)、元素碳(elemental carbon)、聚合碳(polymeric carbon)、丝碳(fusain)、黑碳(black carbon)等。Goldberg 定义黑碳是化石燃料或生物质不完全燃烧产生的非纯净碳元素, 包含 60% 以上的 C, 其他主要元素有 H、O、N 和 S^[15]。Hedges 等将黑碳定义为燃烧副产物的连续统一体, 包括两种类型: 一种是保持其来源物(生物质、煤等)化学特性和形态特征的低浓缩焦化颗粒物, 另一种是

高浓缩的石墨形式的碳^[16]。

2 黑碳的排放、沉降与降解

2.1 黑碳的排放

黑碳只能通过燃烧过程形成, 是化石燃料和生物质不完全燃烧产生的异质的、高浓缩的、富含碳的残留物, 主要包括烟炱、木炭、焦炭和石墨碳^[17]。这些物质在自然界中广泛存在。

据估计, 全球每年产生 50~270 Tg 黑碳, 其中 80% 以上来源于生物质燃烧^[9-10]。Streets 等估算中国区域黑碳的排放量约为 1.34 Tg/a^[18], 其中 83% 是居民燃煤和柴薪燃烧产生的。按照 Streets 等的估算结果, 中国黑碳排放量占全球化石燃料排放黑碳总量的约 1/6^[19]。尽管 Streets 等的研究方法基础较扎实, 但仍存在一些严重不足, 其黑碳排放值误差高达 8 倍, 其原因是: ①缺少第一手资料, 缺乏对广大农村及偏远地区居民的生活条件及生活习惯的深入了解, 生物质燃烧的黑碳排放量估计不准确; ②电厂、工业和居民燃煤源的燃烧条件相差极大, 以相同的黑碳排放系数来进行计算不符合实际情况; ③机动车黑碳的排放因子可能偏高; ④未考虑黑碳排放速率的季节性变化; ⑤在预测 2020 年黑碳排放量时, 认为中国的控制技术落后美国 30 年, 故参照美国 1990 年的排放水平进行估算, 其局限性是明显的。由于黑碳排放量是研究中国气溶胶的基本参数, 对模式计算、气候辐射强迫估算十分关键, 因此开展中国黑碳排放源清单研究工作很重要。

2.2 黑碳的沉降

一旦黑碳进入到大气中, 大气化学过程会改变它的性质。当颗粒物大小增加时, 干沉降过程也会加强。细小粒子在大气中的停留时间是由携带粒子的浓度和预先存在的细粒子的浓度决定的。在城市地区, 其停留时间大约是 1 h, 而在相对未污染的上对流层, 其停留时间可能达到 7.85 d, 但如果假设黑碳排放是亲水的, 则停留时间减少到 5.57 d^[20]。各种燃烧过程排放的大部分黑碳进入大气后, 将最终沉降下来, 一般储存在陆地土壤中, 还有一部分通过风力搬运、沉降以及地表径流和雨水的冲刷作用, 最终在河流、湖泊、海洋等环境中沉积下来。模型计算全球总的黑碳干、湿沉降通量分别为 3.0、9.3 Tg/a^[20]。黑碳作为陆地(土壤)和水生环境(沉积物)中有机碳的重要组成部分, 在全球生物地球化学循环和碳循环中起到重要作用^[9]。由于黑碳的生物化学惰性和热稳定性具有极长的环境周期, 其对人类健康、地球

辐射热量平衡、海洋碳循环和土壤碳库储量都有重要影响^[11], 而保存在不同地质载体中的黑碳为恢复过去的历史提供了可能性。

2.3 黑碳的降解

最近的研究结果表明, 经过一定的时间, 自然环境中一部分黑碳都会发生降解^[11, 21]。自末次冰期最盛期以来, 按照全球每年产生 50~270 Tg 黑碳估算, 黑碳应该占土壤总有机碳库的 25%~125%^[10], 但是很多研究中得到的结果比这个数值明显偏低。如果黑碳不发生降解, 那么地球表面将在 0.1 Ma 内全部被黑碳所覆盖^[15]。

光化学氧化和微生物降解被认为是两种主要的黑碳降解机制^[15]。随着对黑碳研究的深入, 学者发现黑碳在环境中逐渐损失的过程主要存在 3 种机制。一种可能的黑碳损失机制是多频发大火的氧化作用。Czimezik 等发现在大火发生频率低的地区, 黑碳在土壤有机层的含量高达 720 kg/hm², 但是在火发生频率高的地区, 黑碳含量却低于 50 kg/hm²^[22]。另一种损失机制可能是黑碳的慢速氧化和溶出作用。Middelburg 等认为在有氧条件下, 经过 0.01~0.02 Ma 海洋沉积物中 64% 的黑碳发生了降解^[23]。Bird 等发现在通气条件良好的热带土壤环境中, 木炭和元素碳经过几十年或者上百年就会发生降解^[24]。氧化作用同时也可能增加黑碳的水溶性, 在一些河流和海洋水体的溶解性有机质中发现了与黑碳具有相同结构的物质^[25]。第三种机制是微生物降解作用。Baldock 等在微生物接种木炭实验过程中, 发现黑碳的降解速率随着焦化温度的升高而降低^[26]。

3 黑碳在现代气候和环境系统中的作用

3.1 黑碳在全球碳循环中的作用

有机碳库是碳循环中的一个重要储库, 其组成包括大气、土壤和海洋 3 个储库, 这 3 个储库的大小目前还不清楚。在概念上, 可以把有机碳库划分为活性有机碳库和惰性有机碳库。活性有机碳库比较小, 有机质在几年或几十年间就能发生降解; 惰性有机碳库是稳定的碳库, 可以在土壤中保存几百至上千年。土壤中黑碳的放射性¹⁴C 年龄要比有机质高得多, 这也证实了黑碳比非燃烧形成的有机质更加稳定, 且难以降解。黑碳是惰性有机碳库的重要组成部分, 土壤和沉积物中的黑碳可能作为长期的碳库在全球慢速碳循环过程中发挥着潜在的作用。Seiler 等最先评价了黑碳作为碳库在全球碳汇中的作用, 他们根据过去的人口和土地利用数据资料估算出全球每年的黑碳产量为 500~1700 Tg^[27]。Crutzen 等对之前的黑碳产量进行了修正, 他们估算全球每年的黑碳产量为 200~600 Tg, 而且这部分碳库可能是重要的氧源^[28]。1995 年, Kuhlbusch 等估算出全球每年通过生物质燃烧形成 50~270 Tg 黑碳^[29]。表 1 列出了活性有机碳库中有机碳和黑碳的大小通量。

土壤中黑碳的放射性¹⁴C 年龄可以达到几千年^[30], 因此被认为是大气—生物圈慢速碳循环的一个储库, 而且是地球长期碳循环的一个重要来源。土壤中发现木炭和烟炱已经有几个世纪, 很多学者也想设法去分析它们的储量大小。但是由于黑碳的种类太多, 储库的不均匀分布及定量分析方法的限制,

表 1 活性有机碳库中有机碳和黑碳的大小通量

Tab. 1 Sizes and Flux Rates of Organic Carbon and Black Carbon from Active Organic Carbon Reservoirs

| 有机碳库/迁移方式 | 碳产量/(Gt·a ⁻¹) | 黑碳产量/(Gt·a ⁻¹) | 黑碳在储库或通量中质量分数/% |
|--------------|---------------------------|----------------------------|-----------------|
| 来源 | | | |
| 化石燃料燃烧进入大气层 | 5.5 | 0.012~0.024 | 0.2~0.4 |
| 生物质燃烧进入土壤 | 1.7 | 0.05~0.27 | 3~16 |
| 成岩作用进入河流 | 不清楚 | 不清楚 | |
| 迁移 | | | |
| 河流溶解有机碳进入海洋 | 0.2 | 不清楚 | 不清楚 |
| 河流颗粒有机碳进入海洋 | 0.2 | 0.02 | 10 |
| 海洋颗粒有机碳进入沉积物 | 0.1 | 0.01 | 10 |
| 储库 | | | |
| 生物圈 | 550~680 | 0 | |
| 土壤 | 1580 | <160 | <10 |
| 海洋沉积物 | 150 | 约 30 | 约 20 |
| 海洋溶解有机碳 | 700 | 不清楚 | 不清楚 |
| 海洋颗粒有机碳 | 25 | 不清楚 | 不清楚 |

注: 引自文献[31]。

黑碳库的大小还无法确定^[32]。黑碳对全球碳循环的贡献究竟有多大,是怎样参与到碳循环过程,又是如何转化的,这些基本问题还有待进一步深入研究。为了更好地说明黑碳在全球碳循环中的重要作用,很多学者通过黑碳与总有机碳的质量之比来表征样品中黑碳对有机碳的贡献(表 2)。

表 2 黑碳在地球各种介质碳库中的含量

Tab. 2 Black Carbon Concentration in Earth's Various Geomedia

| 采样介质及采样点 | 全球有机碳库/ 10^{15} g | 黑碳与总有机碳的质量之比/% | 定量分析方法 |
|------------------|---------------------|----------------|---|
| 新沉积物 | 1 000 | | |
| 远洋沉积物 | 200 | | |
| 东北太平洋深海盆地 | | 15±2 | H ₂ CrO ₄ /H ₂ SO ₄ |
| 北海 | | 16~ 61 | 375 °C/ 14 h/ 空气 |
| 地中海东部 | | 25~ 39 | 375 °C/ 14 h/ 空气 |
| 黑海西北部 | | 13~ 24 | 375 °C/ 14 h/ 空气 |
| Madeira 深海盆地 | | 13~ 40 | 375 °C/ 14 h/ 空气 |
| 海滨沉积物 | 800 | | |
| 西北大西洋缅甸湾 | | 3~ 9 | 375 °C/ 24 h/ 空气 |
| 东北太平洋华盛顿海岸 | | 1.0±0.2 | 375 °C/ 24 h/ 空气 |
| 华盛顿海岸 | | 2.6±0.4 | 375 °C/ 24 h/ 空气 |
| 东太平洋墨西哥湾海岸 | | 0.05~ 0.14 | 375 °C/ 24 h/ 空气 |
| 湖泊沉积物 | | | |
| 华盛顿湖 | | 0.03±0.01 | 375 °C/ 24 h/ 空气 |
| 法国中部 Pavin 湖 | | 2~ 19 | H ₂ CrO ₄ /H ₂ SO ₄ |
| 斯洛文尼亚多个湖泊 | | < 10 | 375 °C/ 24 h/ 空气 |
| 河流沉积物 | | | |
| 美国 Buffalo 河 | | 7.9±1.5 | 375 °C/ 24 h/ 空气 |
| 荷兰 Schelde 河口 | | 17~ 41 | 375 °C/ 14 h/ 空气 |
| 中国长江 | | 26.9 | 375 °C/ 18 h/ 空气 |
| 表层土 | 1 600 | | |
| 森林土壤 | 790 | | |
| 西伯利亚北方针叶林 | | 1.6~ 4.5 | 苯多羧酸分子标志物法 |
| 德国锥形土 | | 30 | 紫外辐射+ 核磁共振 |
| 草原土壤 | 560 | | |
| 北美 | | 4~ 17 | 苯多羧酸分子标志物法 |
| 美国德克萨斯州北部 | | 12~ 19 | 紫外辐射+ 核磁共振 |
| 农田土壤 | 130 | | |
| 美国很多地区 | | 10~ 35 | 紫外辐射+ 核磁共振 |
| 德国黑钙土 | | 15~ 19 | 紫外辐射+ 核磁共振 |
| 水体中 | 700 | | |
| 溶解性微粒 | 30 | | |
| 密西西比河, 微粒 | | 2~ 28 | 375 °C/ 24 h/ 空气 |
| 巴西 Madeira 河, 微粒 | | 8.2±1.6 | 375 °C/ 24 h/ 空气 |
| 墨西哥湾, 微粒 | | 0.9~ 2.6 | 苯多羧酸分子标志物法 |

注: 据文献^[33, 34]。

3.2 气候效应

黑碳是大气气溶胶中最主要的光学吸收成分,其光吸收特性会降低大气能见度,还可以加热空气导致全球变暖^[3],并通过改变云层凝结核的吸湿能力来影响云层的反射率,同时太阳光对黑碳的加热作用会减少天空中的云量^[35]。了解地球辐射平衡最大的不确定性是由于大气气溶胶的直接和间接强迫作用,而辐射强迫会直接导致气候变化。黑碳在全球辐射平衡研究中是一个重要参数,在某些地区,黑碳的存在可以造成气溶胶辐射强迫由负辐射效应到正辐射效应的转变,导致一个净的增温效应。如果黑碳传输到云滴中,也会使气溶胶的间接效应发生从负到正的转变。Ramanathan 等把卫星数据与飞机航测和地面观测数据结合起来,估算黑碳的致暖效应达到了 0.9 W/m^2 ,仅次于 CO₂ 的 1.66 W/m^2 ^[36]。此外,黑碳对太阳直接辐射的吸收导致到达地表的太阳辐射减少,从而导致地表变暗,这种变暗会被其他非黑碳气溶胶的直接和间接效应进一步加强,并进一步影响到南亚水汽循环和季风减弱^[36]。

黑碳气溶胶在影响地球辐射的同时还会产生一定的气候效应。Wang 用 CCM3 模式研究了 1978—1998 年黑碳气溶胶的气候效应,发现黑碳气溶胶可影响区域对流和大气环流,进而影响大气温度和降水^[37]。Menon 等的模拟结果表明,在过去的 20 年,中国北方的干旱和南方的洪涝灾害可能与来自中国和印度排放的黑碳气溶胶有关^[3]。因此,有学者提出减少黑碳气溶胶的排放量可能是减缓全球变暖的最有效手段^[38]。

3.3 黑碳在土壤环境中的作用

生物质燃烧生成的焦炭是黑碳的一种,其多孔结构有许多潜在的优良物理特性,例如较高的比表面积和羧基、羟基、酚羟基等多种功能团。因此,焦炭具有较强的吸附能力,而且一般都具有疏水性,使其有利于吸附土壤和沉积物中的重金属和有机污染物(如 PAHs),并且疏水性可能是土壤腐殖质形成的一个重要因素^[39-41];焦炭还能吸附植物根系分泌物、凋落物的分解产物和微生物分解副产物等许多化合物,对保持土壤肥力有重要作用^[14];焦炭能够增加土壤的持水能力,减少土壤的容积密度;焦炭还可以作为碱金属和磷酸盐的储库,为它们提供阳离子交换场所^[14]。焦炭被认为是一种土壤改良剂,不仅创造了一个长期碳库,而且还可以改善土壤的物理性能并减少环境污染。最近的研究表明,主要黑碳组成的生物碳(biochar)具有从大气圈吸收排除

二氧化碳的巨大潜力^[42]。

4 黑碳在过去气候和环境系统中的作用

如前所述,黑碳最终将在各种地质沉积物中保存下来,是源区植被、气候及风力作用的综合产物,这也为研究地球过去的气候与环境状况提供了新的途径。

4.1 海洋沉积物黑碳

1973年,Smith等第一次发表海洋沉积物中黑碳测量结果以来,并将黑碳首次用于指示古火事件的演化历史^[43]。Verardo等通过研究东部大西洋附近RC24-07钻孔中0.2 Ma以来由生物质燃烧产生的木炭认为,在冰期深海沉积物中,木炭是沉积物总有机碳的重要组成部分,质量分数超过50%^[44]。木炭的沉积通量也在冰期达最大值,这与冰期生物量低的特点相反。Bird等以东赤道大西洋Sierra Leone隆起上一个岩芯ODP-668B为研究对象,分析了1 Ma以来黑碳丰度变化^[45]。黑碳的峰值只发生在气候从间冰期向冰期变化的时期。在撒哈拉以南非洲地区,前几次间冰期气候温暖湿润,森林向北扩张到大草原区;而冰期时气候相对寒冷干旱,沙漠向南扩张。这两种气候条件下都不会产生高的火灾发生率。从间冰期向冰期转变过程中,区域气候不稳定,变化太大,导致在湿润时期生物量积累,然后在干旱时期产生高强度的火灾。Jia等通过中国南海北部的海洋沉积物黑碳及其碳同位素测量,获得了过去30 Ma的变化历史,结果表明C₄植被在早中新世出现在东亚地区,这比晚中新世至上新世的C₄植被扩张要早很长时间^[46]。

4.2 黄土黑碳

黄土高原覆盖了中国中部约 $5 \times 10^5 \text{ km}^2$ 的面积。作为风成堆积物的黄土-古土壤序列是研究长期地质历史气候变化的重要载体。学者已经通过地质、地球化学、生物等各种指标重建了黄土高原地区的古气候变化特征,同时指明了这种气候变化受控于东亚季风强弱变化以及其与全球气候变化之间的某种同步性^[47-49],这些研究结果为研究黑碳与古气候变化之间的关系提供了很好的基础。最近10多年来,黑碳的研究也已经在黄土-古土壤研究中开展起来^[50-52],得到了许多重要的研究成果,如基本明确了火事件与气候事件、黑碳浓度与有机碳稳定同位素之间以及火事件与气候变化(如由湿润向干旱化转变的时期)之间的关系。如Wang等对黄土高原3个剖面的黑碳测量分析,结果表明冰期黑碳质

量沉积速率是间冰期的2~3倍^[51]。Zhou等测定了灵台黄土剖面0.37 Ma来黄土-古土壤样本的元素碳含量,并结合孢粉资料及其他一些古气候替代性指标,认为在气候不稳定的过渡时期,特别是湿润转向干旱的时期容易发生大火^[52]。但是,这些研究在测量方法上有局限性,将不同类型黑碳作为一个整体测量,并且将黑碳主要看做火事件的指代物,但未明确这种火事件的影响范围。然而由于这种测量本身包含了不同类型的黑碳(即不同粒径的黑碳),其可以作为区域火事件的指代物,因此也基本反映了其与气候变化的一致性^[45,50-52];但是这些测量方法由于不能区分不同类型(粒径)的黑碳,无法反映更大(如半球或全球)尺度的火事件,因此忽视了火事件可以通过影响大气物质组成改变气候的重要作用,即无法获得黑碳气溶胶的变化规律,与大气辐射强迫直接联系,从而建立与古气候的直接关系。

4.3 湖泊沉积物黑碳

在过去10多年中,已有学者利用湖泊沉积物中的黑碳记录来恢复化石燃料的使用历史及人为活动的影响强度^[53-54]。Long等研究东太平洋Oregon海岸山脉中部Little湖泊沉积柱中高分辨率石墨记录,重建了过去9000年的火灾历史,认为火灾频率随气候变化而变化^[53]。在早全新世温暖干旱期,火灾平均间隔时间是(110±20)年;在中全新世寒冷潮湿期,火灾平均间隔时间延长到(160±20)年;在晚全新世更加寒冷多雨期,火灾平均间隔时间(230±30)年。Muri等利用热氧化法对5个高海拔湖泊沉积物进行黑碳分析,认为大约在20世纪50年代黑碳浓度开始增加,70至80年代达到最大值,原因可能是工业化的发展及化石燃料使用的增多;从90年代开始,黑碳浓度急剧下降,可能是由于研究区采取措施控制污染物排放的加剧,另外燃料结构的转换(由煤、石油等向天然气的转换)也是排放量降低的重要原因^[54]。韩永明等通过岱海与太湖沉积物焦炭和烟炱浓度对比显示,两个湖泊焦炭浓度和通量变化受局地火事件影响,无明显规律;而烟炱具有相似的变化历史,主要是在1970年代后期急剧升高,与中国工业化历史一致^[55]。烟炱粒径细小,具区域传输特点,可以通过沉积物指示大气烟炱。结合当前气溶胶烟炱浓度,韩永明等恢复了岱海与太湖地区最近200年来大气烟炱浓度^[55]。其变化趋势与200年来北半球温度对比显示,大气烟炱中的高浓度对应高温,低浓度对应低温。这种历史关系进一步证实大气烟炱在全球增温中具有极其重要的作用。

4.4 冰芯黑碳

虽然有学者在 20 世纪 80 年代初就开始进行雪冰黑碳的研究^[56],但是直到 90 年代才开始冰芯黑碳记录的研究工作。由于冰芯沉积物具有高分辨率特征,研究工作主要集中在过去 200 年来的黑碳历史及其指示的工业化历史。Cachier 等对格陵兰 Eurocore 冰芯黑碳分析认识到,在工业革命以前冰芯中黑碳的浓度很低,但从 1850 年西方工业革命后就明显升高^[57]。Chylek 等恢复的 GISP2 冰芯黑碳历史揭示,1989—1990 年黑碳沉降量(2.0×10^{-9})与 1670 年以前的沉降量几乎相同^[58]。Lavanchy 等通过对阿尔卑斯山 Colle Gnifetti 冰芯研究,提供了反映欧洲地区人类排放历史的黑碳记录^[59]。McConnell 等研究表明,由于北半球森林火和工业活动的影响,黑碳浓度自 1788 年以来一直呈升高趋势,特别是自 1850 年工业革命以来,工业排放导致冰芯黑碳浓度有 7 倍的增加,其高峰值出现在 1906—1910 年,1951 年以后黑碳浓度相对低但仍呈增长趋势^[60]。在 1906—1910 年的黑碳高峰值时段,估算的黑碳近地面气候辐射效应是 3 W/m^2 ,这是工业革命前黑碳辐射值的 8 倍。Ming 等恢复了珠穆朗玛峰冰芯记录中过去 50 年黑碳变化历史,并讨论了其气候意义^[61]。最近通过青藏高原 5 支冰芯黑碳过去 50 年变化历史的恢复研究,结果表明 20 世纪 50 至 60 年代欧洲黑碳高排放对青藏高原西部、北部的冰川融化有重要贡献^[62];80 年代中期以来青藏高原东南部与南部雪冰黑碳含量的持续增长则显示南亚地区的黑碳排放对青藏高原冰川中的积累占主导作用,并且非季风季节黑碳含量是季风季节的 3 倍(图 1),这对青藏高原冰川的提前消融具有贡献。

5 当前黑碳研究存在问题及发展方向

黑碳研究至今已有近 40 年的历史,但是到目前为止,对于什么是黑碳尚没有一个十分明确的、被大多数学者广泛接受的定义。这主要有两个原因:首先,黑碳是燃烧产物形成的连续统一体,各种组分之间由于物理和化学性质的差异,难以进行区分;其次,对黑碳进行定量分析还没有一种标准的测量方法,不同的方法测得的结果差异较大。为了更好地对不同类型的黑碳进行比较分析,1999 年在第九届 Goldschmidt 会议上成立了一个国际指导委员会,该委员会在 2000 年提出了一系列具有代表性的黑碳基准参考物。Hammes 等采用该委员会提出的参考物在全世界 17 个实验室用 12 种方法对比测量了

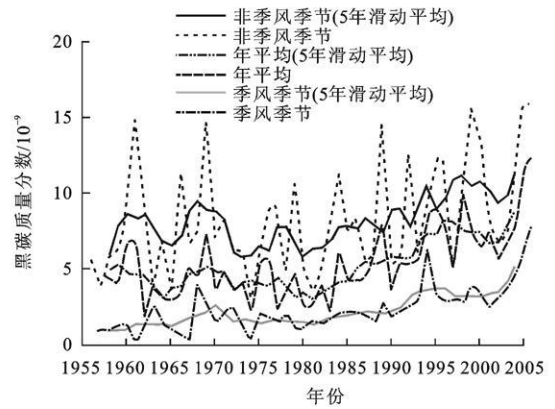


图 1 1955 年以来青藏高原东南部冰芯黑碳在非季风季节、季风季节及年平均的含量变化

Fig. 1 Black Carbon Contents in Non-monsoon, Monsoon and Annual Average in Ice Core at the Southwest of the Qinghai-Tibet Plateau Since 1955

土壤、沉积物、水体、大气中火燃烧形成的黑碳,结果表明不同的方法对不同环境介质中黑碳测量结果相差很大,主要原因是一些方法将非黑碳类的物质归为黑碳^[12]。因此,仍需要更深入研究来准确定义黑碳,并发展一种广受接纳的统一分析方法。

黑碳作为土壤有机质的一个重要组分,被认为是一个稳定的碳库,在全球慢速碳循环过程中扮演着重要角色。要想知道黑碳对于全球碳循环贡献的大小,就需要了解黑碳的全球储量及分布情况。黑碳在土壤中的储量大小与燃烧温度、氢碳摩尔分数比和氧碳摩尔分数比、土壤特性以及气候条件等因素有关,这些因素同时还影响黑碳的降解速率,但是影响程度大小还不清楚。已有研究表明,海洋沉积物中的黑碳储量大小明显被高估,其中有一部分被定义为燃烧产生的黑碳物质其实是古老岩石中的石墨态黑碳经风化后被搬运到海滨沉积下来的^[32],那么“丢失”的那部分黑碳去了哪里?如果没有储存在海洋水体、河流、土壤或者大气中,那么在到达这些环境介质之前黑碳就已经降解了,但是很少有直接的证据表明这种过程的存在。要弄清楚自然环境中黑碳逐渐消失的过程,就必须加强对黑碳降解(生物降解、真菌降解和非生物降解)机理方面的研究,这也是目前黑碳研究的重点。认识黑碳降解的地球化学过程以及在环境中的迁移转化过程,对于正确评价黑碳在全球碳循环中的作用有重要指导意义。

冰芯和湖泊、海洋沉积物中的黑碳记录作为良好的替代性指标,在地质历史时期古火事件以及古环境的重建中发挥着重要作用,需要进一步扩展各类沉积物的黑碳历史研究。黑碳在冰芯或者沉积物

中浓度的高低跟古火事件的发生频率和强度大小及气候环境变化之间的联系,有待进一步深入研究。

参考文献:

- [1] IPCC. Intergovernmental Panel on Climate Change, Climate Change[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- [2] Jacobson M Z. Strong Radiative Heating Due to the Mixing State of Black Carbon in Atmospheric Aerosols[J]. Nature, 2001, 409: 695-697.
- [3] Menon S, Hansen J, Nazarenko L, et al. Climate Effects of Black Carbon Aerosols in China and India[J]. Science, 2002, 297: 2250-2253.
- [4] Venkataraman C, Habib G, Figuren-Fernandez A, et al. Residential Biofuels in South Asia: Carbonaceous Aerosol Emissions and Climate Impacts[J]. Science, 2005, 307: 1454-1456.
- [5] Gustafsson Ö, Krusa M, Zencak Z, et al. Brown Clouds over South Asia: Biomass or Fossil Fuel Combustion? [J]. Science, 2009, 323: 495-498.
- [6] Wolbach W S, Gilmour I, Anders E, et al. Global Fire at the Cretaceous: Tertiary Boundary [J]. Nature, 1988, 334: 665-669.
- [7] Cope M J, Chaloner W G. Fossil Charcoal as Evidence of Past Atmospheric Composition[J]. Nature, 1980, 283: 647-649.
- [8] Belcher C M, McElwain J C. Limits for Combustion in Low O₂ Redefine Paleatmospheric Predictions for the Mesozoic [J]. Science, 2008, 321: 1197-1200.
- [9] Kuhlbusch T A J. Ocean Chemistry: Black Carbon and the Carbon Cycle[J]. Science, 1998, 280: 1903-1904.
- [10] Masiello C A, Druffel E R. Black Carbon in Deep-sea Sediments[J]. Science, 1998, 280: 1911-1913.
- [11] Masiello C A. New Directions in Black Carbon Organic Geochemistry[J]. Marine Chemistry, 2004, 92(1/2): 201-213.
- [12] Hammes K, Schmidt M W I, Smernik R J, et al. Comparison of Quantification Methods to Measure Fire derived(Black/elemental) Carbon in Soils and Sediments Using Reference Materials from Soil, Water, Sediment and the Atmosphere[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2007, 21(GB3016). DOI: 10.1029/2006GB002914.
- [13] Lynch A H, Beringer J, Kershaw P, et al. Using the Paleorecord to Evaluate Climate and Fire Interactions in Australia [J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 2007, 35: 215-239.
- [14] DeLuca T H, Aplet G H. Charcoal and Carbon Storage in Forest Soils of the Rocky Mountain West[J]. Frontiers in Ecology and the Environment, 2008, 6(1): 18-24.
- [15] Goldberg E. Black Carbon in the Environment[M]. New York: John Wiley and Sons, 1985.
- [16] Hedges J I, Eglinton G, Hatcher P G, et al. The Molecularly-uncharacterized Component of Nonliving Organic Matter in Natural Environments[J]. Organic Geochemistry, 2000, 31(10): 945-958.
- [17] Liang B Q, Lehmann J, Solomon D, et al. Stability of Biomass-derived Black Carbon in Soils[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(24): 6069-6078.
- [18] Streets D G, Gupta S, Waldhoff S T, et al. Black Carbon Emissions in China[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(25): 4281-4296.
- [19] Chameides W L, Bergin M. Climate Change: Soot Takes Center Stage[J]. Science, 2002, 297: 2214-2215.
- [20] Gelencser A. Carbonaceous Aerosol[M]. New York: Springer-Verlag, 2005.
- [21] Schmidt M W. Biogeochemistry: Carbon Budget in the Black [J]. Nature, 2004, 427: 305-307.
- [22] Czimczik C I, Schmidt M W I, Schulze E D. Effects of Increasing Fire Frequency on Black Carbon and Organic Matter in Podzols of Siberian Scots Pine Forests[J]. European Journal of Soil Science, 2005, 56(3): 417-428.
- [23] Middelburg J J, Nieuwenhuize J, Van Breugel P. Black Carbon in Marine Sediments[J]. Marine Chemistry, 1999, 65(3/4): 245-252.
- [24] Bird M I, Moyo C, Veenendaal E M, et al. Stability of Elemental Carbon in a Savanna Soil[J]. Global Biogeochemical Cycles, 1999, 13(4): 923-932.
- [25] Mannino A, Harvey H R. Black Carbon in Estuarine and Coastal Ocean Dissolved Organic Matter[J]. Limnology and Oceanography, 2004, 49(3): 735-740.
- [26] Baldock J A, Smernik R J. Chemical Composition and Bioavailability of Thermally Altered Pinus Resinosa(Red Pine) Wood[J]. Organic Geochemistry, 2002, 33(9): 1093-1109.
- [27] Seiler W, Crutzen P J. Estimates of Gross and Net Fluxes of Carbon Between the Biosphere and the Atmosphere from Biomass Burning[J]. Climatic Change, 1980, 2(3): 207-247.
- [28] Crutzen P J, Andreae M O. Biomass Burning in the Tropics: Impact on Atmospheric Chemistry and Biogeochemical Cycles [J]. Science, 1990, 250: 1669-1678.
- [29] Kuhlbusch T A J, Crutzen P J. Toward a Global Estimate of Black Carbon in Residues of Vegetation Fires Representing a Sink of Atmospheric CO₂ and a Source of O₂[J]. Global Biogeochemical Cycles, 1995, 9(4): 491-501.
- [30] Preston C M. Biogeochemistry: Fire's Black Legacy[J]. Nature Geoscience, 2009, 2(10): 674-675.
- [31] Druffel E R M. Comments on the Importance of Black Carbon in the Global Carbon Cycle[J]. Marine Chemistry, 2004, 92(1/2): 197-200.
- [32] Dickens A F, Glinas Y, Masiello C A, et al. Reburial of Fossil Organic Carbon in Marine Sediments[J]. Nature, 2004, 427: 336-339.
- [33] 韩永明, 曹军骥. 环境中的黑碳及其全球生物地球化学循环[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2005, 25(1): 125-132.
- [34] Hockaday W C. The Organic Geochemistry of Charcoal Black Carbon in the Soils of the University of Michigan Biological Station[D]. Columbus: The Ohio State University, 2006.
- [35] Ackerman A S, Toon O B, Stevens D E, et al. Reduction of

- Tropical Cloudiness by Soot [J]. *Science*, 2000, 288: 1042-1047.
- [36] Ramanathan V, Carmichael G. Global and Regional Climate Changes Due to Black Carbon[J]. *Nature Geoscience*, 2008, 1(4): 221-227.
- [37] Wang C. A Modeling Study on the Climate Impacts of Black Carbon Aerosols[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2004, 109(D03106). DOI: 10. 1029/ 2003JD004084.
- [38] Jacobson M Z. Control of Fossil-fuel Particulate Black Carbon and Organic Matter, Possibly the Most Effective Method of Slowing Global Warming [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2002, 107(4410). DOI: 10. 1029/ 2001JD001376.
- [39] Sander M, Pignatello J J. Characterization of Charcoal Adsorption Sites for Aromatic Compounds: Insights Drawn from Single-solute and Bi-solute Competitive Experiments[J]. *Environment Science Technology*, 2005, 39(6): 1606-1615.
- [40] Czimczik C I, Preston C M, Schmidt M W I, et al. How Surface Fire in Siberian Scots Pine Forests Affects Soil Organic Carbon in the Forest Floor: Stocks, Molecular Structure, and Conversion to Black Carbon [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2003, 17. DOI: 10. 1029/ 2002GB001956.
- [41] Piccolo A, Spaccini R, Nieder R, et al. Sequestration of a Biologically Labile Organic Carbon in Soils by Humified Organic Matter[J]. *Climatic Change*, 2004, 67(2/ 3): 329-343.
- [42] Marris E. Putting the Carbon Back: Black Is the New Green [J]. *Nature*, 2006, 442: 624-626.
- [43] Smith D M, Griffin J J, Goldberg E D. Elemental Carbon in Marine Sediments: a Baseline for Burning[J]. *Science*, 1973, 241: 268-270.
- [44] Verardo D J, Ruddiman W F. Late Pleistocene Charcoal in Tropical Atlantic Deep-sea Sediments: Climatic and Geochemical Significance[J]. *Geology*, 1996, 24(9): 855-857.
- [45] Bird M I, Cali J A. A Million-year Record of Fire in Sub-Saharan Africa[J]. *Nature*, 1998, 394: 767-769.
- [46] Jia G D, Peng P A, Zhao Q H, et al. Changes in Terrestrial Ecosystem Since 30 Ma in East Asia: Stable Isotope Evidence from Black Carbon in the South China Sea[J]. *Geology*, 2003, 31(12): 1093-1096.
- [47] 刘东生. 黄土与环境[M]. 北京: 科学出版社, 1985.
- [48] An Z S. The History and Variability of the East Asian Paleomonsoon Climate[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2000, 19(1/ 2): 171-187.
- [49] An Z S, Kutzbach J E, Prell W L, et al. Evolution of Asian Monsoons and Phased Uplift of the Himalaya-Tibetan Plateau Since Late Miocene Times[J]. *Nature*, 2001, 411: 62-66.
- [50] Yang Y, Shen C D, Yi W X, et al. The Elemental Carbon Record in Weinan Loess Section Since the Last 21 ka[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2001, 46(18): 1541-1543.
- [51] Wang X, Peng P A, Ding Z L. Black Carbon Records in Chinese Loess Plateau over the Last Two Glacial Cycles and Implications for Paleofires[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2005, 223(1/ 2): 9-19.
- [52] Zhou B, Shen C D, Sun W D, et al. Elemental Carbon Record of Paleofire History on the Chinese Loess Plateau During the Last 420 ka and Its Response to Environmental and Climatic Changes[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2007, 252(3/ 4): 617-625.
- [53] Long C J, Whitlock C, Bartlein P J, et al. A 9000-year Fire History from the Oregon Coast Range, Based on a High-resolution Charcoal Study [J]. *Canadian Journal of Forest Research*, 1998, 28(5): 774-787.
- [54] Muri G, Cermelj B, Faganeli J, et al. Black Carbon in Slovenian Alpine Lacustrine Sediments[J]. *Chemosphere*, 2002, 46(8): 1225-1234.
- [55] 韩永明, 曹军骥, 金章东, 等. 岱海与太湖沉积物焦碳和烟炱最近 200 年历史对比研究[J]. *第四纪研究*, 2010, 30(3): 550-558.
- [56] Clarke A D, Noone K J. Soot in the Arctic Snowpack: a Cause for Perturbations in Radiative Transfer[J]. *Atmospheric Environment*, 1985, 19(12): 2045-2053.
- [57] Cachier H, Pertuisot M H. Particulate Carbon in Arctic Ice: Ice Archives in Antarctica and Greenland[J]. *Analysis*, 1994, 22(7): 34-37.
- [58] Chylek P, Johnson B, Damiano P A, et al. Biomass Burning Record and Black Carbon in the GISP2 Ice Core[J]. *Geophysical Research Letters*, 1995, 22(2): 89-92.
- [59] Lavanchy V M H, G²ggeler H W, Schotterer U, et al. Historical Record of Carbonaceous Particle Concentrations from a European High-alpine Glacier(Colle Gnifetti, Switzerland) [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1999, 104(D17): 21227-21236.
- [60] McConnell J R, Edwards R, Kok G L, et al. 20th-century Industrial Black Carbon Emissions Altered Arctic Climate Forcing[J]. *Science*, 2007, 317: 1381-1384.
- [61] Ming J, Cachier H, Xiao C, et al. Black Carbon Record Based on a Shallow Himalayan Ice Core and Its Climatic Implications[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, 8(5): 1343-1352.
- [62] Xu B Q, Cao J J, Hansen J, et al. Black Soot and the Survival of Tibetan Glaciers[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009, 106(52): 22114-22118.