



中国石灰岩化学风化碳汇时空演变特征分析

李汇文^{1,2,3}, 王世杰^{1,2}, 白晓永^{1,2*}, 操玥^{1,2,3}, 吴路华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. 中国科学院地球化学研究所, 贵州省科技厅普定喀斯特研究综合试验站, 安顺 562100;
3. 中国科学院大学, 北京 100049

* 通讯作者, E-mail: baixiaoyong@vip.skleg.cn

收稿日期: 2018-06-25; 收修改稿日期: 2018-11-20; 接受日期: 2018-12-24; 网络版发表日期: 2019-03-04

喀斯特科学研究中心联合基金项目(编号: U1612441)、国家重点研发计划项目(编号: 2016YFC0502102、2016YFC0502300)、中国科学院西部之光人才培养计划A类(2018)项目、中国科学院科技服务网络计划项目(编号: KFJ-STG-ZDTP-036)、国际合作局国际伙伴计划项目(编号: 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(编号: 黔科合平台人才[2016]5648)、国家自然科学基金项目(批准号: 41571130074、41571130042)和贵州省科技计划项目(编号: 2017-2966)资助

摘要 明确区域乃至全球碳酸盐岩化学风化碳汇的量级、空间格局及演变特征对解决陆地遗失碳汇难题、碳循环系统收支不平衡等问题具有极其重要的意义. 为此, 文章利用长时间高精度生态气象水文栅格数据以及中国和周边44个流域的监测数据, 基于随机森林算法及碳酸盐岩最大潜在溶蚀模型, 对中国碳酸盐岩中最主要的岩石类型即石灰岩在2000~2014年的化学风化碳汇进行估算, 并对其空间格局、演变特征及趋势进行系统分析. 结果显示: 中国石灰岩区域 Ca^{2+} 及 HCO_3^- 离子活度系数高值主要分布于中国北方和西北区域, 整体上呈现出由西北向东南逐渐减少的态势; 中国2000~2014年石灰岩年均风化碳汇通量为 $4.28\text{t C km}^{-2}\text{ a}^{-1}$, 各区域差别较大, 高值主要分布在中国东南岩溶区域, 并且呈现出由西北向东南逐级递增的状态; 在纬度上, 中国南方 28.14°N 以南是通量波动最大的区域, 整体上通量随着纬度的降低而呈现出增加的趋势; 在气候带上, 亚热带与热带区域是通量最大的区域, 对于寒带、中温带、暖温带以及温带区域, 荒漠气候带是这些气候类型中通量最小的区域, 而草原气候带及阔叶林气候带是通量最大的区域; 基于像元的趋势分析显示, 中国石灰岩风化碳汇处于轻微增加的状态, 其通量增长速率约为 $0.036\text{t C km}^{-2}\text{ a}^{-1}$; 全国石灰岩风化碳汇总量为 7.07Tg C a^{-1} , 在研究期间处于波动的状态, 在2002、2008及2010年为总量最大的三个年份, 在2011年为最低, 同样处于轻微增加的趋势, 其增长速率约为 0.06Tg C a^{-1} ; 西藏自治区是中国石灰岩风化碳汇最大的行政区, 总量达到了 1.20Tg C a^{-1} , 南方岩溶区为中国石灰岩风化碳汇最大的岩溶分区, 总量为 4.95Tg C a^{-1} , 其碳汇占到中国石灰岩风化碳汇总量的70.01%; 基于不同类型碳酸盐岩的风化碳循环差异及其关系估算得到中国碳酸盐岩的风化碳汇总量可达 11.37Tg C a^{-1} , 其通量约为 $5.02\text{t C km}^{-2}\text{ a}^{-1}$, 碳酸盐岩风化碳汇总量相当于中国生物量碳汇的16.20%, 这说明碳酸盐岩风化碳汇是中国碳汇系统的重要组成部分. 此外, 排除径流深为负值区域的干扰, 中国碳酸盐岩风化碳汇通量可达 $6.54\text{t C km}^{-2}\text{ a}^{-1}$. 文章的研究模式对未来进一步改进全球尺度碳酸盐岩风化碳汇的精确估算具有重要的参考价值.

关键词 石灰岩, 化学风化碳汇, 时空演变, 溶蚀, 随机森林

中文引用格式: 李汇文, 王世杰, 白晓永, 操玥, 吴路华. 2019. 中国石灰岩化学风化碳汇时空演变特征分析. 中国科学: 地球科学, 49: 986-1003, doi: 10.1360/N072018-00174

英文引用格式: Li H, Wang S, Bai X, Cao Y, Wu L. 2019. Spatiotemporal evolution of carbon sequestration of limestone weathering in China. Science China Earth Sciences, 62: 974-991, <https://doi.org/10.1007/s11430-018-9324-2>

1 引言

碳酸盐岩风化碳汇可能是陆地遗失碳汇的重要来源(Liu等, 2018; Li等, 2018), 该碳汇在全球碳循环过程中扮演着极其重要的角色(蒲俊兵等, 2015). 全球碳酸盐岩面积约为 $2200 \times 10^4 \text{ km}^2$, 占到陆地面积的15%(曹建华等, 2017), 中国喀斯特分布面积约达 $344 \times 10^4 \text{ km}^2$, 超过了中国总陆地面积的1/3(宋贤威等, 2016), 占到全球碳酸盐岩面积的15.64%. 根据中国1:50万地质图, 石灰岩面积占到碳酸盐岩面积的74.86%, 是中国碳酸盐岩中最主要的类型. 因此, 明确区域, 特别是中国的石灰岩化学风化碳汇的空间格局、量级以及演变特征对于解决碳循环收支不平衡问题具有重要的意义.

针对碳酸盐岩风化碳汇空间格局及量级的问题在近几十年来越来越受到全球科学家的重视. 在全球尺度上, Gaillardet等(1999)通过对全球最大的60条流域进行溶蚀碳汇研究发现全球大约 0.15 Pg C a^{-1} 的碳汇来自碳酸盐岩化学溶蚀; 基于热力学平衡, Gombert(2002)根据全球266个气象站点的数据估算了全球喀斯特碳酸盐岩溶蚀碳汇, 其结果为 0.3 Pg C a^{-1} ; 根据全球岩性分布, Martin(2016)计算得到全球碳酸盐岩区域的溶蚀碳汇为 0.8 Pg C a^{-1} ; Liu等(2010)根据全球雨量站点监测的无机碳浓度和径流数据, 估计了全球水循环系统带来的碳酸盐岩溶蚀碳汇可达 0.82 Pg C a^{-1} . 针对中国碳酸盐岩风化碳汇, 从流域尺度到国家尺度, 许多学者开展了一系列的研究, 如张连凯等(2016)对长江流域的研究表明, 长江流域碳酸盐岩年均风化碳汇总量达到了 9.14 Tg C a^{-1} ; 基于GEM-CO₂模型, 覃小群等(2013)估算了珠江流域的碳酸盐岩风化碳汇总量为 2.16 Tg C a^{-1} , 通量达到了 $12.35 \text{ t C km}^{-2} \text{ a}^{-1}$. 在全国尺度上, 邱冬生等(2004)利用GEM-CO₂模型估算了中国石灰岩风化碳汇及其空间分布, 结果显示中国碳酸盐岩风化碳汇总量约为 7.45 Tg C a^{-1} , 并且呈现出由西北向东南递增的状态; Liu和Zhao(2000)分别基于水化学-径流法、岩石试片法及DBL模型估算了中国碳酸盐岩风化碳汇的量级, 结果显示中国碳酸盐岩风化碳汇总量分别为 17.94 、 17.54 和 $64.20 \text{ Tg C a}^{-1}$; 在综合考虑水循环过程、地表水体水生生物的光合吸收作用后, 刘再华和Dreybrodt(2012)认为中国碳酸盐岩地区岩溶作用的净碳汇量可达 36 Tg C a^{-1} . 这些研究为明确区域乃至全球碳酸盐岩风化碳汇的量级和空间分布做出了巨大

的贡献, 但是从各个研究结果来看, 无论是全球尺度、国家尺度还是区域尺度, 其结果相互差别还是较大. 正是如此, 中国的石灰岩风化碳汇量级、具体空间分布格局及近年来的演变特征至今还没有达成共识. 为此, 明确中国典型碳酸盐岩, 特别是石灰岩风化碳汇的量级、空间格局及其近年来的演变特征可以为解决碳循环系统来源不明、碳收支不平衡等问题提供技术及理论支撑.

在此, 本研究采用长时间高精度生态气象水文以及中国和周边流域监测数据, 基于随机森林算法及碳酸盐岩最大潜在溶蚀模型, 估算了中国2000~2014年石灰岩化学风化碳汇. 为充分了解中国石灰岩风化碳汇的空间分布, 本文对中国石灰岩风化碳汇通量在各个行政区、纬度带及气候带上的分布进行了分析. 为明确其演变特征, 我们利用基于像元的趋势分析方法对中国2000~2014年的石灰岩风化碳汇的演变规律进行了探讨. 此外, 我们对中国石灰岩风化碳汇总量的分布及演变进行了分区域讨论. 基于不同岩性碳酸盐岩风化碳循环差异及其关系, 我们对中国不同类型的碳酸盐岩化学风化碳汇也进行了估算.

2 研究资料与方法

2.1 数据来源及处理

本文利用了美国国家海洋和大气管理局(NOAA)气候预报中心(CPC)提供的每日最高温、最低温以及每日总降雨量数据; MODIS MOD16A2陆地蒸散发月尺度数据. 基于GEMS-GLORI全球河流数据库, 我们获取了中国及周边44个流域的多年平均HCO₃⁻及Ca²⁺浓度数据; 从美国地质调查局获取了对应的河流和流域边界(图1). 2000~2014年8km空间分辨率的旬值NDVI数据来源于NOAA的AVHRR传感器; 0~10cm土壤水分数据来源于NASA戈达德地球科学数据和信息中心(GES DISC)提供的GLDAS Noah 2.1数据集; 气候带分布与行政区划分别来源于中国地理图集(王静爱 and 左伟, 2010)和国家测绘地理信息局; 中国石灰岩分布来源于中国地质调查局提供的1:50万地质图. 为充分明晰中国石灰岩风化碳汇的空间分布格局及时空演变特征, 我们使用了中国气候带类型及行政区划对风化碳汇的空间分布进行了不同分区下的探讨, 研

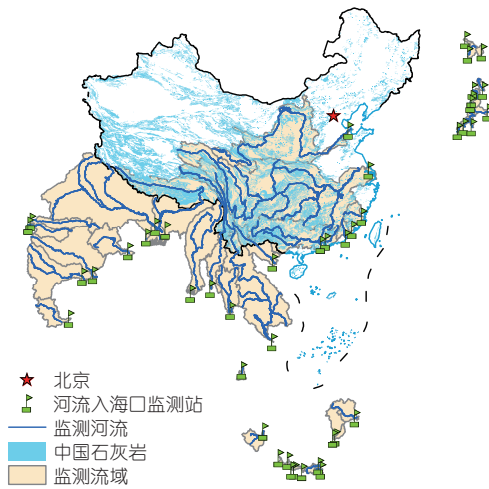


图 1 中国石灰岩分布及亚洲监测流域范围和对应河流入海口监测站点分布

究数据的相关参数及来源如表1.

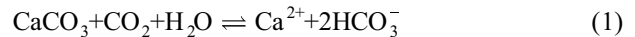
对于降雨及蒸散发数据, 我们基于日总降雨量累积到年总降雨量, 对月总蒸散发数据进行累计得到全年总蒸散发, 继而计算得到年总径流量分布. 基于日最高温及日最低温计算得到月及全年平均地表温度. 对NDVI数据进行均值计算得到监测流域全年的平均NDVI分布. 利用数据同化方法, 将所有的原始数据调整至同样的空间分辨率(0.05°). 在计算了流域内的年降雨、年总蒸散发、年均温和年均NDVI后, 我们使用最大信息系数(MIC)对流域年均Ca²⁺及HCO₃⁻离子浓度(表2)与流域内年均土壤水分、年均降雨、年均NDVI及年均径流深的相关性进行量化. 在此量化关系

基础上, 基于随机森林算法对Ca²⁺及HCO₃⁻离子浓度和上述流域参数进行回归模型构建. 在所有原始数据处理完毕之后, 我们利用年总降雨量、年均温、年总蒸散发、离子活度系数等参数构建碳酸盐岩溶蚀模型, 在此基础上对中国石灰岩风化碳汇进行计算.

2.2 方法

2.2.1 碳酸盐岩最大潜在溶蚀模型

根据石灰岩化学溶解反应方程:



Gombert(2002)以碳酸盐岩(主要为石灰岩)在当地水、温度及CO₂条件下达到溶解平衡状态为基础, 创建了一个反应碳酸盐岩溶蚀状态的热力学溶蚀模型, 即最大潜在溶蚀模型, 其计算公式为

$$D_{\max} = 10^6(P - E) \times \left(K_s K_1 K_0 / 4K_2 (\gamma\text{Ca}^{2+}) (\gamma\text{HCO}_3^-)^2 \right)^{1/3} (p\text{CO}_2)^{1/3}, \quad (2)$$

式中, D_{\max} 为在该平衡反应下碳酸盐岩最大溶蚀速率(mol km⁻² a⁻¹), P 、 E 分别为降雨(mm a⁻¹)及实际蒸散发量(mm a⁻¹). K_s 为石灰岩溶度积常数, K_1 为CO₂水化并解离为HCO₃⁻的平衡常数, K_0 为CO₂溶于水的平衡常数, K_2 为CO₃²⁻形成的平衡常数. γCa^{2+} 及 γHCO_3^- 分别为含水层中Ca²⁺及HCO₃⁻的离子活度系数. $p\text{CO}_2$ 为土壤含水层中CO₂的分压(atm). 许多研究的 K_i 参数常采用常温时的观测值, 但本研究则采用了高时空分辨率的地表日均温空间数据来对具体参数进行实际状态下的

表 1 基础数据相关参数及来源

数据	时间跨度	空间分辨率	来源
日降雨	2000-01~2014-12	0.5°	美国国家海洋和大气管理局气候预报中心
日均温			
月蒸散发		0.05°	蒙大拿大学
旬NDVI		8km	哥伦比亚大学
月均0~10cm土壤水分		0.25°	戈达德地球科学数据和信息服务 中心
中国行政区划		1:3200万	国家测绘地理信息局
中国石灰岩分布		1:50万	中国地质调查局
气候带分布	现状	1:3200万	王静爱和左伟, 2010
亚洲流域边界		500m	美国地质调查局
流域监测数据		站点数据	索邦大学

核算. K_s 、 K_1 、 K_0 、 K_2 分别为开尔文温度 T_k 的函数(Plummer和Busenberg, 1982; Gombert, 2002), 其计算方法为

$$\log(K_s) = A + B \times T_k + C / T_k + D \times \log(T_k), \quad (3)$$

$$\log(K_1) = A + B \times T_k + C / T_k + D \times \log(T_k) + E / T_k^2, \quad (4)$$

$$\log(K_2) = A + B \times T_k + C / T_k + D \times \log(T_k) + E / T_k^2, \quad (5)$$

$$\log(K_0) = A + B / T_k + C \times T_k, \quad (6)$$

式中, $A \sim E$ 为 K_i 因子对应的计算系数, 各参数如表3所示.

Ca^{2+} 及 HCO_3^- 的离子活度系数由Debye-Hückel公式(Plummer和Busenberg, 1982)计算:

$$\log(\gamma_i) = -AZ_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba_i\sqrt{I}}, \quad (7)$$

式中, a_i 为离子半径(Ca^{2+} 半径为6Å, HCO_3^- 半径为4Å)(Dreybrodt, 1988), Z_i 为离子电荷数, I 为离子强度, A 和 B 取决于摄氏温度 $T(^{\circ}\text{C})$, 其计算方法为

$$A = 0.4883 + 8.074 \times 10^{-4}T, \quad (8)$$

$$B = 0.3241 + 1.6 \times 10^{-4}T, \quad (9)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 C_i, \quad (10)$$

式中, C_i 为离子浓度(mol L^{-1}). 土壤或含水层中 CO_2 的分压 $p\text{CO}_2$ 则由Brook公式(Brook等, 2010)计算:

$$\log(p\text{CO}_2) = -3.47 + 2.09 \times (1 - e^{-0.00172E}). \quad (11)$$

理论上每溶解1mol的 CaCO_3 会消耗1mol的 CO_2 . 因此, 石灰岩风化碳汇通量CSF($\text{mol km}^{-2} \text{a}^{-1}$)计算方法如下:

$$\text{CSF} = 10^6(P - E) \times (K_s K_1 K_0 / 4K_2 (\gamma\text{Ca}^{2+}) (\gamma\text{HCO}_3^-)^2)^{1/3} (p\text{CO}_2)^{1/3}. \quad (12)$$

2.2.2 最大信息系数

由于自然规律的复杂性, 现实世界中的数据之间即使有较强的相关关系, 绝大多数也是非线性的而且无法用简单的数学公式表达. 为度量数据间非线性相关性的强弱, 基于阈值相关、相位同步相关、距离相

关、互信息等的度量方法相继诞生. 最大信息系数(the maximal information coefficient, MIC)(Reshef等, 2011)是在互信息的基础上发展起来的, MIC方法能快速通过给不同类型的关联关系进行评估, 从而发现广泛范围的关系类型. MIC利用格网对变量 (X, Y) 的散点图进行分割, 利用动态规划的方式计算并搜索不同分割方式下所能达到的最大互信息值. 最后, 对最大互信息值进行标准化处理, 所得结果即为MIC. MIC的范围为 $[0, 1]$, 且具有对称性、良好的普适性和公平性. 如果变量 X 与 Y 独立, 则 $\text{MIC}(X, Y)=0$; 如果 X 与 Y 之间具有确定的关系, 则 $\text{MIC}(X, Y)=1$. 其计算方法如下:

$$\text{MIC}(X, Y) = \frac{I[X, Y]}{\max_{|X||Y|<B} \log_2(\min(|X|, |Y|))}, \quad (13)$$

式中, $|X|$ 和 $|Y|$ 分别表示在 X 和 Y 方向上各自分割的格网数量. $|X||Y|<B$ 表示所有的格网总数不能大于 B . B 为一个经验值, 取数据总量的0.6或者0.55次方, 本研究中取值总量的0.6次方. $I[X, Y]$ 是利用蒙特卡罗方法对互信息进行估算的方法:

$$I[X, Y] = \sum_{X, Y} p(X, Y) \log_2 \frac{p(X, Y)}{p(X)p(Y)}. \quad (14)$$

2.2.3 随机森林回归

随机森林算法(random forest, RF)是将Bagging集成学习理论(Breiman, 1996)与随机子空间方法(Ho, 1998)相结合, 于2001年提出的一种机器学习算法(Breiman, 2001). RF利用bootstrap重抽样方法, 以独立同分布的随机向量 Θ_t 组成树形结构分类器 $\{h(X, \Theta_t), t=1, \dots, N\}$, 即从原始样本数据集中随机有放回地抽取定量的训练样本, 对于每个bootstrap样本集进行决策树建模, 然后组合多棵决策树的预测, 通过投票或计算均值的方法得到最终的分类或者回归结果. 当预测变量为数值型变量时, 通过计算 t 棵决策树 $\{h(X, \Theta_t)\}$ 的预测均值得到最终的回归预测值.

在自变量 X 和因变量 Y 组成的集合中, 随机抽样出的训练集 (X_i, Y_i) 相互独立. 随机森林算法整体的预测结果的精度用回归预测向量 $h(X)$ 的泛化误差均方差来描述. 其定义为

$$E_{X, Y}(Y - h(X))^2, \quad (15)$$

式中, Y 为训练样本集 X 对应的实际值, $h(X)$ 表示模型对

表 2 监测流域年均HCO₃⁻浓度及Ca²⁺浓度

监测流域	监测站所在国家	HCO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	Ca ²⁺ (mg L ⁻¹)	监测流域	监测站所在国家	HCO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	Ca ²⁺ (mg L ⁻¹)
雅鲁藏布江	孟加拉国	71.05	18.25	阿贺野川		41.90	4.90
长江		121.80	36.17	石狩川		18.75	10.80
东江		22.07	4.41	木曾川		21.40	5.75
韩江		26.70	5.55	北上川		30.30	8.80
黄河	中国	184.00	47.13	最上川		42.60	6.20
九龙江		22.68	5.55	信浓川	日本	27.60	8.10
闽江		16.80	4.00	天龙川		26.80	13.10
珠江		116.00	35.40	天盐川		33.50	5.30
达莫达尔河		62.00	22.00	十胜川		31.60	6.60
恒河		94.55	25.40	利根川		16.90	14.75
哥达瓦里河		99.50	24.30	淀川		15.90	10.15
高韦里河		150.00	20.17	巴里托河		25.65	5.63
奎师那河	印度	127.50	26.20	布兰塔斯河		143.50	37.55
默哈讷迪河		60.90	10.40	齐马努克河		77.50	17.50
讷尔默达河		200.00	19.50	西塔杜伊河		36.00	6.70
达布蒂河		210.00	33.53	西塔鲁姆河		61.00	13.00
红河		81.00	16.95	马哈坎河	印度尼西亚	18.00	3.20
湄公河	越南	57.90	14.20	穆西河		16.25	3.40
湄南河	泰国	76.00	15.90	内加拉河		57.00	13.10
吉兰丹河	马来西亚	23.00	5.60	普罗戈河		97.00	15.10
萨尔温江		212.00	46.00	塞拉尤河		38.00	8.70
伊洛瓦底江	缅甸	120.00	10.00	梭罗河		122.00	24.90

表 3 式(3)~(6)中各K_i因子对应的系数

因子	A	B	C	D	E
K _s	-171.9065	-0.077993	2839.3191	71.595	-
K ₀	-14.0184	2385.73	0.015264	-	-
K ₁	-356.3094	-0.06091964	21834.37	126.8339	-1684915
K ₂	-107.8871	-0.03252849	5151.79	38.92561	-563713.9

样本集X的预测值. $E_{X,Y}(\cdot)^2$ 算子表示:

$$E_{X,Y}(\cdot)^2 = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (\cdot)^2 \quad (16)$$

在构建了森林之后, 对于待预测样本集合X, 用下式计算对应样本最终的预测结果:

$$Y_k = \text{argave} \left(\sum_{t=1}^N h_t(x_k | (f_j)) \right), \quad (17)$$

式中, Y_k 表示总体预测样本中第k个样本的预测结果, $\text{arg ave}(\cdot)$ 表示取均值, $h_t(\cdot)$ 表示第t棵决策回归树的预测结果, $x_k|(f_j)$ 表示第k个输入样本 x_k 与对应的特征因子 f_j 组成的集合, j 为特征因子数量.

为评估模型预测精度, 随机森林采用了一种可靠的估计方法, 即利用未参与森林构建的袋外样本数据(out-of-bag, (OOB)), 根据式(16), 对袋外数据的误差均方值进行计算:

$$\text{MSE}_{\text{OOB}} = n^{-1} \sum_{k=1}^n (y_k - \hat{y}_k^{\text{OOB}})^2, \quad (18)$$

式中, y_k 表示袋外数据中第 k 个对象的实际值, \hat{y}_k^{OOB} 表示模型对应的预测值. 该值越小表示模型精度越高. 而解释方差百分数用于表示模型对袋外数据的拟合能力, 该值越接近100%表示模型的泛化能力越好, 而解释方差百分数由以下公式计算得到

$$R_{\text{rf}}^2 = 1 - \frac{\text{MSE}_{\text{OOB}}}{\hat{\delta}_y^2}, \quad (19)$$

式中, $\hat{\delta}_y^2$ 表示袋外数据预测值的方差.

2.2.4 基于像元的趋势分析法

为辨析中国石灰岩风化碳汇近15年来变化趋势的空间特征, 研究采用基于像元的一元回归趋势分析方法, 以年份 n 为自变量, 逐像元对风化碳汇通量与年份进行回归分析, 得到逐像元的一元回归方程. 通过计算每个像元的回归方程的斜率 θ 得到其变化的趋势, 斜率大于0说明该像元通量在该时期内整体呈现增加的趋势, 反之则呈现减少的趋势(Zhang等, 2014). 根据斜率的大小可以反应其增减的程度, 斜率的绝对值越大表示其变化的程度越高. 斜率的计算方法如下:

$$\theta = \frac{n \times \sum_{i=1}^n (i \times \text{CSF}_i) - (\sum_{i=1}^n i) (\sum_{i=1}^n \text{CSF}_i)}{n \times \sum_{i=1}^n i^2 - (\sum_{i=1}^n i)^2}. \quad (20)$$

3 结果与分析

3.1 中国 Ca^{2+} 及 HCO_3^- 离子活度系数

通过对监测流域内2000~2012年的多年平均0~10cm土壤水分、降雨量、NDVI与径流深(图2)进行统计分析, 利用最大信息系数探讨流域 Ca^{2+} 及 HCO_3^- 浓度与流域内生态水文参数状态参数之间的相关关系. 结果显示, 流域内 Ca^{2+} 及 HCO_3^- 浓度与流域内生态水文参数之间存在着显著的相关性(图3), 具体表现为: 随着土壤水分的增加, Ca^{2+} 及 HCO_3^- 浓度呈现出下降的趋势, 其最大信息系数分别达到了0.49和0.71(图3a和3e). 类似地, 随着降雨量的增加, Ca^{2+} 及 HCO_3^- 浓度也呈现出了下降的趋势, 其MIC值分别为0.43和0.55(图3b和3f). 随着NDVI及径流深的增加, Ca^{2+} 及 HCO_3^- 浓度同

样呈现出下降的趋势, Ca^{2+} 及 HCO_3^- 浓度与NDVI的MIC值分别为0.40和0.42(图3c和3g), Ca^{2+} 及 HCO_3^- 浓度与径流量的MIC值分别为0.54和0.64(图3d和3h). 此外, Ca^{2+} 浓度与 HCO_3^- 浓度的MIC值达到了0.83(图3i).

在 Ca^{2+} 及 HCO_3^- 浓度与土壤水分、降雨量、NDVI及径流深的高相关性基础上, 基于随机森林算法对44个流域的年均 Ca^{2+} 及 HCO_3^- 浓度进行拟合计算. 结果显示, 针对 Ca^{2+} 及 HCO_3^- 浓度的随机森林回归模型的 MSE_{OOB} 分别为1.72(即 1.31 mg L^{-1})及14.82(即 3.85 mg L^{-1}), 解释方差百分数分别为98.81%及99.55%, 模型预测结果误差百分数皆不超过 $\pm 12\%$ (图4), 说明模型可靠性和鲁棒性较高, 这在相关研究中也得到了同样的验证(Zhang等, 2017; Li等, 2018). 因此基于构建的随机森林模型, 结合中国各年土壤水分、降雨量、NDVI及径流深数据, 对中国2000~2014年 Ca^{2+} 及 HCO_3^- 浓度进行拟合计算, 最终利用Debye-Hückel模型计算得到中国2000~2014年 Ca^{2+} 及 HCO_3^- 离子活度系数 $\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$ 及 $\gamma_{\text{HCO}_3^-}$ (图5).

从图5可知, 两个离子活度系数的整体分布格局较为类似, 这主要是由于 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 离子浓度的高相关性导致的(图3i). 两种离子活度系数的高值均主要分布于中国北方和西北区域, 整体上呈现出由西北向东南逐渐减少的态势. 值得注意的是, 在中国东北地区, 离子活度系数还是处于中等的水平, 而在毗邻的内蒙古东部、河北省等地区则处于较高的水平; 一方面是由于离子强度决定, 一方面可能是与该区域较为干旱的自然条件有关(马柱国和符淙斌, 2005; Yan等, 2016).

3.2 中国石灰岩风化碳汇通量时空演变特征

基于碳酸盐岩最大潜在溶蚀模型, 计算得到中国石灰岩(仅考虑有数据区域面积 $165.28 \times 10^4 \text{ km}^2$)风化碳汇通量(图6a). 计算表明中国2000~2014年石灰岩区域的年均碳汇通量为 $4.28 \text{ t C km}^{-2} \text{ a}^{-1}$. 在空间上, 通量高值区域主要分布在中国南方岩溶区(蒋忠诚等, 2011), 该区域通量均值为 $8.56 \text{ t C km}^{-2} \text{ a}^{-1}$, 而北方岩溶区碳汇通量均值为 $1.54 \text{ t C km}^{-2} \text{ a}^{-1}$, 青藏高原区碳汇通量均值为 $2.20 \text{ t C km}^{-2} \text{ a}^{-1}$. 在区域上, 台湾是中国石灰岩风化碳汇通量最大的区域, 其年均值达到了 $27.15 \text{ t C km}^{-2} \text{ a}^{-1}$ (图7), 这正是由其充沛的降雨和较高的年均

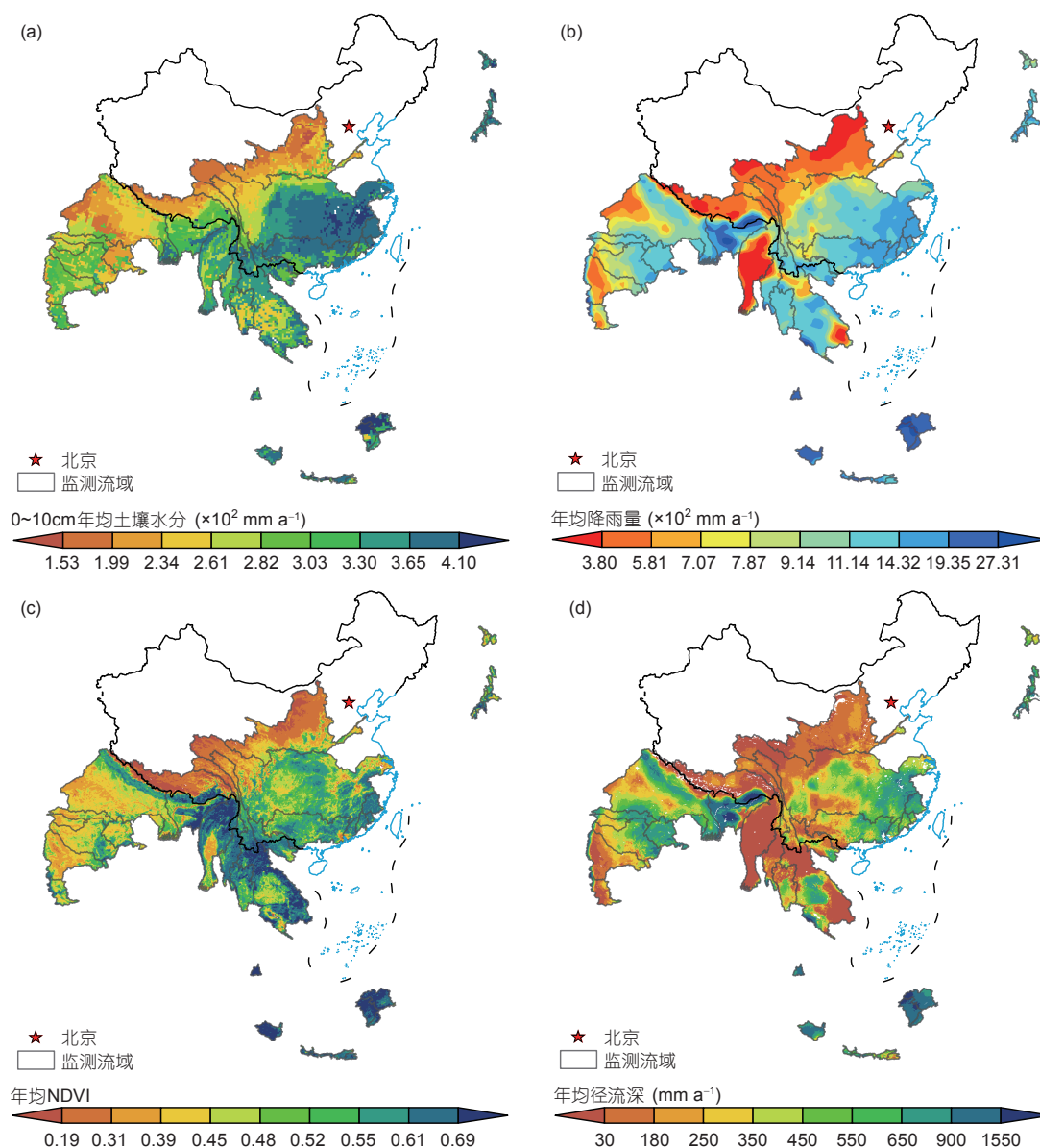


图 2 监测流域内基础生态水文状况空间分布
(a) 0~10cm年均土壤水分; (b) 年均降雨量; (c) 年均NDVI; (d) 年均径流深

温决定的. 而中国南方岩溶区的海南、福建、广东、江西、浙江、安徽以及湖南的平均碳汇通量也均大于 $10\text{t C km}^{-2}\text{ a}^{-1}$. 而新疆($0.16\text{t C km}^{-2}\text{ a}^{-1}$)是所有区域年均通量最小的, 紧随其后的是宁夏($0.74\text{t C km}^{-2}\text{ a}^{-1}$)、青海($0.84\text{t C km}^{-2}\text{ a}^{-1}$)、甘肃($0.94\text{t C km}^{-2}\text{ a}^{-1}$)及内蒙古($1.04\text{t C km}^{-2}\text{ a}^{-1}$). 值得注意的是, 西藏虽然平均碳汇通量仅为 $2.52\text{t C km}^{-2}\text{ a}^{-1}$, 但是其年均最大碳汇通量达到了 $48.59\text{t C km}^{-2}\text{ a}^{-1}$, 这是一个相对较高的等

级, 其原因在于虽然西藏西北部严寒干燥, 但是其东南区域却拥有温暖湿润的气候特征(张娜等, 2017). 整体而言, 中国各区域的碳汇通量差别较大, 高值区域主要为降雨充沛及气温较高的拥有对溶蚀效应具有促进作用的气候水文条件的区域, 这也是其在中国呈现出由西北向东南逐级递增状态的原因.

在纬度带上, 2000~2014年各纬度碳汇通量均值波动(即年际变化程度)较大(图6b). 其中, 东北地区

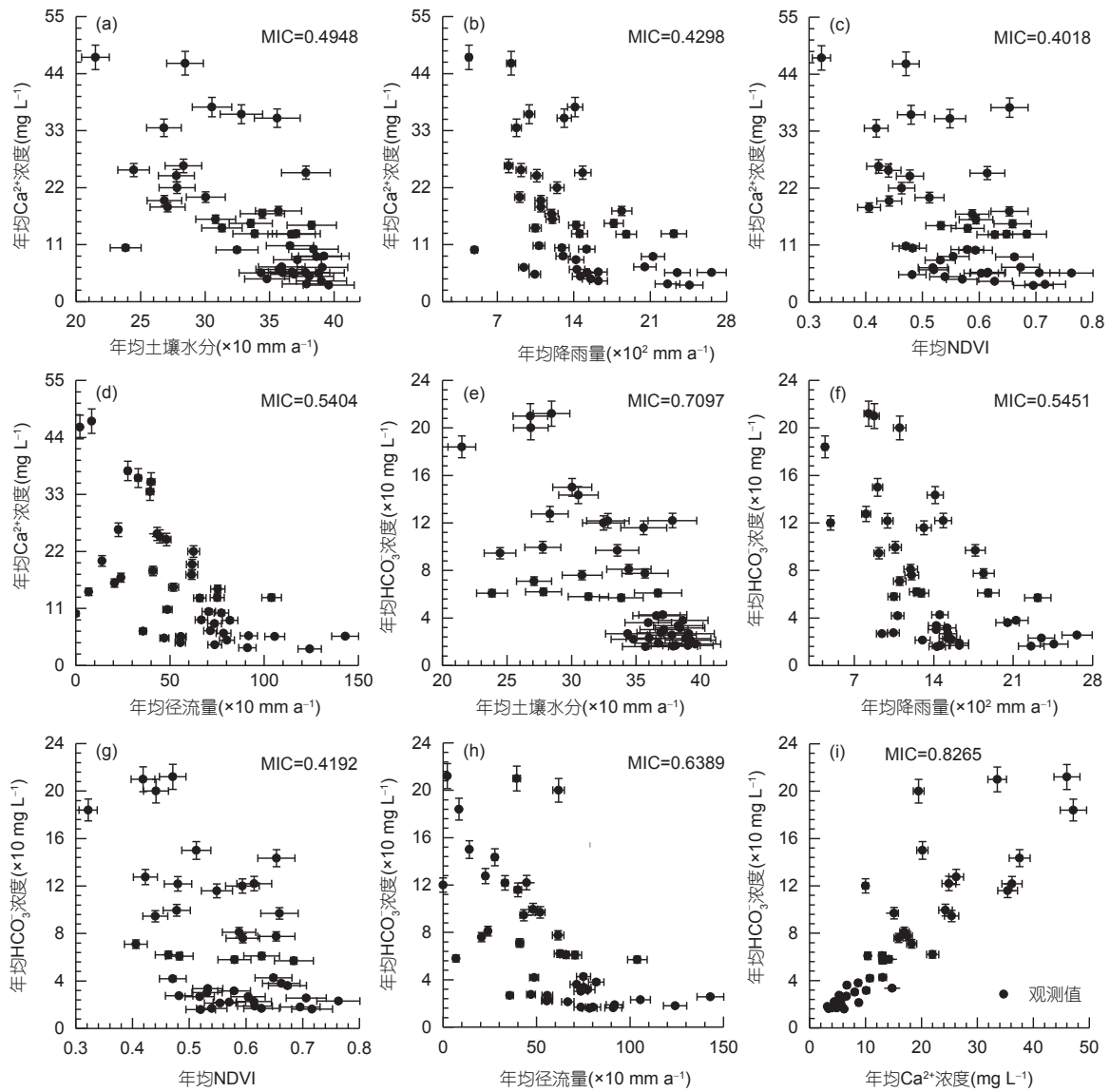


图3 监测流域年均Ca²⁺及HCO₃⁻浓度与对应生态水文状态之间的关系

(47.44°N~51.54°N)存在着一个轻微的波动区域, 华北地区(39.95°N~42.49°N)是中国北方波动最大的一个区域. 此外, 中国南方(28.14°N以南)则是石灰岩风化碳汇通量波动最大的区域, 尤其以海南岛范围内波动幅度最大. 中国纬度带上最大的波动区域出现在19.69°N, 即海南岛北部, 该区域的最大年均碳汇通量(38.65t C km⁻² a⁻¹)出现在2011年, 其次是2009年, 其通量为33.99t C km⁻² a⁻¹; 相反地, 最小年均碳汇通量(8.18t C km⁻² a⁻¹)出现在2004年, 仅为最大通量的21.16%. 海南岛如此大的年际波动与其特殊的地理位置导致的降

雨、温度等气候条件波动有着直接关系(孙瑞等, 2016). 海南岛范围内各纬度上通量最低值基本都出现在2004年, 最大值基本出现在2009年, 该现象与2000~2014年, 海南岛在2004年达到最高年均温、最低年降雨量、近55年历史最低年均相对湿度以及2009年出现的最低年均温、较高的年降雨量具有显著的一致性(孙瑞等, 2016). 虽然在各个纬度上的各年通量存在不同程度的波动, 但从2000~2014年的年均值来看, 中国石灰岩风化碳汇通量随着纬度的降低而呈现出增加的趋势, 在19.69°N其年均值达到最大, 约为38.88t C

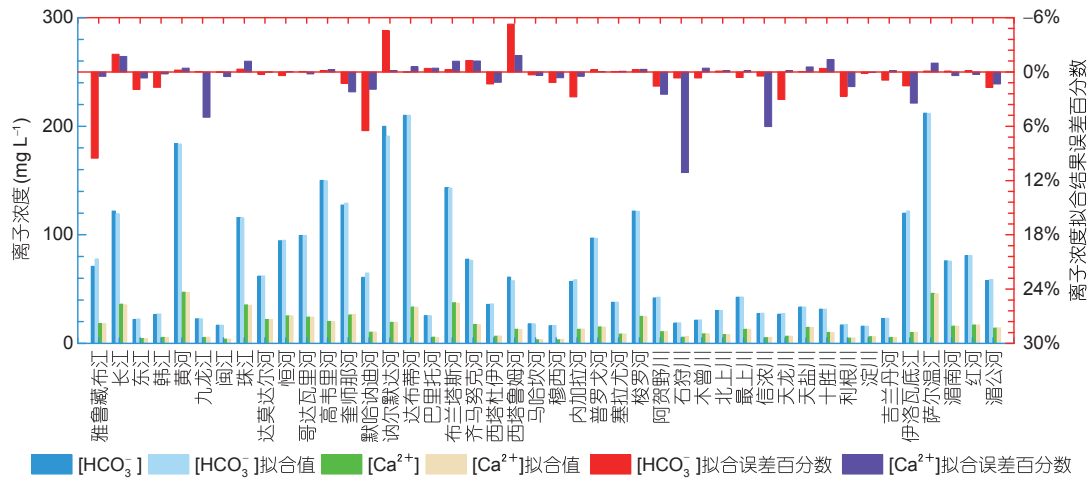


图4 监测流域年均 Ca^{2+} 及 HCO_3^- 浓度及随机森林模型预测结果及百分误差精度

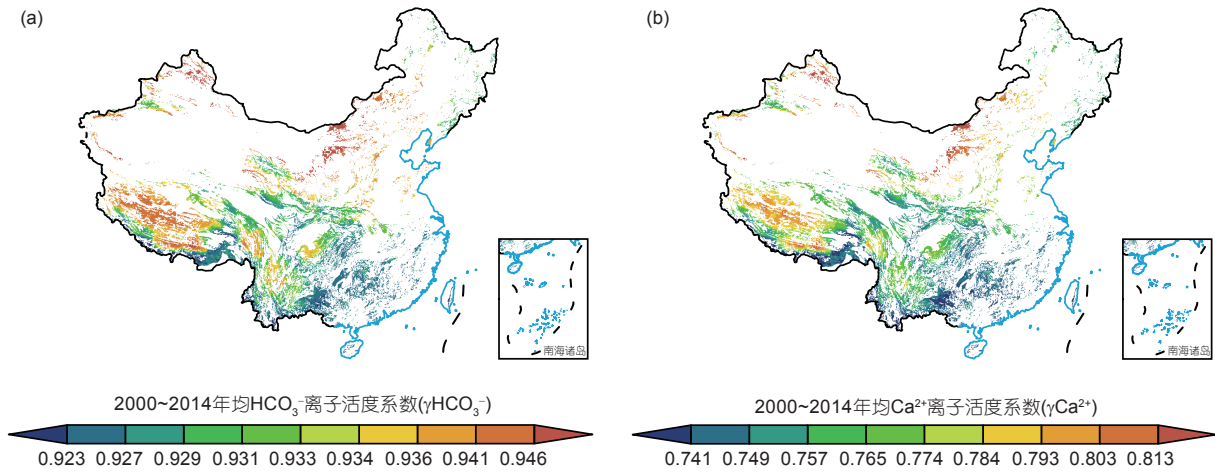


图5 2000~2014年中国石灰岩区域年均 HCO_3^- 及 Ca^{2+} 离子活度系数

(a) HCO_3^- 活度系数 $\gamma_{\text{HCO}_3^-}$; (b) Ca^{2+} 活度系数 $\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$

$\text{km}^{-2} \text{a}^{-1}$. 除海南岛以外, 在 $28.14^{\circ}\text{N}\sim 21.29^{\circ}\text{N}$ 是中国岩石风化最为活跃的区域, 即南方岩溶区域(图6b), 该区域的通量波动与其在该时期波动的气候条件具有直接关系(李佩成等, 2011; 刘少华等, 2016).

阐明中国不同气候带石灰岩风化碳汇通量特征具有重要意义, 我们对中国21个气候带(图8a)的碳汇通量进行了分析, 各个气候带的年均碳汇通量如图8b所示. 中亚热带季风性常绿阔叶林气候($9.73 \text{t C km}^{-2} \text{a}^{-1}$)比热带雨林、季风雨林气候($8.77 \text{t C km}^{-2} \text{a}^{-1}$)通量略高, 是中国石灰岩风化碳汇通量最大的两个气候带, 南亚热带季风雨林以 $8.32 \text{t C km}^{-2} \text{a}^{-1}$ 的风化碳汇速率排在第三, 这三个气候带是中国石灰岩风化最为活跃的

区域, 这也是南方岩溶区域所在气候带区域. 对于寒带、中温带、暖温带以及温带区域, 荒漠气候带都是这些气候类型中通量最小的区域, 而草原气候带及阔叶林气候带是这些气候类型中通量最高的区域, 如温带落叶阔叶林($2.39 \text{t C km}^{-2} \text{a}^{-1}$)、暖温带季风性落叶阔叶林气候带($3.57 \text{t C km}^{-2} \text{a}^{-1}$)、中温带季风性针叶阔叶混交林气候带($2.70 \text{t C km}^{-2} \text{a}^{-1}$)以及亚寒带草原气候带($1.75 \text{t C km}^{-2} \text{a}^{-1}$), 这主要与这些气候带内相对温暖潮湿的气候特征有关. 总体而言, 从气候带通量大小及其空间分布来看, 从西北向东南通量随着气候带的南移逐渐增加.

为充分了解中国石灰岩风化碳汇时空演变格局,

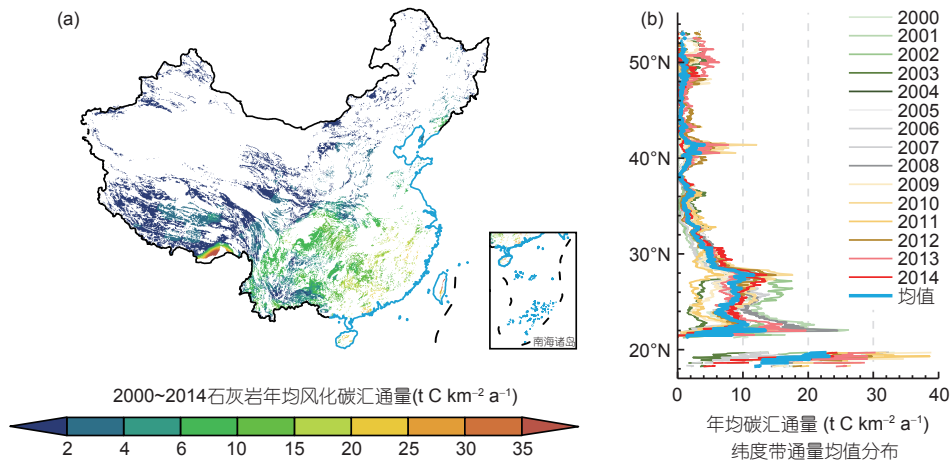


图6 2000~2014年中国石灰岩风化碳汇年均通量空间分布及纬度带均值分布

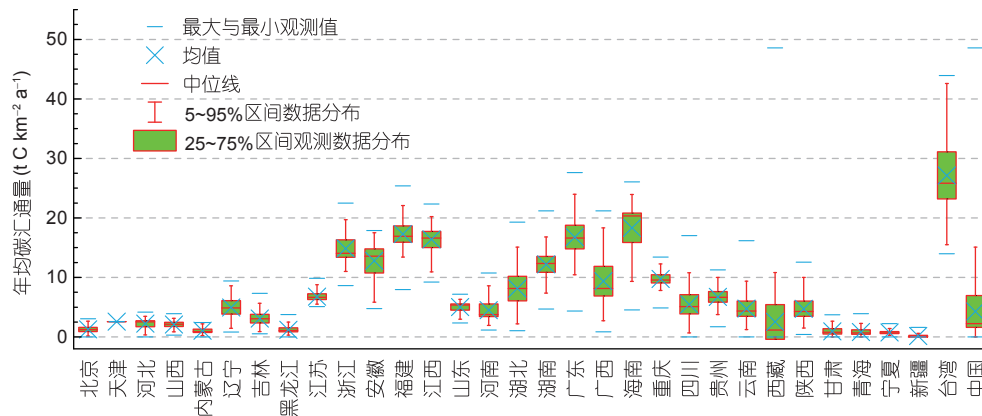


图7 中国含石灰岩风化碳汇行政区域及全国年均碳汇通量量级分布情况

图中不含上海、香港和澳门

利用基于像元的趋势分析法对中国2000~2014年风化碳汇通量进行演变趋势分析,其变化趋势空间分布如图9a。根据演变趋势等级面积占比(图9c)可知,中国碳汇通量显著减少($0.96 \times 10^4 \text{ km}^2$, 0.58%)、中度减少($8.89 \times 10^4 \text{ km}^2$, 5.38%)及轻微减少($21.88 \times 10^4 \text{ km}^2$, 13.24%)的区域在有数据的石灰岩区域($165.28 \times 10^4 \text{ km}^2$)的面积占比达到了19.20%。在中国南方岩溶区的云南及湖南是通量减少最为显著的两个省份;其次,在湖北及河南省交界区域、贵州东南部、四川西南地区为通量中度及轻微减少的主要区域。基本稳定的区域面积($50.37 \times 10^4 \text{ km}^2$)占到了整体的30.48%,其主要分布于中国西北、西藏南部以及广西和云南交接区域。轻微增加($53.27 \times 10^4 \text{ km}^2$, 32.23%)的区域是所

有变化中面积最大的,主要分布于中国东北、西藏北部、川渝大部分区域。中度增加($9.29 \times 10^4 \text{ km}^2$, 5.62%)及显著增加($3.05 \times 10^4 \text{ km}^2$, 1.85%)区域占到整体面积的7.47%,这些区域主要分布于陕西省、川渝交界带、东北地区、西藏西部、青海及西藏交接带以及东南沿海区域,其分布较为零散。2000~2014年,中国轻微增加和基本稳定的风化碳汇通量总面积($103.64 \times 10^4 \text{ km}^2$)占到整体面积的62.71%。此外,在西藏西部及中国西北部分地区约有 $17.57 \times 10^4 \text{ km}^2$ (面积占比约为10.63%)的石灰岩区域在研究期间几乎都不产生碳汇量,因此并未参与趋势分析。中国石灰岩风化碳汇通量在研究期间处于波动的状态,在2002、2008及2010年为通量最大的三个年份,在2004、2009及2011年其通量处于

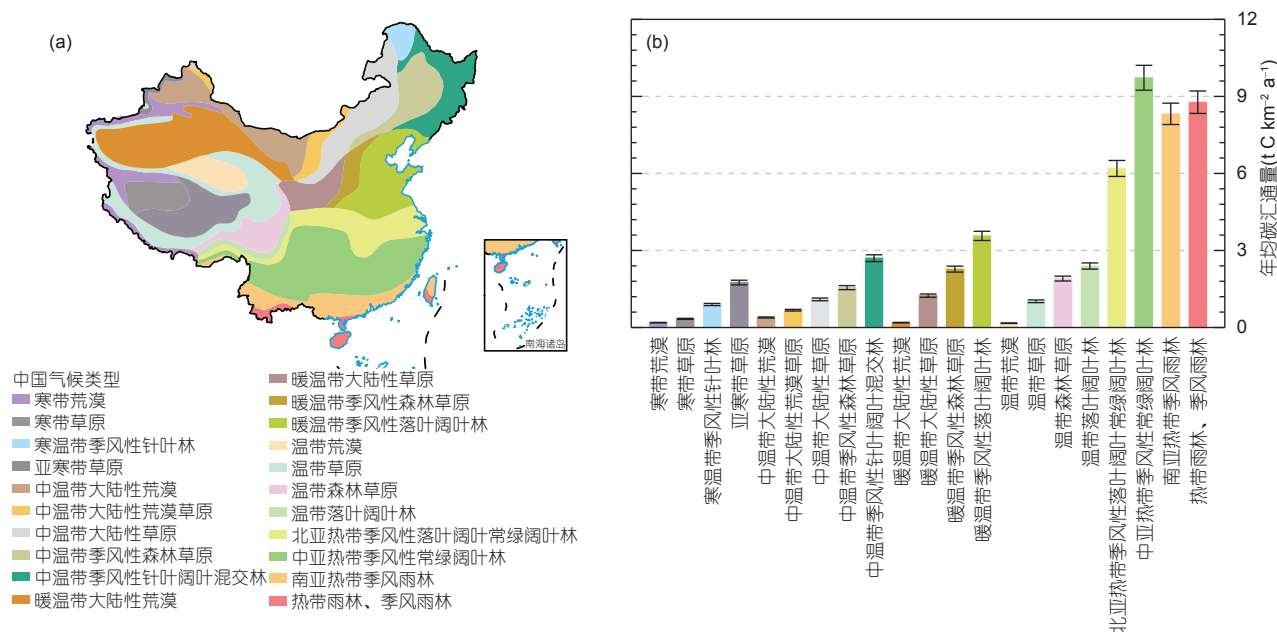


图 8 中国气候带分布及各气候带碳汇通量
(a) 中国21类气候带分布; (b) 各气候带上碳汇通量均值分布

较低的水平,且在2011年为最低,整体而言,中国石灰岩风化碳汇表现出轻微增加的趋势(图9b),其通量增长速率约为 $0.036t C km^{-2} a^{-1}$ 。

3.3 中国石灰岩风化碳汇总量演变特征

明确岩石风化碳汇总量对于平衡区域乃至全球碳循环系统的收支具有极其重要的影响,而风化碳汇总量不仅与各区域石灰岩风化碳汇通量有关,也与该区域的石灰岩分布面积有着直接关系。为充分了解中国石灰岩风化碳汇总量及各区域的总量分布情况,本文对中国石灰岩风化碳汇总量进行了分区统计。结果显示(表4),中国整体石灰岩年均风化碳汇总量达 $7.07Tg C a^{-1}$ 。西藏($1.20Tg C a^{-1}$)、四川($0.77Tg C a^{-1}$)、云南($0.77Tg C a^{-1}$)及湖南($0.71Tg C a^{-1}$)是总量最大的四个区域。西藏虽然其年均通量仅为 $2.52t C km^{-2} a^{-1}$,但是其石灰岩分布面积较大($47.61 \times 10^4 km^2$),因此其年均总量较大,且西藏东南区域贡献较大。除以上区域外,碳汇总量在 $0.3Tg C a^{-1}$ 以上的区域还有广西($0.63Tg C a^{-1}$)、湖北($0.40Tg C a^{-1}$)、贵州($0.38Tg C a^{-1}$)、重庆($0.36Tg C a^{-1}$)、江西($0.32Tg C a^{-1}$)以及广东($0.32Tg C a^{-1}$)。

根据中国岩溶分区(蒋忠诚等, 2011),对中国三大

岩溶分区内石灰岩风化碳汇进行分析,结果显示南方岩溶区为碳汇最大的区域($4.95Tg C a^{-1}$),其碳汇占到中国石灰岩风化总碳汇的70.01%,而青藏高原区碳汇($1.56Tg C a^{-1}$)和北方岩溶区碳汇($0.56Tg C a^{-1}$)分别占到了风化总碳汇的22.07%和7.92%。总体而言,南方岩溶区是中国石灰岩风化碳汇最大的贡献来源。

在2000~2014年中国的岩石风化碳汇总量处于一个波动变化的过程,但是目前还鲜有研究对其变化过程进行细致的分析。为此,基于当前计算结果,研究对中国具有石灰岩风化碳汇的区域在研究期间的碳汇总量时间演变情况进行了探讨(图10)。

图10中展示了各个区域在2000~2014年间每年的石灰岩风化碳汇总量及其在各年份中的占比情况。每个区域对应的弧段的长度代表了其在研究期间即15年中总的碳汇量,弧段的长度越长说明该区域在研究期间内的总碳汇越大,每一个弧段下对应的15条曲线是每一年该区域的总碳汇,曲线的宽度代表了其在当年的碳汇总量,其宽度越宽说明其在当年的碳汇越大。各个区域在当年的碳汇曲线汇集到图下方对应年份的总碳汇弧段,在对应年份碳汇总量弧段上展示了当前年份各区域的碳汇总量大小。由图10可知,中国风化碳汇总量在研究期间处于波动的状态,在2002、2008

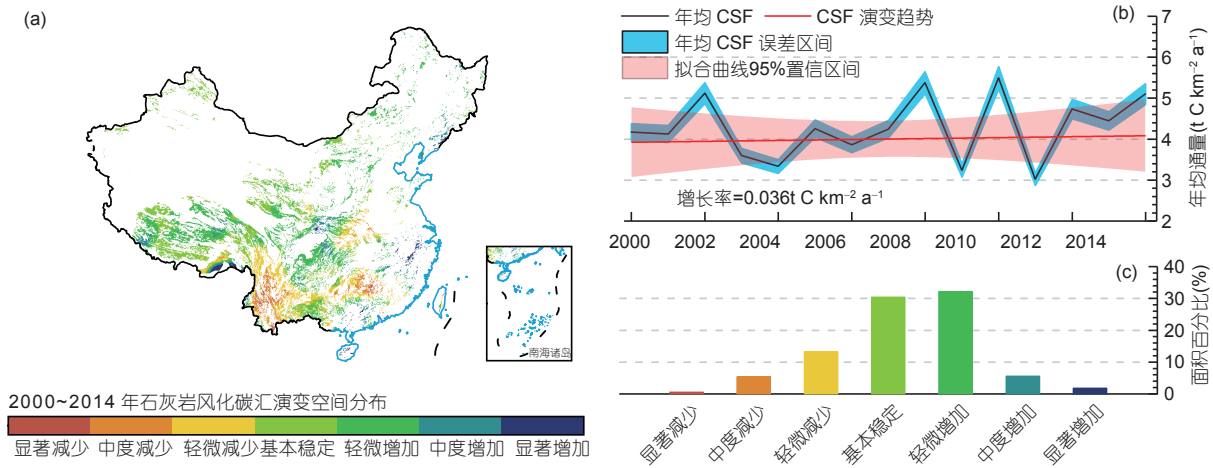


表4 中国分区石灰岩年均风化碳汇总量分布及对应石灰岩面积^{a)}

区域	碳汇 (10 ⁴ t C a ⁻¹)	面积(10 ⁴ km ²)	区域	碳汇 (10 ⁴ t C a ⁻¹)	面积(10 ⁴ km ²)	区域	碳汇 (10 ⁴ t C a ⁻¹)	面积(10 ⁴ km ²)
北京	0.113	0.088	福建	11.767	0.680	贵州	38.360	5.675
天津	0.006	0.003	江西	31.593	1.935	云南	77.371	16.270
河北	2.698	1.208	山东	3.705	0.740	西藏	119.816	47.613
山西	2.756	1.313	河南	7.408	1.633	陕西	23.445	4.975
内蒙古	10.382	10.023	湖北	39.826	4.885	甘肃	5.643	6.035
辽宁	6.693	1.363	湖南	71.136	5.838	青海	11.697	13.978
吉林	3.708	1.198	广东	31.533	1.880	宁夏	0.272	0.365
黑龙江	2.308	1.948	广西	63.158	6.748	新疆	1.546	9.493
江苏	1.197	0.178	海南	4.935	0.270	台湾	6.787	0.250
浙江	9.390	0.633	重庆	35.985	3.693	-	-	-
安徽	4.482	0.348	四川	77.468	14.025	-	-	-
南方岩溶区	495.124	57.858	青藏高原区	155.558	70.833	北方岩溶区	56.501	36.585
合计	707.183	165.275	-	-	-	-	-	

a) 表中不包括上海、香港与澳门

及2010年为总量最大的三个年份, 在2004、2009及2011年其量级处于较低的水平, 且在2011年为最低, 但整体而言处于轻微增加的趋势, 总量增加的速率约为0.06Tg C a⁻¹. 此外, 各区域在研究期间的各年总碳汇量级差别较大并且具有明显的波动特征. 对研究期内中国石灰岩风化碳汇总量贡献最大的区域为西藏, 其次是四川、云南、湖南及广西. 北京、宁夏、江苏及新疆是总量最低的四个区域. 对于西藏, 可以发现

研究期间, 其各年份的弧段宽度呈现出逐渐变大的状态, 该现象则反应了西藏地区石灰岩风化碳汇逐渐增加的态势. 类似的, 对于15年总量第二的四川, 可见其各年份弧线宽度波动不是特别大, 呈现出轻微增加的趋势. 以云南省为例, 其前3年对应的弧线宽度几乎比后面年份的弧线都要宽, 虽然期间具有一定的波动, 但整体而言云南省在研究期间呈现出碳汇强度减弱的趋势. 对于总量第四的湖南而言, 图10中可以清晰看出其

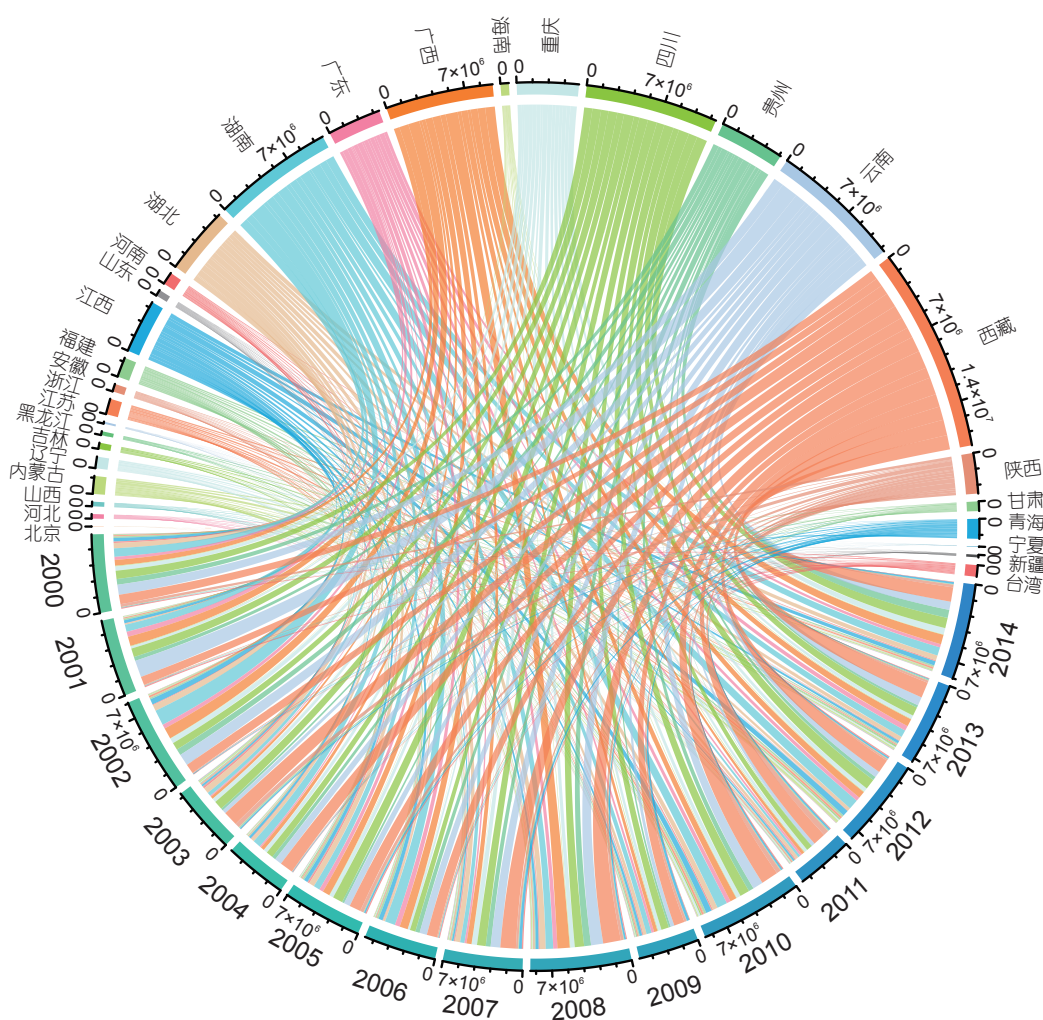


图 10 2000~2014年中国各区域石灰岩风化碳汇总量(t C)时间演变分布图

图中不包含天津、香港、上海、澳门

在2002年的弧线宽度最大, 即其在2002年的碳汇量是研究期内的最大值, 而2006、2010及2012年其量级相近。类似的, 对于广西可以明确其在2008年的碳汇量为最大, 广西碳汇整体呈现出先增加后减少的趋势。

研究期间内, 中国各区域的碳汇总量均存在一定程度的波动, 但是各个区域的演变情况存在较大差别。通过对各区域研究阶段的碳汇总量的偏差进行分析可以发现(图11), 除了河南、湖北、湖南、贵州、云南的石灰岩年总风化碳汇表现为降低的趋势外, 其他区域的石灰岩年总风化碳汇都表现为增加的趋势。其中, 云南是总碳汇减少最为剧烈的区域, 其减少速率达到了 $28.02 \times 10^3 \text{ t C a}^{-1}$, 其次是湖南, 其总碳汇减少速率达 $10.16 \times 10^3 \text{ t C a}^{-1}$, 该现象同样体现在图9a中, 云南和湖

南是中国碳汇通量显著减少的2个区域。相反的, 西藏是中国石灰岩风化碳汇总量增加最显著的区域, 其增加速率达 $35.76 \times 10^3 \text{ t C a}^{-1}$, 其次是陕西, 其增加速率为 $9.43 \times 10^3 \text{ t C a}^{-1}$ 。

4 讨论

4.1 不同岩性碳循环差异和主控因素分析

中国碳酸盐岩主要由石灰岩、白云岩及石灰岩和白云岩混合类岩性组成, 根据中国1:50万地质图, 中国碳酸盐岩面积约为 $294.20 \times 10^4 \text{ km}^2$, 其中中国石灰岩占碳酸盐岩面积的74.86%, 白云岩仅占到2.5%, 混合岩占到22.64%, 空间上又以中国南方最为集中(图12a)。

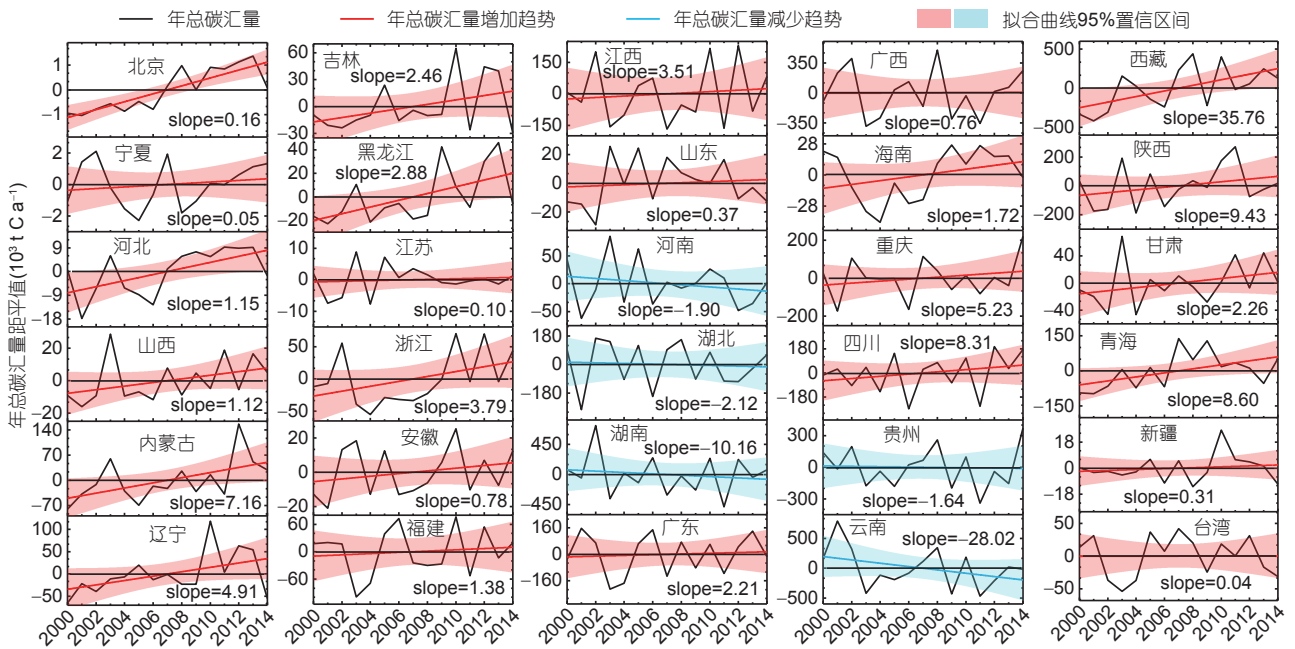


图 11 2000~2014年中国各区域石灰岩风化碳汇总量距平均值演变情况
演变趋势单位为 10^3 t C a^{-1} , 红色趋势线表示增加, 蓝色趋势线表示减少. 不包含天津、上海、香港、澳门

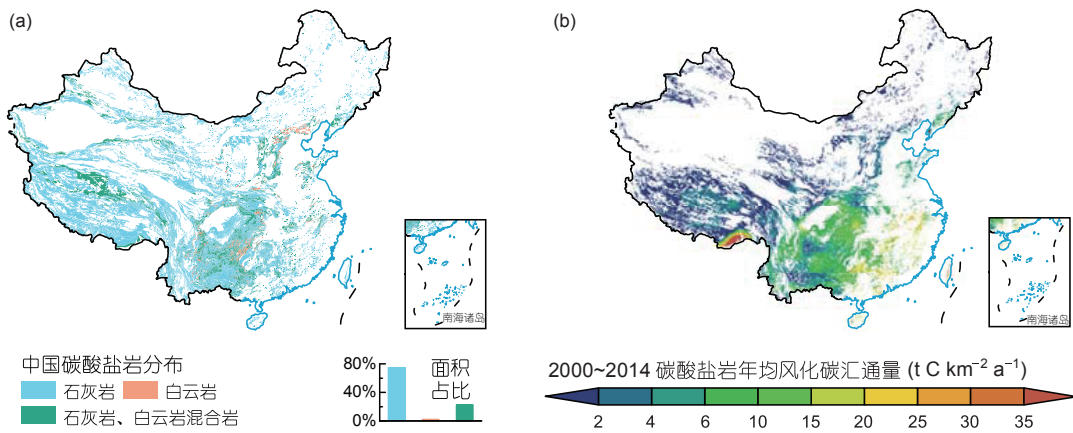


图 12 中国不同类型碳酸盐岩空间分布及其风化碳汇通量空间格局
(a) 不同类型碳酸盐岩空间分布; (b) 碳酸盐岩风化碳汇通量年均值空间分布(仅考虑有基础数据支撑的区域, 面积约为 $226.59 \times 10^4 \text{ km}^2$)

不同类型的碳酸盐岩组成不同, 石灰岩矿物成分主要为 CaCO_3 , 白云岩矿物成分主要为 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, 这就使得其化学风化过程有所差别, 进而其风化碳汇能力也存在差别, 对于白云岩矿物的 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 化学风化环境, 根据白云岩与石灰岩在各自纯水溶液环境下反应达到平衡时 HCO_3^- 的浓度关系, 可以得到白云岩与石灰岩化学风化碳汇通量的关系(刘再华等, 2005; Zeng等, 2016), 根据该关系估算得到中国碳酸盐岩风化碳

汇总量可达 $11.37 \text{ Tg C a}^{-1}$ (通量为 $5.02 \text{ t C km}^{-2} \text{ a}^{-1}$), 其中石灰岩碳汇总量(7.07 Tg C a^{-1})占到62.18%, 白云岩(0.51 Tg C a^{-1})占到4.49%, 混合岩(3.79 Tg C a^{-1})占到33.33%(图12b), 中国石灰岩风化碳汇是碳酸盐岩风化碳汇的主要来源. 值得注意的是, 中国碳酸盐岩风化碳汇相当于中国生物量碳汇(70.2 Tg C a^{-1})(郭兆迪等, 2013)的16.20%, 这说明碳酸盐岩风化碳汇在中国是陆地碳汇系统中不可忽视的组成部分. 不同岩性风化碳

汇具有显著的差异,一方面是由其通量决定(石灰岩风化碳汇通量约为 $4.28\text{t C km}^{-2}\text{ a}^{-1}$,白云岩通量约为 $7.26\text{t C km}^{-2}\text{ a}^{-1}$,混合岩通量约为 $6.98\text{t C km}^{-2}\text{ a}^{-1}$),另一方面还是与不同岩性的分布面积有关(本研究中仅考虑了含有基础数据支撑的碳酸盐岩,其面积为 $226.59\times 10^4\text{km}^2$,其中石灰岩面积为 $165.28\times 10^4\text{km}^2$,白云岩面积为 $7.02\times 10^4\text{km}^2$,混合岩面积为 $54.29\times 10^4\text{km}^2$)。此外,陆地岩石化学风化是由多个因素影响的复杂过程,该过程不单单受气候变化、水文过程、岩性组成、土壤水分、植被覆盖等因素独立的影响,而是这些因子共同交织驱动下的复合结果(Beaulieu等, 2012)。在探讨岩石风化过程及其碳汇效应时,应该综合考虑这些因素及其驱动力的情况,本文在计算中国石灰岩风化碳汇效应时,采用的模型和计算过程综合了以上的多个驱动因素,使得其量级和空间分布特征相对而言可能会更加接近实际情况。

4.2 对比研究

为对计算结果的精度和可靠性进一步地说明,从流域尺度到国家层面,将计算结果与相关研究进行对比。值得深入探讨的是,由于数据的可获取性问题,本研究中我们假设径流深为负值的区域不产生化学风化碳汇,这样的假设可能存在一定的局限性,但是,由于

在像元尺度中的计算很难获取每个像元的实际径流深情况,因此本研究采用了降雨与蒸散发的差值来代替实际的径流深,但这二者实际上可能存在一定偏差。然而,若将这部分结果为负值的通量加入统计过程,则可能会导致区域尺度的通量均值被低估。有鉴于此,我们在针对流域尺度通量对比过程中,仅讨论计算结果非负的区域。从与黄河、长江、珠江这三条流域的岩石风化碳汇相关研究对比可知(表5),在黄河流域,本研究结果相对于其他研究结果(李晶莹和张经, 2003)略低。主要原因在于研究时间和方法的差别,岩石风化是处于一个波动变化的过程(图9b、图10和图11),其与当地当时的气候水文条件,特别是降雨和径流量具有直接关系,如在黄河流域,本研究计算的2003年黄河流域碳酸盐岩风化碳汇通量约为 $4.63\text{t C km}^{-2}\text{ a}^{-1}$,该结果与对比研究是非常接近的。在长江流域和珠江流域本研究结果与对比研究结果基本一致(张连凯等, 2016; 曹建华等, 2011; 覃小群等, 2013)。

此外,在与多项针对全国尺度的研究对比中可知,研究结果无论是在总量上还是通量上都与多项研究相当或处于相关研究结果之间(表5),特别的,本研究通量与水化学径流法和岩石试片法的计算结果基本一致,说明本研究结果的精度和可靠性较高。本研究仅考虑了有数据支撑的碳酸盐岩区域,约有 $67.61\times 10^4\text{km}^2$

表 5 不同尺度碳酸盐岩风化碳汇对比^{a)}

区域	碳酸盐岩碳汇总量(Tg C a^{-1})	碳酸盐岩面积(10^4km^2)	通量($\text{t C km}^{-2}\text{ a}^{-1}$)	本研究碳酸盐岩面积(10^4km^2) ^{***}	本研究碳酸盐岩碳汇通量($\text{t C km}^{-2}\text{ a}^{-1}$)
黄河流域(李晶莹和张经, 2003) [*]	1.06	18.47	5.74	4.73	2.65
长江流域(张连凯等, 2016) ^{**}	9.14	81.08	11.27	43.73	10.07
珠江(曹建华等, 2011)	1.85	15.84	11.68		
珠江(覃小群等, 2013)	2.16	17.49	12.35	11.86	12.17
中国(GEM-CO ₂ 模型)(邱冬生等, 2004)	7.45	99.49	7.49		
中国(水化学-径流方法)(Liu和Zhao, 2000)	17.94		5.22		
中国(岩石试片)(Liu和Zhao, 2000)	17.54	344.00	5.10	226.59	5.02
中国(DBL模型)(Liu和Zhao, 2000)	64.20		18.66		
中国(刘再华和Dreybrodt, 2012)	36.00	346.30	10.40		

a) *, 该研究给出了黄河流域碳酸盐岩与硅酸盐岩风化总碳汇为 $108\times 10^9\text{mol a}^{-1}$,碳酸盐岩风化过程消耗的量占81.8%,硅酸盐岩风化作用消耗的量占18.2%,因此其碳酸盐岩风化总碳汇为 1.06Tg C a^{-1} ,该文章中利用流域面积($75\times 10^4\text{km}^2$)计算得到碳酸盐岩风化通量为 $1.41\text{t C km}^{-2}\text{ a}^{-1}$,结合中国地质图,黄河流域碳酸盐岩面积约为 $18.47\times 10^4\text{km}^2$,因此,其碳酸盐岩风化碳汇通量约为 $5.74\text{t C km}^{-2}\text{ a}^{-1}$ 。**, 该研究给出长江大通水文站监测的长江流域($170\times 10^4\text{km}^2$)不考虑硫酸影响时,以流域面积统计碳酸盐岩风化碳酸盐岩CO₂消耗量为 $448.04\times 10^3\text{mol km}^{-2}\text{ a}^{-1}$,得到其碳酸盐岩风化碳汇总量为 9.14Tg C a^{-1} ,根据中国地质图统计得到的长江流域碳酸盐岩面积($81.08\times 10^4\text{km}^2$),其碳酸盐岩风化碳汇通量约为 $11.27\text{t C km}^{-2}\text{ a}^{-1}$ 。***, 本研究碳酸盐岩面积为参与计算的碳酸盐岩面积;特别的,针对流域尺度的计算过程中排除了径流深为负值的区域影响,在全国尺度,我们假设径流深为负值的区域其碳汇总量为0,对应通量为总量除以参与计算面积的结果

的区域未参与计算,但是这些区域大多处于中国西北高原及荒漠区域,其常年干旱的自然条件很难形成化学风化过程,因此这些区域可能很难甚至几乎不会产生碳酸盐岩化学风化碳汇.与流域统计方法相似,针对全国尺度,若排除径流深为负值区域的影响,那么中国碳酸盐岩风化碳汇通量可达 $6.54\text{t C km}^{-2}\text{ a}^{-1}$.值得注意的是,目前针对区域及全国岩溶碳汇的研究方法各有差别,因此各个研究计算的结果差别也较大,如针对长江流域的碳汇研究表明长江流域碳酸盐岩总碳汇量为 9.14Tg C a^{-1} (张连凯等, 2016),而基于GEM-CO₂计算得到全国的碳酸盐岩风化碳汇仅为 7.45Tg C a^{-1} (邱冬生等, 2004).因为岩石风化是受到生态水文等多类因子共同交织驱动下的复合结果,因此在经验模型的推广使用时可能需要充分考虑其在本地的适用性和可靠性,可能并不能直接在大范围内套用,而是需要充分结合当地的实际情况充分考虑温度、植被等相关因素的影响(邱冬生等, 2004).大量相关的研究对明确区域尺度、国家尺度乃至全球尺度的岩石风化碳汇做出了巨大的贡献,正是在前人大量工作基础上,本文对2000~2014年中国石灰岩风化碳汇进行了基于像元的估算,并对其空间格局和演变过程进行了详细的分析,该研究对明确区域及中国岩石风化碳汇状况及其在长时间尺度上的演变具有一定的科学意义.此外,对解决区域乃至全球碳收支不平衡问题也具有一定的参考价值.

4.3 局限性、不足和不确定性分析

为计算2000~2014年中国石灰岩风化碳汇,本文使用了许多的气候、水文及流域地球化学数据.为尽可能提高计算结果的可靠性,在数据上和方法上都进行了优化.基础数据选取上,我们选择了具有空间特征的高时间尺度日降雨量、日最高温、日最低温(来自全球大约16000个观测站点长时间实测(Chen等, 2008),而不是由于云雾等影响造成极大不确定性的气象卫星观测数据),以及改进算法计算得到的蒸散发数据.依据这些数据再累计到年总降雨量以及年平均温度的空间分布数据.在计算离子活度数据时,我们选用了中国及周边区域共44个流域的监测数据,虽然监测流域并没有完全覆盖整个中国,但是监测流域在纬度带及经度带上是基本囊括中国范围的,因此从空间和气候水文特征等方面考虑,我们认为结果基本是能代表中国

的实际情况,在计算离子活度时也采用了机器学习领域具有高可靠性的随机森林算法.

需要说明的是,之前的研究在计算CO₂溶于水的平衡常数 K_0 时采用的方法参考了较早的文献(Wissbrun等, 1954),该方法使用了一个基于CO₂水解为HCO₃⁻的平衡常数 K_1 的简单经验模型,经过野外系统的研究发现,该模型在室内实验时比较适用,但在应用于野外实际情况的计算时,可能会存在一定的高估(Li等, 2018).因此,本研究在此基础上对 K_0 的计算进行了修正,使用了充分考虑野外实际情况的新模型(Gombert, 2002).与之前研究对比,本研究计算结果的可靠性有了较大的提升(Li等, 2018).总之,根据以上多种策略,我们能够尽可能地保证计算结果具有较高的可靠性,通过与相关研究的对比也说明了该点.需要说明的是,本研究未采用中国气象站点的监测数据,一方面是因为选取中国周边流域没有相对应的监测站点,其次是要考虑不同数据之间在空间和时间上的匹配性,所以我们最终选择了NOAA CPC降雨及气温数据,Chen等(2008)使用了三种方法对全球每日降雨数据的不确定性进行了研究,这三种方法对该数据的分析显示CPC降雨数据在全球大部分陆地的偏差低于1%.综上所述,数据基本能够满足研究的精度要求.本文的研究模式对未来进一步改进全球尺度碳酸盐岩风化碳汇的精确估算具有重要的参考价值.

5 结论

本研究采用长时间高精度生态气象以及中国及周边流域监测数据,基于机器学习算法及碳酸盐岩最大潜在溶蚀模型,对中国2000~2014年石灰岩风化碳汇进行估算,并对其空间分布格局和演变特征进行探讨,得到以下主要的结论:

(1) 基于中国及周边44个流域监测的Ca²⁺及HCO₃⁻浓度与各流域对应的0~10cm土壤水分、降雨量、NDVI及径流深的高相关性,采用随机森林算法对中国的年均Ca²⁺及HCO₃⁻浓度进行拟合计算结果表明,模型预测结果误差百分数皆不超过±12%,基于RF模型及Debye-Hückel模型计算得到的离子活度系数空间分布显示,两种离子活度系数的高值均主要分布于中国北方和西北区域,整体上呈现出由西北向东南逐渐减少

的态势。

(2) 通过碳酸盐岩最大潜在溶蚀模型对中国石灰岩风化碳汇进行基于像元的计算, 得到中国2000~2014年年均通量为 $4.28\text{t C km}^{-2}\text{ a}^{-1}$ 。中国各区域的通量差别较大, 高值区域主要分布在降雨充沛及气温较高等拥有对溶蚀效应具有促进作用的气候水文条件的中国东南岩溶区域, 并且呈现出由西北向东南逐级递增的状态; 在纬度上, 碳汇通量存在一定程度的波动, 中国南方 28.14°N 以下是通量波动最大的区域, 但整体上通量随着纬度的降低而呈现出增加的趋势; 在气候带上, 亚热带与热带区域是通量最大的区域, 对于寒带、中温带、暖温带以及温带区域, 荒漠气候带是这些气候类型中通量最小的区域, 而草原气候带及阔叶林气候带是通量最大的区域。总体而言, 从西北向东南通量随着气候带的南移逐渐增加。

(3) 利用基于像元的趋势分析法对中国石灰岩风化碳汇通量的演变情况进行分析。结果表明, 中国轻微增加和基本稳定的风化碳汇通量的总面积($103.64\times 10^4\text{km}^2$)占到石灰岩面积的62.71%, 整体而言, 中国石灰岩风化处于轻微增加的状态, 其通量增长速率约为 $0.036\text{t C km}^{-2}\text{ a}^{-1}$ 。

(4) 基于计算得到的各个像元碳汇通量和面积, 累计得到全国石灰岩风化碳汇总量为 7.07Tg C a^{-1} , 中国石灰岩风化碳汇总量在研究期间处于波动的状态, 在2002、2008及2010年为总量最大的三个年份, 在2004、2009及2011年其量级处于较低的水平, 且在2011年总量最低, 整体而言处于轻微增加的趋势, 总量增加的速率约为 0.06Tg C a^{-1} 。对总量进行分区探讨显示, 西藏(1.20Tg C a^{-1})是中国石灰岩风化碳汇最大的行政区, 南方岩溶区为中国石灰岩风化碳汇最大的岩溶分区(4.95Tg C a^{-1}), 其碳汇占到中国石灰岩风化总碳汇的70.01%。

(5) 基于不同类型碳酸盐岩风化碳循环差异及其关系计算得到中国 $226.59\times 10^4\text{km}^2$ 碳酸盐岩的风化碳汇总量可达 11.37Tg C a^{-1} , 其通量约为 $5.02\text{t C km}^{-2}\text{ a}^{-1}$, 中国碳酸盐岩风化碳汇相当于中国生物量碳汇的16.20%, 这说明碳酸盐岩风化碳汇是中国陆地碳汇系统中的重要组成部分。此外, 排除径流深为负值区域的干扰, 中国碳酸盐岩风化碳汇通量可达 $6.54\text{t C km}^{-2}\text{ a}^{-1}$ 。

综上所述, 岩石风化过程在区域、全国乃至全球的环境演化和生态系统结构等方面具有极其重要的影

响, 其形成、演变所产生的碳交换及转移对全球碳循环收支及全球变化具有显著意义。通过本研究, 探明中国碳酸盐岩风化碳汇特别是石灰岩风化碳汇的量级、空间格局及其近年来的演变特征对更加全面地剖析中国陆地碳循环收支组成及完善碳汇来源及其准确量级, 对解决中国乃至全球遗失碳汇难题及碳收支不平衡具有一定参考价值。

参考文献

- 曹建华, 蒋忠诚, 袁道先, 夏日元, 章程. 2017. 岩溶动力系统与全球变化研究进展. 中国地质, 44: 874-900
- 曹建华, 杨慧, 康志强. 2011. 区域碳酸盐岩溶蚀作用碳汇通量估算初探: 以珠江流域为例. 科学通报, 56: 2181-2187
- 郭兆迪, 胡会峰, 李品, 李怒云, 方精云. 2013. 1977~2008年中国森林生物量碳汇的时空变化. 中国科学: 生命科学, 43: 421-431
- 蒋忠诚, 覃小群, 曹建华, 蒋小珍, 何师意, 罗为群. 2011. 中国岩溶作用产生的大气 CO_2 碳汇的分区计算. 中国岩溶, 30: 363-367
- 李晶莹, 张经. 2003. 黄河流域化学风化作用与大气 CO_2 的消耗. 海洋地质与第四纪地质, 23: 43-49
- 李佩成, 郭曼, 王丽霞, 李启垒, 徐斌, 李军媛, 郑飞敏. 2011. 近60年来中国大陆降水、气温动态及其相互关系的初步研究. 中国工程科学, 13: 29-36
- 刘少华, 严登华, 王浩, 李传哲, 秦天玲, 翁白莎, 邢子强. 2016. 中国大陆流域分区TRMM降水质量评价. 水科学进展, 27: 639-651
- 刘再华, Dreybrodt W, 韩军, 李华举. 2005. $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 岩溶系统的平衡化学及其分析. 中国岩溶, 24: 1-14
- 刘再华, Dreybrodt W. 2012. 碳酸盐风化碳汇与森林碳汇的对比——碳汇研究思路和方法变革的必要性. 中国岩溶, 31: 345-348
- 马柱国, 符淙斌. 2005. 中国干旱和半干旱带的10年际演变特征. 地球物理学报, 48: 519-525
- 蒲俊兵, 蒋忠诚, 袁道先, 章程. 2015. 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, 30: 1081-1090
- 邱冬生, 庄大方, 胡云锋, 姚锐. 2004. 中国岩石风化作用所致的碳汇能力估算. 地球科学——中国地质大学学报, 29: 177-182
- 宋贤威, 高扬, 温学发, 郭大立, 于贵瑞, 何念鹏, 张进忠. 2016. 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, 71: 1926-1938
- 孙瑞, 吴志祥, 陈帮乾, 杨川. 2016. 近55年海南岛气候要素时空分布与变化趋势. 气象研究与应用, 37: 1-7
- 覃小群, 刘朋雨, 黄奇波, 张连凯. 2013. 珠江流域岩石风化作用消耗大气/土壤 CO_2 量的估算. 地球学报, 34: 455-462
- 王静爱, 左伟. 2010. 中国地理图集. 北京: 中国地图出版社. 362
- 张连凯, 覃小群, 刘朋雨, 黄奇波. 2016. 硫酸参与的长江流域岩石化

- 学风化与大气CO₂消耗. 地质学报, 90: 1933–1944
- 张娜, 金建新, 佟长福, 张红玲, 屈忠义. 2017. 西藏参考作物蒸散量时空变化特征与影响因素. 干旱区研究, 34: 1027–1034
- Beaulieu E, Godd ris Y, Donnadi u Y, Labat D, Roelandt C. 2012. High sensitivity of the continental-weathering carbon dioxide sink to future climate change. *Nat Clim Change*, 2: 346–349
- Breiman L. 1996. Bagging predictors. *Machine Learn*, 24: 123–140
- Breiman L. 2001. Random forest. *Machine Learn*, 45: 5–32
- Brook G A, Folkoff M E, Box E O. 2010. A world model of soil carbon dioxide. *Earth Surf Process Landf*, 8: 79–88
- Chen M Y, Shi W, Xie P P, Silva V B S, Kousky V E, Higgins W R, Janowiak J E. 2008. Assessing objective techniques for gauge-based analyses of global daily precipitation. *J Geophys Res*, 113: D04110
- Dreybrodt W. 1988. *Processes in Karst Systems*. Berlin: Springer-Verlag. 288
- Gaillardet J, Dupr  B, Louvat P, All gre C J. 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chem Geol*, 159: 3–30
- Gombert P. 2002. Role of karstic dissolution in global carbon cycle. *Glob Planet Change*, 33: 177–184
- Ho T K. 1998. The random subspace method for constructing decision forests. *IEEE Trans Pattern Anal Machine Intell*, 20: 832–844
- Li H W, Wang S J, Bai X Y, Luo W J, Tang H, Cao Y, Wu L H, Chen F, Li Q, Zeng C, Wang M M. 2018. Spatiotemporal distribution and national measurement of the global carbonate carbon sink. *Sci Total Environ*, 643: 157–170
- Liu Z H, Dreybrodt W, Wang H J. 2010. 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*, 99: 162–172
- Liu Z H, Macpherson G L, Groves C, Martin J B, Yuan D X, Zeng S B. 2018. Large and active CO₂ uptake by coupled carbonate weathering. *Earth-Sci Rev*, 182: 42–49
- Liu Z, Zhao J. 2000. Contribution of carbonate rock weathering to the atmospheric CO₂ sink. *Environ Geol*, 39: 1053–1058
- Martin J B. 2016. Carbonate minerals in the global carbon cycle. *Chem Geol*, 449: 58–72
- Plummer L N, Busenberg E. 1982. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O. *Geochim Cosmochim Acta*, 46: 1011–1040
- Reshef D N, Reshef Y A, Finucane H K, Grossman S R, McVean G, Turnbaugh P J, Lander E S, Mitzenmacher M, Sabeti P C. 2011. Detecting novel associations in large data sets. *Science*, 334: 1518–1524
- Wissbrun K F, French D M, Patterson Jr A. 1954. The true ionization constant of carbonic acid in aqueous solution from 5° to 45°. *J Phys Chem*, 58: 693–695
- Yan H, Wang S Q, Wang J B, Lu H Q, Guo A H, Zhu Z C, Myneni R B, Shugart H H. 2016. Assessing spatiotemporal variation of drought in China and its impact on agriculture during 1982–2011 by using PDSI indices and agriculture drought survey data. *J Geophys Res*, 121: 2283–2298
- Zeng S B, Jiang Y J, Liu Z H. 2016. Assessment of climate impacts on the karst-related carbon sink in SW China using MPD and GIS. *Glob Planet Change*, 144: 171–181
- Zhang H, Wu P B, Yin A J, Yang X H, Zhang M, Gao C. 2017. Prediction of soil organic carbon in an intensively managed reclamation zone of eastern China: A comparison of multiple linear regressions and the random forest model. *Sci Total Environ*, 592: 704–713
- Zhang J P, Zhang L B, Xu C, Liu W L, Qi Y, Wo X. 2014. Vegetation variation of mid-subtropical forest based on MODIS NDVI data—A case study of Jinggangshan City, Jiangxi Province. *Acta Ecol Sin*, 34: 7–12

(责任编辑: 吴海斌)