



论 文

青藏高原东缘地热活动对河流水、碳输送影响

钟君¹, 李思亮^{1*}, 李铮¹, 朱雪涛², 易沅璧¹, 马婷婷¹, 徐胜^{1†}, 刘丛强¹

1. 天津大学地球系统科学学院, 表层地球系统科学研究院, 天津 300072;

2. 清华大学环境学院, 北京 100084

* 通讯作者, E-mail: siliang.li@tju.edu.cn

† 通讯作者, E-mail: sheng.xu@tju.edu.cn

收稿日期: 2021-05-21; 收修改稿日期: 2021-11-01; 接受日期: 2021-11-25; 网络版发表日期: 2022-01-05

天津市杰出青年科学基金项目(编号: 18JCJQJC46200)、国家自然科学基金项目(批准号: 41925002、41803007)和中国地震科学实验场项目(编号: 2019CSES0104)资助

摘要 造山带地区显著的地热活动对地表过程产生显著且深远的影响, 而地热活动对河流水、碳输送的影响仍鲜有报道. 据此, 本研究对青藏高原东缘温泉和河流水进行了采集, 并对其化学组成、溶解无机碳(DIC)的稳定及放射性碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 和 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$)进行了分析. 结果表明, 温泉样品离子浓度变化范围较大, 其中碱度主要来自于高温硅酸岩的溶解. 地表水混入导致温泉水化学及 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ 发生明显的改变. 基于 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ 实测值与变质成因 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ 理论值(-1000‰)之间的差异, 通过同位素平衡方程, 定量计算了地表水对温泉水的贡献. 对地热流体中离子浓度进行校正后, 通过Ge/Si比值的化学平衡, 利用蒙特卡罗算法计算了变质流体对地表水的贡献. 结果表明, 青藏高原东缘大河中变质流体对地表水的贡献变化范围为0.17%(黄河)~0.52%(金沙江), 而部分位于断裂带的支流, 深部水的贡献明显较高; 变质碳对青藏高原东缘大河溶解无机碳的贡献变化范围为0.87~3.96%, 而变质碳脱气作用造成的二氧化碳排放通量则更高. 本研究对于深部流体贡献的估算值明显低于前人对喜马拉雅小流域的估算结果, 并证明前人可能高估了青藏高原变质碳通量. 本研究重点阐明构造活动区河流中变质碳的贡献比例, 弱化了造山运动加速化学风化的结果, 这一初步结果表明, 在未来的研究中应开展更加系统性的工作以更加精确地评估青藏高原变质碳的通量.

关键词 水热活动, $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$, Ge/Si比值, 青藏高原, 变质碳

1 引言

青藏高原碳循环对全球气候变化具有重要影响, 对青藏高原河流碳来源的示踪及其对全球碳循环影响的评估是研究全球气候变化的重点及难点(Galy等, 2007; Raymo和Ruddiman, 1992; Becker等, 2008; Evans

等, 2008; Zhong等, 2021a). 青藏高原独特的气候、地貌及构造环境造就了其河流中复杂的碳生物地球化学过程(Gaillardet和Galy, 2008; Li等, 2014; Zhong等, 2021a). 大陆碰撞引起的造山运动, 以及产生的构造活动对碳循环具有重要影响(Evans和Derry, 2002; Gaillardet和Galy, 2008; Derry等, 2009), 调控了不同时间

中文引用格式: 钟君, 李思亮, 李铮, 朱雪涛, 易沅璧, 马婷婷, 徐胜, 刘丛强. 2022. 青藏高原东缘地热活动对河流水、碳输送影响. 中国科学: 地球科学, 52(5): 932–941, doi: 10.1360/N072021-0141

英文引用格式: Zhong J, Li S, Li Z, Zhu X, Yi Y, Ma T, Xu S, Liu C. 2022. Metamorphic fluxes of water and carbon in rivers of the eastern Qinghai-Tibetan Plateau. Science China Earth Sciences, 65(4): 652–661, <https://doi.org/10.1007/s11430-021-9873-7>

尺度上的地球气候(Raymo和Ruddiman, 1992; Galy等, 2007; Li等, 2014; Torres等, 2014). 硅酸岩风化消耗大气CO₂, 其产生的HCO₃⁻最终能在海洋中以碳酸盐形式沉淀, 在地质时间尺度上(10⁶年)调控全球CO₂浓度(Berner等, 1983). Raymo和Ruddiman(1992)提出了“隆升-风化-气候”假设, 认为新生代高原隆升和喜马拉雅形成能够加速硅酸岩的化学风化, 使得大气CO₂浓度降低, 进而导致全球变冷. 然而, 大陆碰撞引起的变质活动具有大量深部碳的释放潜力, 与上述假设中风化作为碳汇过程则完全相反(Becker等, 2008; Evans等, 2008; Gaillardet和Galy, 2008; Evans, 2011; Skelton, 2011). Becker等(2008)研究发现, 在地表输出的变质碳中97%通过CO₂排放途径释放, 这部分碳通量是硅酸岩风化吸收大气CO₂通量的四倍(Gaillardet和Galy, 2008). 而Li等(2014)在雅砻江的研究却发现, 变质碳的输出只抵消了部分硅酸岩风化吸收的CO₂通量. 因此, 造山带变质碳的释放的确弱化了化学风化在全球气候调节中的作用(Evans等, 2004a; Li等, 2014). 但是, 构造活动区河流碳收支(特别是变质碳通量)仍然没有得到明确的认识.

Ge和Si原子具有相似的原子核及电子结构, 在大多数地质环境中表现出相似的化学性质(Pokrovski和Schott, 1998; Evans等, 2004a; Baronas等, 2016; Qi等, 2019). 基岩中Ge/Si比值的变化范围为 $1.5 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-6}$, 而河流中Ge/Si比值较低, 通常小于 1×10^{-6} (Mortlock等, 1993). 而在地热系统中, 相对于Si, Ge通常更易富集(Mortlock等, 1993; Evans等, 2004a). Evans和Derry(2002)研究发现, 温泉中异常高的Ge/Si比值主要是Si沉淀损失的结果, 并且温泉中的Ge/Si比值会受到地表水混入的影响. 地表水与变质流体中的Ge/Si比值存在很大的差异, 进而使得Ge/Si比值成为辨析河流中变质流体来源的有效工具(Evans和Derry, 2002; Evans等, 2004a; Baronas等, 2016). 另外, 放射性碳同位素(¹⁴C)能够有效地识别新老碳的来源(James等, 1999; Evans等, 2004b; Genereux等, 2009; Marwick等, 2015). ¹⁴C浓度($\Delta^{14}\text{C}$)对CO₂脱气引起的同位素分馏不敏感(Zhong等, 2021b), 因此可以忽略其影响. ¹⁴C半衰期为5730年, 经历地质时间尺度的变质流体中的碳, 理论上¹⁴C已经完全衰变, 被称之为“死碳”($\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}} = -1000\text{‰}$), 而地表水中的碳通常富集¹⁴C, 被称为“新碳”(James等, 1999; Genereux等, 2009). 地

表水与变质流体中的¹⁴C浓度存在着较大的差异, 因此, $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ 可以用来量化地表水与变质流体的混合作用.

本研究通过分析长江源区河流和温泉水的化学和同位素组成($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$), 结合青藏高原东缘河流中的Ge/Si比值(Han等, 2015), 利用蒙特卡罗方法, 首先评估了地表水对温泉水的贡献, 然后计算了变质流体对河流水的贡献, 最后估算了青藏高原东缘河流中变质碳的占比. 本研究试图揭示青藏高原东缘地热活动对河流溶质输送的影响, 这将有助于进一步加深对构造活动区碳循环的认识.

2 材料与方法

2.1 研究区概况

金沙江、雅砻江及大渡河均发源于青藏高原东缘(图1a), 其中金沙江位于长江流域上游, 而雅砻江则是金沙江的最大支流. 金沙江发源于格拉丹东峰南端, 雅砻江与大渡河均发源于巴颜喀拉山(Zhong等, 2021a), 其中雅砻江发源于巴颜喀拉山南端, 大渡河发源于巴颜喀拉山东端(Wu等, 2008). 新生代欧亚板块与印度板块碰撞导致了青藏高原的隆升, 使得该地区成为强烈的地质构造活动区(图1b; Raymo和Ruddiman, 1992; Han等, 2015). 该地区地热活动显著(图1b), 属于地中海-喜马拉雅地热带(Guo等, 2019; Li等, 2014), 温泉通常沿支流岸边出露, 由于研究区内没有第四纪火山岩出露, 因而属于西藏-四川-云南非火山地热区之一.

2.2 样品收集与分析

本研究侧重于辨析变质流体对河流水、碳通量的影响. 2016年7~8月期间, 采集了大渡河及温泉水样, 2013年11月至2014年10月期间采集了金沙江及雅砻江时间序列的河水样品(Zhong等, 2021a). 对于金沙江及雅砻江, 采样点设置在两条河在四川省攀枝花市汇合前(图1c, Zhong等, 2021a); 大渡河的采样点位于四川省泸定县(图1c). 在采样现场测定水温(*T*)、pH及电导率(*EC*), 并临时将水样储存在10升水袋中, 然后通过0.45 μm醋酸纤维滤膜(Whatman, Inc)过滤. 过滤后的样品使用超纯硝酸酸化至pH=2~3后用于测定主量阳离子(Ca、Mg、Na及K)、溶解性硅(Si)及锆(Ge)的浓

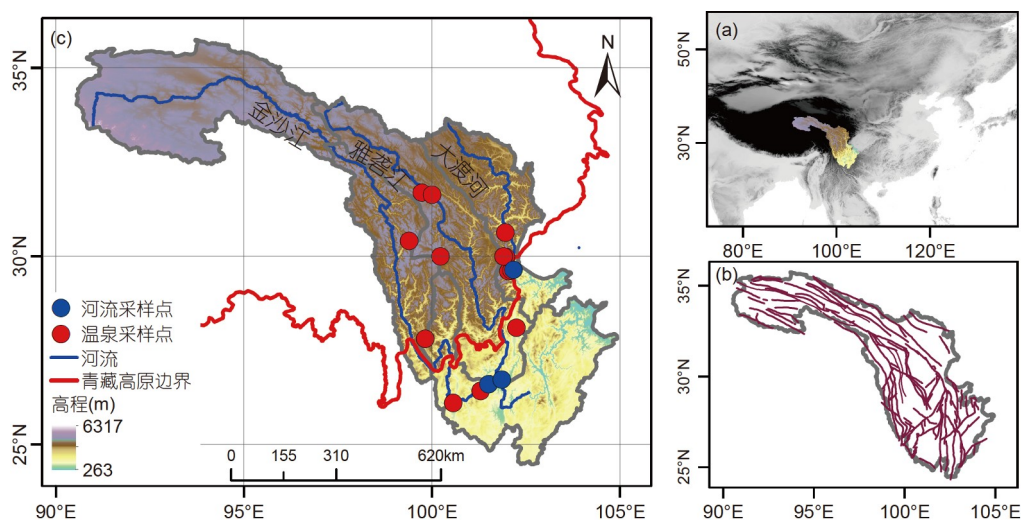


图1 研究区位置(a)、研究区内断裂带(b)及河流及温泉采样点(c)示意图

图中红色实心点表示温泉采样点, 蓝色实心点代表河流采样点, 分别位于金沙江、雅砻江及大渡河的出口

度. 碱度(Alk)于采样后24h内, 使用 0.02mol L^{-1} 的盐酸滴定得到.

Cl离子使用过滤后未酸化的水样在离子色谱仪(Diones ICS90, USA)上测试. 主量阳离子及Si使用电感耦合等离子体发射光谱仪进行测试, 测试误差小于 $\pm 5\%$. 上述测试均在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完成. Ge浓度使用电感耦合等离子体串联质谱联用仪(Agilent 7700 ICP-MS)测试(Ma等, 2020), 通过不同浓度的Ge标准进行校正. 在该研究中, 试剂空白的Ge浓度低于 0.001ppb ($1\text{ppb}=1\mu\text{g L}^{-1}$), 基于对比标准溶液的测试值及理论值评估绝对误差优于 5% . Ge浓度在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成.

碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$)分析: 正压法过滤后的水样在添加 HgCl_2 后, 密封储存, 以避免大气 CO_2 混入及生物活动影响. 在样品运送至实验室后, 将水样注入已加入 85% 磷酸及磁力转子的真空玻璃瓶中进行反应, 随后将产生的 CO_2 通过真空系统进行纯化(Zhong等, 2021a). 提纯后的一部分 CO_2 使用同位素质谱仪测试 $\delta^{13}\text{C}$ (Zhong等, 2018), 另一部分 CO_2 用于石墨制靶(Xu等, 2004; Xu等, 2007), $\Delta^{14}\text{C}$ 分析使用天津大学地球系统科学学院及英国格拉斯哥大学苏格兰大学联盟环境研究中心的加速器质谱仪(AMS)进行测试(Dong等, 2018).

3 结果

3.1 温泉及河水中的水化学及碳同位素值

如表1所示, 温泉中溶质浓度及碳同位素存在较大的变化范围: 碱度变化范围为 $2396\sim 33216\mu\text{mol L}^{-1}$, 平均值为 $12386\mu\text{mol L}^{-1}$; Ca、Na、Mg及Cl的浓度分别为 $11\sim 3642\mu\text{mol L}^{-1}$ 、 $247\sim 30199\mu\text{mol L}^{-1}$ 、 0 (低于检测限) $\sim 1905\mu\text{mol L}^{-1}$ 及 $20\sim 4078\mu\text{mol L}^{-1}$; $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化范围为 $-10.5\sim 2.6\text{‰}$, 平均值为 -2.1‰ ; 大多数 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ 显示出“老碳”特征, 变化范围为 $-997\sim -677\text{‰}$, 平均值为 -940‰ . 河流样品中大多数溶质的浓度低于温泉的溶质浓度(表1和2). 大渡河河水的碱度、Ca、Na、Mg、Si及Cl浓度分别为 1279 、 688 、 298 、 131 、 85 及 $27\mu\text{mol L}^{-1}$ (表1). 相对于温泉水, 金沙江及雅砻江时间序列样品的主量离子浓度也显示较低值及较小的变化范围(表2). 另外, 金沙江、雅砻江及大渡河三条河中 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ 相对于温泉中 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ 更高, 变化范围为 $-374\sim -226\text{‰}$ (表1和2).

温泉中Ca/Na与Mg/Na比值明显低于河水. 在图2a中, 温泉样品主要位于硅酸岩及蒸发岩两端元之间, 而河流样品则具有较大的变化范围, 同时表现出多端元混合的特征. 另外, 雅砻江及大渡河中Ca/Na和Mg/Na比值均高于金沙江(图2a). 在包括温泉和河水的大多数样品中, Na含量高于Cl含量, 偏离1:1趋势线(图2b).

表 1 温泉及大渡河中溶质、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 及 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$

样品号	类型	纬度	经度	碱度 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Ca ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Na ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Mg ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Si ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Cl ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Ge ($10^{-3}\mu\text{mol L}^{-1}$)	Ge/Si (10^{-6})	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (‰)	$\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ (‰)
GGSQ	温泉	29.589°N	102.030°E	6958	1061	6147	159	1960	1126	44	22.3	-0.6	-970
GGST	温泉	29.617°N	102.110°E	7346	1246	4874	646	1046	605	50	47.9	-0.8	-939
EDQ	温泉	30.617°N	101.950°E	19949	3642	6799	1905	746	1473	57	76.2	-1.0	-987
LTG	温泉	29.979°N	101.957°E	22512	405	20099	1101	1376	1956	149	108.6	-0.8	-997
ZDT	温泉	29.991°N	101.898°E	7164	53	9007	未检出	560	313	46	82.2	-3.2	-989
YJWQ	温泉	29.991°N	100.219°E	33216	188	30199	511	972	103	197	202.7	0	-997
DJS	温泉	31.674°N	99.728°E	2396	935	247	202	153	20	7	46.3	-4.2	-759
SEX	温泉	31.615°N	99.999°E	15633	44	16104	15	2432	301	257	105.9	-2.7	-990
BT	温泉	30.403°N	99.386°E	12702	13	14520	未检出	4433	1342	253	57.2	-0.9	-989
TSQ	温泉	27.797°N	99.814°E	17890	2705	7475	1406	573	154	75	130.3	2.6	-994
PJ	温泉	26.096°N	100.561°E	2914	11	3622	未检出	1770	255	18	10.3		
HP	温泉	26.411°N	101.292°E	5229	2113	2019	1700	340	1171	10	29.5	-10.5	-677
HM	温泉	28.088°N	102.242°E	7107	2166	8524	1074	697	4078	36	51.1	-2.8	-993
DDR	河水	29.632°N	102.163°E	1279	688	131	299	85	27	0.2	2.3	-4.8	-245

表 2 金沙江及雅砻江中溶质、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 及 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ ^{a)}

项目	金沙江			雅砻江		
	最小值	最大值	平均值	最小值	最大值	平均值
碱度($\mu\text{mol L}^{-1}$)	1930	2881	2373	1637	2642	2018
Ca($\mu\text{mol L}^{-1}$)	876	1246	1033	687	951	785
Mg($\mu\text{mol L}^{-1}$)	406	707	530	338	517	397
Na($\mu\text{mol L}^{-1}$)	880	2218	1405	128	336	202
Si($\mu\text{mol L}^{-1}$)	97	118	108	109	133	119
Cl($\mu\text{mol L}^{-1}$)	564	2157	1243	36	123	63
Ge($10^{-6}\mu\text{mol L}^{-1}$)	393	715	548	407	570	490
Ge/Si(10^{-6})	3.6	6.4	5.1	3.2	5.1	4.1
$\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ (‰)	-374	-278	-327	-334	-226	-266

a) 碱度来自于Zhong等(2021a)

金沙江中Na与Cl接近1:1趋势线, 而雅砻江及大渡河中Na/Cl比值相对较高, 温泉中Na及Cl浓度变化范围较大(图2b).

3.2 温泉及河水中Ge与Si

温泉中, Ge浓度的变化范围为 $7 \times 10^{-3} \sim 257 \times 10^{-3} \mu\text{mol L}^{-1}$, 平均值为 $92 \times 10^{-3} \mu\text{mol L}^{-1}$, 而Si浓度的变化范围为 $153 \sim 4433 \mu\text{mol L}^{-1}$, 平均值为 $1312 \mu\text{mol L}^{-1}$ (表1). 相应的Ge/Si比值变化范围为 $10 \times 10^{-6} \sim 203 \times 10^{-6}$, 平均值为 75×10^{-6} (表1). 相比之下,

河流中Ge及Si的浓度较低, 变化范围分别为 $0.2 \times 10^{-3} \sim 0.7 \times 10^{-3} \mu\text{mol L}^{-1}$ 及 $85 \sim 133 \mu\text{mol L}^{-1}$ (表1和表2). 大渡河、金沙江及雅砻江样品的Ge/Si比值分别为 2.3×10^{-6} 、 $3.2 \times 10^{-6} \sim 6.4 \times 10^{-6}$ 及 $3.2 \times 10^{-6} \sim 5.1 \times 10^{-6}$ (表2). 青藏高原东缘河流中Ge/Si比值变化范围较大, 其中大多数样品高于世界河流的平均值(图3). 对于青藏高原东缘河流, 黄河样品的Ge/Si比值较低, 而长江及怒江源头区支流样品则显示较高值(Han等, 2015). 通常青藏高原东缘温泉样品中Si浓度及Ge/Si比值明显高于河流样品.

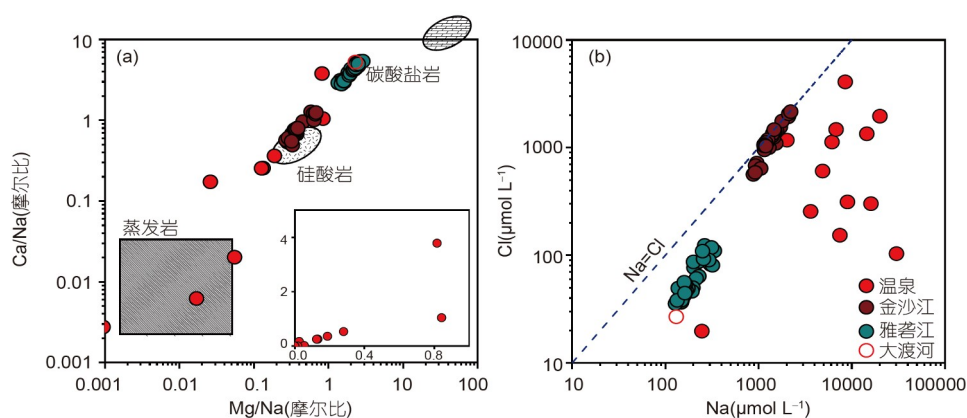


图2 研究区河流及温泉水化学关系图

(a) 河流及温泉中Ca/Na与Mg/Na之间的关系; (b) Cl与Na的关系, 虚线表示Na=Cl, (a)和(b)使用相同的图标

4 讨论

4.1 温泉水溶质来源及混合作用

温泉样品的Na浓度高于Cl浓度(图2b), 反映高温硅酸盐岩溶解的贡献。青藏高原河流水体中Na主要来自于硅酸盐岩、蒸发岩及大气沉降。理论上岩盐及大气沉降来源的Na/Cl比值约为1(Evans等, 2004a), 因此河流中来源于硅酸盐岩的Na浓度可以表述为Na浓度减去Cl浓度, 以 Na^* 来表示。碱度与 Na^* 之间显示出明显的线性正相关关系(图4a), 表明高温硅酸盐岩溶解是温泉中碱度的主要来源(Evans等, 2004a)。碱度与Ge/Si比值也呈现明显的正相关关系(图4b), 因此Ge/Si比值可以作为温泉碱度输出的有效指标。总体而言, 高温硅酸盐岩的溶解导致了温泉中高Ge/Si比值及碱度(Evans和Derry, 2002; Kurtz等, 2002)。

理论上变质流体中DIC应为“老碳”, 因此 $\Delta^{14}C_{DIC}$ 应为 -1000‰ (James等, 1999; Evans等, 2004b; Genereux等, 2009)。本研究中, 一些温泉中的 $\Delta^{14}C_{DIC}$ 值明显高于 -1000‰ (表1及图5)。此外, $\Delta^{14}C_{DIC}$ 与碱度之间存在明显的负相关关系(图5), 表明在相对低温的条件下碱度更低、 $\Delta^{14}C_{DIC}$ 值更高。地表水中通常具有较低的水温、碱度及较高的 $\Delta^{14}C_{DIC}$, 因此, $\Delta^{14}C_{DIC}$ 与碱度之间的相关关系可归因于变质流体与地表水的混合作用。地表水混入温泉中稀释变质流体的情况普遍存在, 同时降低了温泉水中溶质浓度, 这将影响对变质流体贡献的准确评估(Becker等, 2008)。本研究中, 我们将使用 $\Delta^{14}C_{DIC}$ 作为评估指标来校正温泉水中的溶质组成。

4.2 Ge/Si比值指示河流中变质流体的贡献

青藏高原河流水化学组成受多种因素的影响, 如流域内碳酸盐岩、硅酸盐岩的化学风化及蒸发岩的溶解(Noh等, 2009; Li等, 2014; Ma等, 2020)。雅砻江及大渡河中Ca/Na与Mg/Na比值位于硅酸盐岩与碳酸盐岩两端元之间(图2a), 并且这两条河流中Na及Cl含量较低(图2b), 表明雅砻江及大渡河中水化学主要受硅酸盐岩及碳酸盐岩风化的影响。另一方面, 金沙江中含有较高Na与Cl含量, 并且Na/Cl比值接近于1, 表明蒸发岩溶解显著影响河流水化学组成(Wu等, 2008; Noh等, 2009)。尽管金沙江大多数样品中Ca/Na比值及Mg/Na比值靠近硅酸盐岩端元(图2a), 但蒸发岩溶解仍然是河水中Ca/Na比值及Mg/Na比值较低的主要原因。

为评估变质流体对河水溶质的影响, 首先需要评估变质流体的通量(Evans等, 2004a)。由于流域内大多数温泉出露点位于交通不便地区, 且容易在地下发生扩散及混合, 因此直接测量温泉流量显得异常困难(Evans等, 2004a)。而化学质量平衡法已经被广泛用于众多水文学研究中, 可以有效地替代直接测量法(Evans等, 2004a; Becker等, 2008; Derry等, 2009; Genereux等, 2009)。水体中氢、氧同位素(δD 和 $\delta^{18}O$)通常被用于示踪水的来源。然而, δD 及 $\delta^{18}O$ 受到地理及气候等多种因素的影响(Clark和Fritz, 1997; Zhong等, 2021b), 增加了其在追踪变质流体贡献时的不确定性。在地球化学过程中, Cl表现出化学保守行为, 因此经常作为混合过程的示踪指标(Evans和Derry, 2002; Becker等, 2008)。在已有的研究中, 温泉中Cl浓度异常

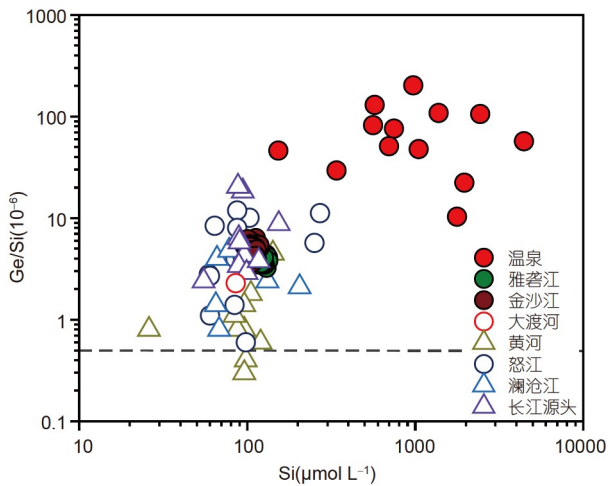


图3 青藏高原东缘温泉及河流中Ge/Si比值与Si的关系
虚线表示全球河流Ge/Si比值的平均值(Evans等, 2004a及相应参考文献)。数据来源: 黄河、怒江、澜沧江及长江源头数据来源于Han等(2015)

高, 因此CI可以用来示踪变质流体对河流流量的贡献(Becker等, 2008)。然而本研究中温泉水CI变化范围较大, 并且在一些温泉中CI显示出异常低值(图2b)。另外, 在本研究区内, 特别是金沙江流域, 蒸发岩及盐湖的影响明显, 致使河水具有较高的CI浓度(Noh等, 2009; Ma等, 2020)。显然, 在本研究中CI不能作为一个合适的指标来辨析地热流体的贡献。

矿物转变过程或者矿物沉淀过程将会导致变质流体中Ge的相对富集(Mortlock等, 1993; Evans等, 2002)。温泉中Si通过瑞利分馏而沉淀, 进而导致极高的Ge/Si比值(Evans等, 2002)。此外Ge在河流中化学行为保守,

只受蛋白石沉淀移除的影响(Pokrovski和Schott, 1998; Evans等, 2004a)。化学计量模拟计算结果显示, 喜马拉雅河水中蛋白石处于非饱和状态, 因此Ge/Si比值成为示踪河流中变质流体贡献的有效工具(Mortlock等, 1993; Evans等, 2004a)。青藏高原东缘温泉广泛分布, 导致河流中高Ge/Si比值(Evans等, 2004a; Han等, 2015)。因此, 本研究利用变质流体及河流中Ge/Si比值的差异来评估青藏高原东缘变质流体的释放通量。

4.3 变质流体对河流水、碳收支的贡献

本研究通过Ge/Si比值的二端元混合模型计算变质流体对河流流量的贡献比例。首先, 利用变质流体中 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的理论值(-1000‰)与河流及温泉中 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的实测值, 扣除地表水对温泉水的稀释影响。基于本研究中最高的 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值(最年轻的DIC; -226‰)以及大气本底站瓦里关在2014~2015年的大气 CO_2 的 $\Delta^{14}\text{C}$ 值(17‰)(Niu等, 2016), 假定未受变质流体影响的地表水中 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化范围为-226~17‰(图6)。

$$\text{Alk}_{\text{温泉}} \times \Delta^{14}\text{C}_{\text{温泉}} = f_{\text{变质}} \times \text{Alk}_{\text{变质}} \times \Delta^{14}\text{C}_{\text{变质}} + f_{\text{地表}} \times \text{Alk}_{\text{地表}} \times \Delta^{14}\text{C}_{\text{地表}}, \quad (1)$$

$$f_{\text{变质}} + f_{\text{地表}} = 1, \quad (2)$$

式中, $\text{Alk}_{\text{变质}}$ 、 $\text{Alk}_{\text{温泉}}$ 及 $\text{Alk}_{\text{地表}}$ 分别代表理论变质流体、实测温泉及地表水的碱度, $\Delta^{14}\text{C}_{\text{变质}}$ 、 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{温泉}}$ 及 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{地表}}$ 分别表示理论变质流体、实测温泉及地表水的 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值, $f_{\text{变质}}$ 及 $f_{\text{地表}}$ 分别表示理论变质流体与地表水对温泉水的贡献比例。

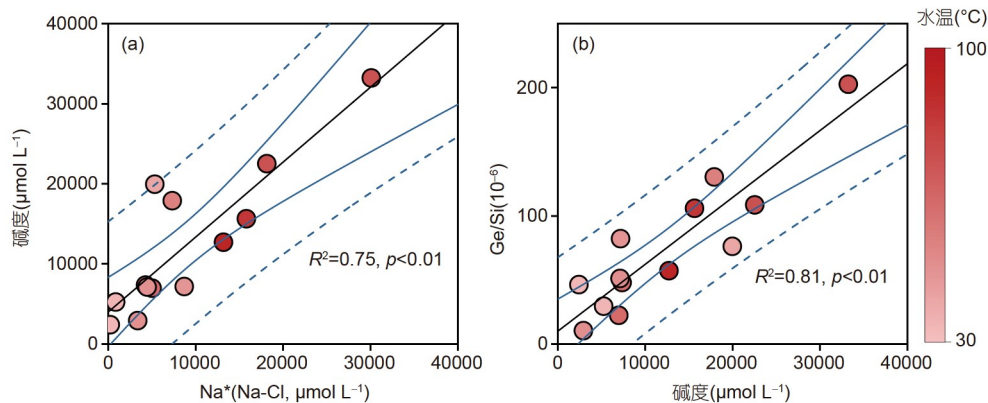


图4 温泉水化学关系图

(a) 温泉中碱度与 Na^* (Na-Cl)之间的关系图; (b) Ge/Si比值与碱度之间的关系图。图中彩色图标显示水温的变化, 温度高时颜色深, 温度低时颜色浅。黑色实线表示拟合线, 深蓝色实线和虚线分别表示95%的置信度及95%的预测度

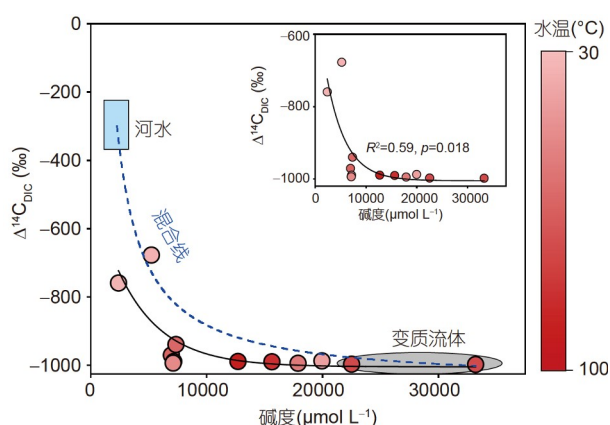


图5 温泉中 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与碱度的关系线

图中彩色图标表示温度变化, 温度高时颜色深, 温度低时颜色浅. 黑色的实线表示拟合线, 蓝色虚线表示河水与温泉水的混合线

然后, 基于Ge/Si比值评估变质流体水通量对河流流量的贡献比例. 依据Ge/Si比值的全球平均值为 0.5×10^{-6} (Evans等, 2004a及相关文献)及青藏高原东缘河流中最低的Ge/Si比值(0.3×10^{-6} ; Han等, 2015), 设定青藏高原东缘未受变质流体影响的地表水Ge/Si比值变化范围为 $0.3 \times 10^{-6} \sim 0.5 \times 10^{-6}$ (图6).

$$F_{\text{变质}} = \frac{[\text{Si}]_{\text{河流}} / [\text{Si}]_{\text{变质}} \times ((\text{Ge/Si})_{\text{河流}} - (\text{Ge/Si})_{\text{地表}})}{((\text{Ge/Si})_{\text{变质}} - (\text{Ge/Si})_{\text{河流}})}, \quad (3)$$

式中, $[\text{Si}]_{\text{河流}}$ 及 $[\text{Si}]_{\text{变质}}$ 分别代表河流及变质流体中的Si浓度, $(\text{Ge/Si})_{\text{河流}}$ 、 $(\text{Ge/Si})_{\text{变质}}$ 及 $(\text{Ge/Si})_{\text{地表}}$ 分别表示河流、变质流体及未受变质流体影响的地表水中的Ge/Si比值, $F_{\text{变质}}$ 表示变质流体对河流流量的贡献比例.

结合黄河、澜沧江及怒江的Ge/Si比值(Han等, 2015), 利用蒙特卡罗方法评估青藏高原东缘河水中的 $F_{\text{变质}}$. 首先设定各端元范围, 每次计算时每个端元值将在范围内产生一个随机数来计算河流中的 $F_{\text{变质}}$, 再将该计算重复10000次得到无偏估计值与误差. 通过上述计算的结果在很大程度上取决于端元值的范围, 因此, 较大的端元误差可能导致可靠性降低, 不确定性增高. 青藏高原河水中Ge/Si比值变化范围为 $0.3 \times 10^{-6} \sim 20.5 \times 10^{-6}$ (Han等, 2015), 因此通过该计算得出的 $F_{\text{变质}}$ 将会表现出较大的变化范围. 本研究重点关注青藏高原东缘六条大河(金沙江、雅砻江、澜沧江、怒江、黄河及大渡河)的变质流体贡献, $F_{\text{变质}}$ 变化范围为0.17%(黄河)~0.52%(金沙江)(图7), 明显低于尼泊尔中部Narayani流域的 $F_{\text{变质}}$ 值(平均值为0.52%,

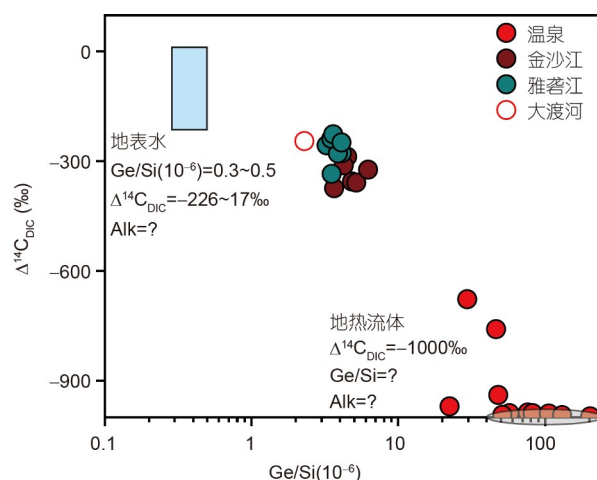


图6 温泉及河流中 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ 与Ge/Si比值的关系图

图中问号为端元混合计算中的未知项, 将从本研究计算结果中获得

Evans等, 2004a). 计算所得雅砻江中的 $F_{\text{变质}}$ 为0.47%, 是前人研究结果的两倍(0.2%, Li等, 2014及相关参考文献). 需要指出的是, 前人的评估结果基于温泉水流量的实地测量进行估算, 该方法可能导致温泉水的流量估算偏低. 对流域面积进行归一化处理后, 变质流体的径流深($q_{\text{变质}}$)变化范围从黄河的 0.29 mm a^{-1} 到雅砻江的 2.17 mm a^{-1} (表3). 通过流域面积加权平均计算, 青藏高原东缘 $q_{\text{变质}}$ 为 1.15 mm a^{-1} , 低于Marsyandi河谷(1.9 mm a^{-1})及Narayani流域(3.0 mm a^{-1}) (Evans等, 2004a; Becker等, 2008). 基于上述计算, 河流中来自于变质成因的碱度的比例($F_{\text{碱度}}$)可以通过以下公式进行计算:

$$F_{\text{碱度}} = F_{\text{变质}} \times [\text{Alk}]_{\text{变质}} / [\text{Alk}]_{\text{河流}}, \quad (4)$$

式中, $[\text{Alk}]_{\text{变质}}$ 及 $[\text{Alk}]_{\text{河流}}$ 分别代表变质流体及河流中的碱度浓度. 尽管河流中变质流体的贡献很低, 但是由于变质流体中碱度远高于河水中碱度, 变质流体对河流中碱度的贡献范围为0.87%(黄河)~3.96%(怒江) (图7). 上述结果是基于青藏高原东缘六条大河所得, 对于某些位于断裂带的小支流, Ge/Si比值较高(图3), 表明变质流体对河水贡献会更高(Han等, 2015). 总之, 青藏高原地区变质碳输出影响了河流中的碳收支.

构造活动区变质碳通过横向(以溶解态形式)及纵向(以气态形式)传输对地区乃至全球碳收支产生重要影响(Becker等, 2008; Evans, 2011; Evans等, 2004a; Li等, 2014). 在青藏高原东缘, 变质成因碱度对河流中的

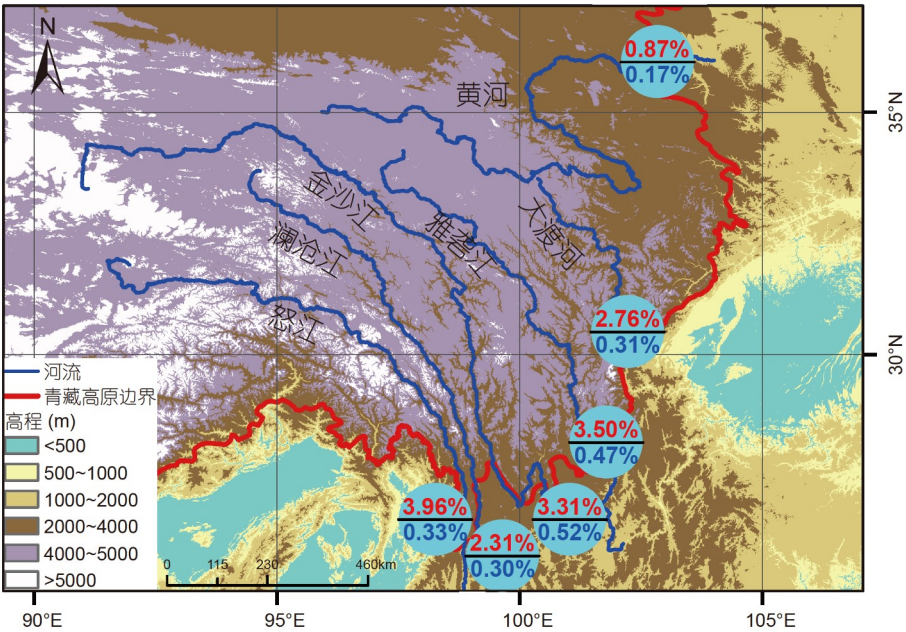


图 7 青藏高原东缘河流中变质流体水及碱度的贡献比例图
图中红色及蓝色数字分别代表变质水及碱度对河水的贡献比率

表 3 青藏高原东缘河流中变质来源水及碳的占比^{a)}

	径流量 (m a^{-1})	面积 (10^3km^2)	$F_{\text{变质}}$ (%)	$q_{\text{变质}}$ (mm a^{-1})	$F_{\text{碱度}}$ (%)	$\phi_{\text{碱度}}$ ($\text{mmol m}^{-2} \text{a}^{-1}$)	$\phi_{\text{CO}_2\text{-Si}}$ ($\text{mmol m}^{-2} \text{a}^{-1}$)	$\phi_{\text{碱度}} / \phi_{\text{CO}_2\text{-Si}}$ (%)
金沙江	0.21	284.5	0.52	1.08	3.31	16.3	105 ¹⁾	15.6
雅砻江	0.47	129.4	0.47	2.17	3.50	33.0	92 ²⁾	35.8
澜沧江	0.42	117.0	0.30	1.25	2.13	19.0	142 ¹⁾	13.4
怒江	0.53	92.0	0.33	1.74	3.96	26.4	121 ¹⁾	21.8
黄河	0.17	231.6	0.17	0.29	0.87	4.5	102 ³⁾	4.4
大渡河	0.46	58.6	0.31	1.44	2.76	21.9	180 ⁴⁾	12.2
青藏东缘 ⁵⁾				1.15		17.4	114	15.3

a) $F_{\text{变质}}$ 是变质流体对河流流量的贡献比例, $q_{\text{变质}}$ 表示变质流体的径流深(面积归一化的流量), $F_{\text{碱度}}$ 代表变质来源的碱度对河流的贡献, $\phi_{\text{碱度}}$ 表示变质成因碱度的通量, $\phi_{\text{CO}_2\text{-Si}}$ 表示硅酸岩风化所消耗 CO_2 的通量, $\phi_{\text{碱度}}/\phi_{\text{CO}_2\text{-Si}}$ 表示变质来源的碱度与硅酸岩风化消耗 CO_2 的比值; 1) 数据来源于Noh等(2009), 2) 数据来自于Li等(2014), 3) 数据来自于Wu等(2005), 4) 数据来自于Wu等(2008), 5) 青藏东缘数据通过面积加权平均计算所得

横向传输通量($\phi_{\text{碱度}}$)变化范围从黄河中的 $4.5\text{mmol m}^{-2} \text{a}^{-1}$ 到雅砻江中的 $33.0\text{mmol m}^{-2} \text{a}^{-1}$, 面积加权平均 $\phi_{\text{碱度}}$ 为 $17.4\text{mmol m}^{-2} \text{a}^{-1}$ (表3). 变质来源的碱度的横向传输通量与硅酸岩风化消耗的 CO_2 通量($\phi_{\text{碱度}}/\phi_{\text{CO}_2\text{-Si}}$)的比率变化从黄河的4.4%到雅砻江的35.8%, 青藏高原东缘的面积加权平均值为15.3%(表3). 本研究中估算的雅砻江中 $\phi_{\text{碱度}}/\phi_{\text{CO}_2\text{-Si}}$ 是前人计算的两倍以上(1/6, Li等, 2014), 如此差异归因于前人低估了温泉水流量(Li

等, 2014). 但是, 青藏高原东缘的 $\phi_{\text{碱度}}/\phi_{\text{CO}_2\text{-Si}}$ 比Narayani流域(42%)低. 通过Evans等(2008)及Becker等(2008)的研究可知, 变质 CO_2 脱气作用造成的纵向碳释放高于河流的横向变质碳输出通量. Becker等(2008)研究发现变质碳通过 CO_2 脱气作用释放的量占变质碳总输出量的97%, 进而推算在青藏高原地区变质碳的输出通量是硅酸岩风化所吸收 CO_2 的四倍. 尽管本研究未对变质 CO_2 纵向排放通量进行评估, 但是Evans等

(2008)及Becker等(2008)对青藏高原变质CO₂排放的结果可能被高估, 主要原因包括: (1) 上述结果基于位于构造活动区的较小流域而扩张到青藏高原的尺度转换, 高估了变质流体输出通量, 例如, Evans等(2004a)及Becker等(2008)所估算的变质流体对河水的贡献是我们估算结果的2~3倍; (2) Becker等(2008)中温泉的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 远高于变质来源的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, 是97%的CO₂脱气的结果. 然而, 青藏高原东缘温泉中的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 较低, 因此上述结论的推广可能不具有普遍性, 例如, 杨立铮等(1999)报道鲜水河断裂带的温泉中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 变化范围为-3.6~2.8‰, 进而推算出40%的变质碳通过脱气作用释放到地表. 因此, 前人对于青藏高原变质碳输出通量可能被明显高估(Becker等, 2008; Gaillardet和Galy, 2008). 本研究的结果表明, 构造活动区的确会对地表释放变质碳, 同时该作用会减弱甚至超过硅酸岩风化对CO₂的消耗作用. 因此, 在以后的研究中应开展更广泛的工作来研究地热活动对区域及全球碳循环的影响.

5 结论

本研究通过分析青藏高原东缘温泉及河水样品中水化学及同位素组成, 评估了变质流体对河水的贡献. 研究结果显示温泉明显受到地表水混入的影响, $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ 可以作为有效的示踪剂来校正地表水对温泉水的贡献. Ge/Si比值对于评估河水中变质流体的通量具有重要的作用.

基于Ge/Si比建立混合模型, 计算结果显示青藏高原东缘断裂带附近的部分河流明显受到变质流体的影响. 然而, 对于青藏高原东缘的六条大河, 变质流体对河流流量的贡献较低(0.17~0.52%). 变质流体中的碱度对于这六条河流的贡献相对较高, 变化范围为0.87~3.96%. 青藏高原东缘变质流体的径流深为1.15mm a⁻¹, 明显低于前人通过青藏高原南缘小流域的估算结果(1.9及3.0mm a⁻¹). 本研究结果显示大陆碰撞导致深部变质碳的释放, 但是, 喜马拉雅造山带变质碳的通量在前人的研究中可能被高估. 因此在以后的工作中, 有必要开展更加系统的工作来精确评估变质碳的通量.

致谢 感谢徐森修改论文, 感谢评审专家的建设性修改

意见.

参考文献

- 杨立铮, 卫迦, 孙晋玉. 1999. 四川康定温泉系统深源CO₂释放研究. *地质学报*, 73: 278–285
- Baronas J J, Hammond D E, Berelson W M, McManus J, Severmann S. 2016. Germanium-silicon fractionation in a river-influenced continental margin: The Northern Gulf of Mexico. *Geochim Cosmochim Acta*, 178: 124–142
- Becker J A, Bickle M J, Galy A, Holland T J B. 2008. Himalayan metamorphic CO₂ fluxes: Quantitative constraints from hydrothermal springs. *Earth Planet Sci Lett*, 265: 616–629
- Berner R A, Lasaga A C, Garrels R M. 1983. The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *Am J Sci*, 283: 641–683
- Clark I D, Fritz P. 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Boca Raton: Lewis Publishers
- Derry L A, Evans M J, Darling R, France-Lanord C. 2009. Hydrothermal heat flow near the Main Central Thrust, central Nepal Himalaya. *Earth Planet Sci Lett*, 286: 101–109
- Dong K, Lang Y, Hu N, Zhong J, Xu S, Hauser T M, Gan R. 2018. The new AMS facility at Tianjin University. *Radiat Detect Technol Methods*, 2: 30
- Evans K. 2011. Metamorphic carbon fluxes: How much and how fast? *Geology*, 39: 95–96
- Evans M J, Derry L A, France-Lanord C. 2004a. Geothermal fluxes of alkalinity in the Narayani river system of central Nepal. *Geochem Geophys Geosyst*, 5: Q08011
- Evans M J, Derry L A, France-Lanord C. 2008. Degassing of metamorphic carbon dioxide from the Nepal Himalaya. *Geochem Geophys Geosyst*, 9: Q04021, doi: 10.1029/2007GC001796
- Evans M J, Derry L A. 2002. Quartz control of high germanium/silicon ratios in geothermal waters. *Geology*, 30: 1019–1022
- Evans W C, van Soest M C, Mariner R H, Hurwitz S, Ingebritsen S E, Wicks Charles W. J, Schmidt M E. 2004b. Magmatic intrusion west of Three Sisters, central Oregon, USA: The perspective from spring geochemistry. *Geology*, 32: 69–72
- Gaillardet J, Galy A. 2008. Himalaya—Carbon sink or source? *Science*, 320: 1727–1728
- Galy V, France-Lanord C, Beyssac O, Faure P, Kudrass H, Palhol F. 2007. Efficient organic carbon burial in the Bengal fan sustained by the Himalayan erosional system. *Nature*, 450: 407–410
- Genereux D P, Webb M, Solomon D K. 2009. Chemical and isotopic signature of old groundwater and magmatic solutes in a Costa Rican rain forest: Evidence from carbon, helium, and chlorine. *Water*

- Resour Res*, 45: W08413
- Guo Q, Planer-Friedrich B, Liu M, Yan K, Wu G. 2019. Magmatic fluid input explaining the geochemical anomaly of very high arsenic in some southern Tibetan geothermal waters. *Chem Geol*, 513: 32–43
- Han Y, Huh Y, Derry L. 2015. Ge/Si ratios indicating hydrothermal and sulfide weathering input to rivers of the Eastern Tibetan Plateau and Mt. Baekdu. *Chem Geol*, 410: 40–52
- James E R, Manga M, Rose T P. 1999. CO₂ degassing in the Oregon cascades. *Geology*, 27: 823–826
- Kurtz A C, Derry L A, Chadwick O A. 2002. Germanium-silicon fractionation in the weathering environment. *Geochim Cosmochim Acta*, 66: 1525–1537
- Li S L, Chetelat B, Yue F, Zhao Z, Liu C Q. 2014. Chemical weathering processes in the Yalong River draining the eastern Tibetan Plateau, China. *J Asian Earth Sci*, 88: 74–84
- Ma T, Weynell M, Li S L, Liu Y, Chetelat B, Zhong J, Xu S, Liu C Q. 2020. Lithium isotope compositions of the Yangtze River headwaters: Weathering in high-relief catchments. *Geochim Cosmochim Acta*, 280: 46–65
- Marwick T R, Tammooh F, Teodoru C R, Borges A V, Darchambeau F, Bouillon S. 2015. The age of river-transported carbon: A global perspective. *Glob Biogeochem Cycle*, 29: 122–137
- Mortlock R A, Froelich P N, Feely R A, Massoth G J, Butterfield D A, Lupton J E. 1993. Silica and germanium in Pacific Ocean hydrothermal vents and plumes. *Earth Planet Sci Lett*, 119: 365–378
- Niu Z, Zhou W, Cheng P, Wu S, Lu X, Xiong X, Du H, Fu Y. 2016. Observations of atmospheric $\Delta^{14}\text{CO}_2$ at the global and regional background sites in China: Implication for fossil fuel CO₂ inputs. *Environ Sci Technol*, 50: 12122–12128
- Noh H, Huh Y, Qin J, Ellis A. 2009. Chemical weathering in the Three Rivers region of Eastern Tibet. *Geochim Cosmochim Acta*, 73: 1857–1877
- Pokrovski G S, Schott J. 1998. Thermodynamic properties of aqueous Ge(IV) hydroxide complexes from 25 to 350°C: Implications for the behavior of germanium and the Ge/Si ratio in hydrothermal fluids. *Geochim Cosmochim Acta*, 62: 1631–1642
- Qi H W, Hu R Z, Jiang K, Zhou T, Liu Y F, Xiong Y W. 2019. Germanium isotopes and Ge/Si fractionation under extreme tropical weathering of basalts from the Hainan Island, South China. *Geochim Cosmochim Acta*, 253: 249–266
- Raymo M E, Ruddiman W F. 1992. Tectonic forcing of late Cenozoic climate. *Nature*, 359: 117–122
- Skelton A. 2011. Flux rates for water and carbon during greenschist facies metamorphism. *Geology*, 39: 43–46
- Torres M A, West A J, Li G. 2014. Sulphide oxidation and carbonate dissolution as a source of CO₂ over geological timescales. *Nature*, 507: 346–349
- Wu L, Huh Y, Qin J, Du G, van Der Lee S. 2005. Chemical weathering in the Upper Huang He (Yellow River) draining the eastern Qinghai-Tibet Plateau. *Geochim Cosmochim Acta*, 69: 5279–5294
- Wu W, Xu S, Yang J, Yin H. 2008. Silicate weathering and CO₂ consumption deduced from the seven Chinese rivers originating in the Qinghai-Tibet Plateau. *Chem Geol*, 249: 307–320
- Xu S, Anderson R, Bryant C, Cook G T, Dougans A, Freeman S, Naysmith P, Schnabel C, Scott E M. 2004. Capabilities of the New SUERC 5MV AMS Facility for ¹⁴C Dating. *Radio Curr Alzheimer Reson*, 46: 59–64
- Xu X, Trumbore S E, Zheng S, Southon J R, McDuffee K E, Luttgen M, Liu J C. 2007. Modifying a sealed tube zinc reduction method for preparation of AMS graphite targets: Reducing background and attaining high precision. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B-Beam Interact Mater Atoms*, 259: 320–329
- Zhong J, Li S L, Liu J, Ding H, Sun X, Xu S, Wang T, Ellam R M, Liu C Q. 2018. Climate variability controls on CO₂ consumption fluxes and carbon dynamics for monsoonal rivers: Evidence from Xijiang River, Southwest China. *J Geophys Res-Biogeosci*, 123: 2553–2567
- Zhong J, Li S L, Zhu X, Liu J, Xu S, Xu S, Liu C Q. 2021a. Dynamics and fluxes of dissolved carbon under short-term climate variabilities in headwaters of the Changjiang River, draining the Qinghai-Tibet Plateau. *J Hydrol*, 596: 126128
- Zhong J, Wallin M B, Wang W, Li S L, Guo L, Dong K, Ellam R M, Liu C Q, Xu S. 2021b. Synchronous evaporation and aquatic primary production in tropical river networks. *Water Res*, 200: 117272

(责任编辑: 吴海斌)