

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2025.042>



高温钡同位素地球化学研究进展及其应用

吴非¹, 周来童¹, 冯亮¹, 南晓云²

1. 中国地质大学(武汉)地球科学学院, 地质过程与成矿预测全国重点实验室, 湖北武汉 430074
2. 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 安徽合肥 230026

摘要: 过去十余年, 钡(Ba)同位素的地球化学研究取得了显著进展, 并在示踪壳幔相互作用、俯冲带物质迁移及循环、花岗岩演化、岩浆热液流体及成矿作用、海洋生产力等方面显示出突出的应用潜力。本文系统综述了当前高温地质过程 Ba 同位素研究进展。已有研究初步查明不同地质储库的 Ba 同位素变化范围, 显示不同来源的表壳物质(沉积物、蚀变洋壳等)的 Ba 同位素组成与亏损地幔存在差异。基于理论计算、实验研究和地质样品的观测, 显示高温平衡条件下含 Ba 矿物之间的 Ba 同位素分馏有限, 而含水矿物变质脱水、岩浆热液流体出溶、流体岩石反应过程会产生显著的 Ba 同位素分馏。最后介绍了应用 Ba 同位素探究表壳物质再循环和花岗岩演化及成矿的研究进展和实例, 显示了 Ba 同位素示踪高温地质过程的应用潜力。

关键词: Ba 同位素; 非传统稳定同位素; 地球化学示踪; 同位素分馏; 地球化学。

中图分类号: P597.2

文章编号: 1000-2383(2025)07-2461-21

收稿日期: 2025-01-06

Research Progress and Applications of High-Temperature Barium Isotope Geochemistry

Wu Fei¹, Zhou Laitong¹, Feng Liang¹, Nan Xiaoyun²

1. School of Earth Sciences, State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China
2. School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Abstract: Significant advances have been made in the geochemical study of barium (Ba) isotopes over the past decades, demonstrating considerable potential for their application in tracing crust-mantle interactions, crust recycling in subduction zones, granite differentiation, magmatic-hydrothermal fluids and mineralization processes, as well as marine productivity. This paper systematically reviews the current progress in Ba isotope studies related to high-temperature geological processes. Recent research has preliminarily established the range of Ba isotope variations in different geological reservoirs, revealing distinct Ba isotopic compositions between crustal materials of various origins (such as sediments and altered oceanic crust) and the depleted mantle. Theoretical calculations, experimental studies, and observations from geological samples indicate that Ba isotope fractionation among Ba-bearing minerals is limited under high-temperature equilibrium conditions. However, processes such as dehydration of hydrous minerals during metamorphism, exsolution of magmatic-hydrothermal fluids, and fluid-rock interactions can lead to significant Ba isotope fractionation. Finally, this paper presents research progress and case studies on the use of Ba isotopes to investigate crustal-material recycling, granite evolution, and mineralization, highlighting the application potential of Ba isotope in tracing high-temperature geological processes.

基金项目: 国家自然科学基金委员会面上项目(No. 42173018).

作者简介: 吴非(1988—), 男, 教授, 研究方向为同位素地球化学. ORCID: 0000-0003-1617-3187. E-mail: wufei@cug.edu.cn

引用格式: 吴非, 周来童, 冯亮, 南晓云, 2025. 高温钡同位素地球化学研究进展及其应用. 地球科学, 50(7): 2461-2481.

Citation: Wu Fei, Zhou Laitong, Feng Liang, Nan Xiaoyun, 2025. Research Progress and Applications of High-Temperature Barium Isotope Geochemistry. *Earth Science*, 50(7): 2461-2481.

Key words: Ba isotope; non-traditional stable isotope; geochemical tracing; isotope fractionation; geochemistry.

0 引言

20 世纪末到 21 世纪初,随着质谱技术的进步,稳定同位素的研究从 C-H-O-N-S 扩展到元素周期表上几乎所有多同位素元素体系,并发展出非传统稳定同位素这一新兴研究方向.非传统稳定同位素地球化学研究在过去的 20 年中得到了迅速地发展,涉及了地球化学的各个方面,在天体化学、岩石地球化学、表生地球化学、环境化学等研究领域得到广泛而深入的应用(朱祥坤等, 2013; 黄方和田笙谕, 2018; Hoefs, 2021; 韦刚健等, 2022; Lu *et al.*, 2024; Ye *et al.*, 2024).

钡(Ba)是位于元素周期表第六周期第二主族的碱土金属元素,为难熔的大离子亲石元素. Ba 在壳幔岩浆过程中表现为一个高度不相容元素,因此地壳中 Ba 的丰度远高于地幔. Ba 具有很强的流体活动性,因此易随壳内流体活动以及水体在地表的循环过程而迁移,并可以沉淀形成重晶石(BaSO_4)和毒重石(BaCO_3). 海水中的 Ba 主要通过重晶石的沉淀从水体中移除,因此 Ba 在海水中的含量和循环同 SO_4^{2-} 的含量以及 S 循环密切相关,并受控于大气和海洋中氧气的含量和分布(Wei *et al.*, 2021). 同时海洋中生物重晶石的沉淀和积累,与有机碳输出通量具有很好的正相关关系,因此 Ba 亦被应用于指示海洋生产力变化(Dymond *et al.*, 1992; Eagle *et al.*, 2003). 考虑到 Ba 在不同圈层中显著的含量差异,以及流体活动性,其同位素变化有可能为我们认识自然提供更多的信息,并逐渐得到关注.

Ba 同位素研究是随着分析技术的进步而发展起来的. 早期阶段, Ba 同位素组成主要采用热电质谱(TIMS)测定. Nier (1938) 通过 TIMS 首次确定了 Ba 的稳定同位素组成, Eugster *et al.* (1969) 采用双稀释剂法(^{134}Ba - ^{137}Ba)将 Ba 同位素分析精度提高至 1‰. 受限于分析精度,这一阶段 Ba 同位素仅被用于研究陨石和自然裂变反应堆等存在显著 Ba 同位素比值异常的物质(Ranen and Jacobsen, 2006). 随着多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)和多接收热电质谱仪的发展, Ba 同位素的分析精度得到了大幅度提高. von Allmen *et al.* (2010) 在 MC-ICP-MS 上使用双稀释剂法首次将 Ba 同位素的分析精度提升至 0.14‰ ($\delta^{138/134}\text{Ba}$, 2SD). 近年

来,随着实验技术的进步和化学流程的优化, Ba 同位素的分析精度得到进一步提高,目前国内国际开展 Ba 同位素分析的主要实验室,长期外部精度可以达到 0.05‰ (2SD) (Nan *et al.*, 2015; van Zuilen *et al.*, 2016; An *et al.*, 2020; Lin *et al.*, 2020; Tian *et al.*, 2020; Yu *et al.*, 2020; Cheng *et al.*, 2022), Ba 同位素地球化学研究亦得到了迅猛的发展.

过去十余年, Ba 同位素研究的主要进展包括: (1) Ba 同位素分析方法的建立和完善; (2) 厘定了主要地质储库的 Ba 同位素组成; (3) 结合理论计算、实验模拟以及自然样品观测对 Ba 同位素的分馏过程和机理建立了初步认识; (4) 对 Ba 同位素的示踪潜力进行了探索研究,并开展了应用 Ba 同位素示踪壳幔相互作用、表壳物质再循环、壳内岩浆作用与流体活动、风化及表生循环、海洋硫循环及氧化还原变化、海洋生产力重建等研究工作. 本文通过综合近年来发表的文章,介绍了 Ba 同位素分析方法、主要地质储库的 Ba 同位素组成,并详细总结了 Ba 同位素在高温地质过程中分馏机制的研究进展和地质应用实例. 期望促进国内学者对 Ba 同位素这一新兴示踪体系的关注,并共同推动其在固体地球科学研究中的深入应用与发展.

1 Ba 的高温地球化学行为及同位素组成表达

Ba 由于化学性质十分活泼,在自然界中未以单质形式存在,常见的 Ba 矿物包括重晶石和毒重石. 在球粒陨石和全硅酸盐地球(Bulk Silicate Earth, 简称 BSE) 中 Ba 的平均含量分别为 2.41×10^{-6} 和 6.60×10^{-6} (McDonough and Sun, 1995). Ba 在橄榄石、辉石、石榴子石等地幔主要矿物中的分配系数(D)均远小于 1 (Dunn and Sen, 1994; Bédard, 2005; Mallmann and O'Neill, 2009; Laubier *et al.*, 2014), 因此 Ba 在地幔部分熔融过程中为高度不相容元素,优先富集于熔体相中. 因此地壳的平均 Ba 含量(628×10^{-6})远高于地幔(6.9×10^{-6}).

Ba^{2+} 的离子半径($\sim 1.35 \text{ \AA}$)与 K^+ ($\sim 1.38 \text{ \AA}$) 相近(Shannon, 1976; Giletti and Shanahan, 1997), 易与 K^+ 发生类质同象替代. 在地壳岩石中, 钾作为主量元素富集于云母和长石族矿物中, 因此在岩浆演

化及地壳深熔过程中, Ba以不同程度富集在黑云母 ($D_{\text{黑云母/熔体}}^{\text{Ba}}=5.6\sim 36$) 和钾长石 ($D_{\text{钾长石/熔体}}^{\text{Ba}}=4.9\sim 24$) 中 (Nash and Crecraft, 1985; Ewart and Griffin, 1994). 而不同矿物中 Ba 的分配系数差异可能导致在不同岩浆演化阶段形成的中酸性岩浆岩中 Ba 含量存在较大差异.

高温高压下的洋壳脱水实验显示, Ba易随流体的产生而发生迁移 (Morris and Ryan, 2003; Kessel *et al.*, 2005). 蛇纹石脱水实验 (Tatsumi *et al.*, 1986) 和高温高压流体-矿物分配实验 (Brenan *et al.*, 1995a, 1995c; Keppler, 1996) 结果显示, 板块在脱水过程中产生的流体具有高 LILE/高场强元素 (HSFE) 和 LILE/轻稀土元素 (LREE) 特征. 由于地壳和地幔之间 Ba 含量存在显著差异, Ba 元素不仅可以指示壳源物质的加入, 还可根据不同元素的富集程度反映沉积物与流体的贡献. 例如, Elliott *et al.* (1997) 在研究马里亚纳 (Mariana) 熔岩时, 发现其 Ba 含量相对于洋中脊玄武岩 (MORB) 有明显富集, 且表现出 ^{238}U 过剩、高 Ba/Nb 和 Ba/La 比值, 反映了俯冲板块释放氧化性流体的加入. 最近, Turner and Langmuir (2024) 认为洋壳脱水产生的流体所携带的 Ba 含量并不足以改变弧岩浆成分, 用多种俯冲沉积物组分的加入和地幔楔的不均一性可以解释弧岩浆的微量元素组成.

Ba 共有 7 个稳定同位素, 分别是 ^{130}Ba (0.106%)、 ^{132}Ba (0.101%)、 ^{134}Ba (2.417%)、 ^{135}Ba (6.592%)、 ^{136}Ba (7.854%)、 ^{137}Ba (11.23%) 和 ^{138}Ba (71.7%) (Eugster *et al.*, 1969). Ba 同位素组成的表达式为: $\delta^{X/134}\text{Ba} = [(^{13X/134}\text{Ba})_{\text{样品}} / (^{13X/134}\text{Ba})_{\text{标样}} - 1] \times 1000$ (Horner *et al.*, 2015; Nan *et al.*, 2015, 2018). 目前, 文献中常用 $\delta^{137/134}\text{Ba}$ 和 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 来报告自然样品的 Ba 同位素组成. 对于使用同一标准物质所测得的结果, 可通过 Ba 同位素的质量相关分馏关系 ($\delta^{138/134}\text{Ba} \approx 1.33 \times \delta^{137/134}\text{Ba}$) 来对两种表示方式进行换算. 目前国内外相关研究机构普遍使用由美国国家标准技术研究所 (NIST) 研制的 SRM3104a 标准溶液作为 Ba 同位素组成的参考标准.

2 Ba同位素分析方法简述

高精度的 Ba 同位素分析方法通常包括化学消解、化学提纯和质谱分析 3 个步骤. 对于硅酸盐岩石样品, 通常使用氢氟酸 (HF)、硝酸 (HNO_3) 和盐酸 (HCl) 进行高温溶解, 并通

过离子交换层析法进行化学提纯, 同位素分析则利用 TIMS 和 MC-ICP-MS 来实现.

2.1 化学提纯

在进行高精度 Ba 同位素测试时, 样品中存在的其他基质元素离子可能会干扰 Ba 同位素的测试结果, 因此必须要对自然样品进行化学提纯. 基于离子交换层析法的化学提纯手段依赖于不同元素在洗脱液中与树脂的亲和能力 ($K_d = C_{\text{Solid}} / C_{\text{Liquid}}$) 的不同, 从而导致不同的洗脱顺序 (Strelow, 1960; Schönbacher and Fehr, 2014). Ba 在常见无机酸中以阳离子 (Ba^{2+}) 形式存在, 能够与阳离子树脂中的磺酸基团 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 形成稳定配合物 (Schönbacher and Fehr, 2014), 因此通常使用阳离子树脂 (如 AG50W-X8、AG50W-X12 和 Dowex50W-X8) 进行分离提纯.

实验表明, 在低至中等浓度 (4 mol/L 以下) 的盐酸中, Ba 的 K_d 值显著高于大部分基质元素, 这有利于 Ba 与树脂结合. 但在高浓度 (例如 9 mol/L) 的盐酸或中等浓度 (例如 4 mol/L) 的硝酸中, Ba 的 K_d 值 < 10 , 有利于 Ba 的洗脱 (Strelow, 1960; Strelow *et al.*, 1965; Schönbacher and Fehr, 2014). 因此, 考虑到淋洗酸量、实验时间、分离效果等因素, 研究者们常使用 2~3 mol/L HCl 淋洗基质元素, 用 6~6.5 mol/L HCl (Takahashi *et al.*, 2009; Miyazaki *et al.*, 2014; van Zuilen *et al.*, 2016; Cheng *et al.*, 2022) 或 2~4 mol/L HNO_3 (Nan *et al.*, 2015; Gou and Deng, 2019; Zeng *et al.*, 2019; Lin *et al.*, 2020; Tian *et al.*, 2020) 淋洗 Ba. 然而, 由于某些稀土元素 (如 La 和 Ce) 在盐酸中的 K_d 值与 Ba 相近, 使用较高浓度的酸进行淋洗很难有效分离稀土元素和 Ba, 从而干扰测试结果. 因此, 当样品中稀土含量较高时, 可以通过增加一柱分离流程、利用低浓度硝酸 (1.5~2.0 mL/L) 淋洗阳离子树脂 (van Zuilen *et al.*, 2016; Lin *et al.*, 2020) 或使用 Sr 特效树脂 (Cheng *et al.*, 2022) 来实现稀土元素和 Ba 的完全分离.

2.2 质谱分析

质谱分析过程中, 需要克服或校正基质效应、同质异位素干扰及质量歧视效应对同位素测量结果的影响. 其中, 基质效应和同质异位素干扰可通过化学提纯和仪器参数调整来消除, 而质量歧视效应则可通过样品-标样间插法 (SSB) 或双稀释剂法 (DS) 进行校正.

样品-标样间插法(SSB)要求仪器处于稳定的测试状态,且未知样品和间插标样具有相同的仪器分馏值,这就要求化学提纯流程实现了Ba的高度纯化且Ba的回收率接近100%,以避免化学流程产生的Ba同位素分馏以及基质效应的影响(Albarède and Beard, 2004).另外在利用SSB法进行Ba同位素测量时,还应严格匹配样品和标样的酸度和浓度(酸度差 $<1\%$,浓度差 $<5\%$)(Nan *et al.*, 2015; Cheng *et al.*, 2022).利用SSB法进行Ba同位素测量时,还可以加入已知同位素比值的Ce作为内标校正分馏,并假设仪器对Ce和Ba同位素的质量歧视效应相同.Nan *et al.* (2018)在MC-ICP-MS上利用Ce添加的SSB法获得了长期精度为 0.05% (2SD)的测量数据.

双稀释剂法(DS)利用同一种元素中不同同位素的质量分馏特征相同,通过在未知同位素组成的自然样品中加入已知同位素组成的双稀释剂来校正仪器和化学过程中的分馏效应,适用于具4个以上同位素的元素体系(Albarède and Beard, 2004).相比SSB法,DS法受基质效应影响小,且在样品纯化前加入稀释剂可校正化学过程中的同位素分馏,降低对回收率的要求,适用于含量低的样品,是目前常用的校正方法.常用的Ba双稀释剂对有: ^{130}Ba - ^{135}Ba 、 ^{132}Ba - ^{136}Ba 、 ^{135}Ba - ^{136}Ba 和 ^{135}Ba - ^{137}Ba .使用时需严格标定稀释剂的同位素组成并保证样品与稀释剂的最佳混合比.

稳定的离子流信号强度和高信噪比是获得高精度同位素测试数据的基础,利用MC-ICP-MS和TIMS测量Ba同位素时,在默认的 $10^{11}\Omega$ 电阻配置下,最低丰度的 ^{134}Ba 离子流信号强度高于 $3\sim 5\text{ pA}$ 时才能获得高精度的Ba同位素数据($2\text{SD} < \pm 0.1\%$).以上条件下高精度Ba同位素测试至少需要消耗 50 ng 的Ba,这使得某些低Ba含量样品($<1\times 10^{-6}$)的Ba同位素测试非常困难.使用 $10^{13}\Omega$ 电阻可以将信噪比提高10倍,底噪强度(1SD)的电压从 $\sim 2\ \mu\text{V}$ 下降到 $\sim 0.3\ \mu\text{V}$,可以在很低的信号强度下获得相对高精度的数据(Koornneef *et al.*, 2014).Wu *et al.* (2021)在MC-TIMS上对比了在 $10^{11}\Omega$ 和 $10^{13}\Omega$ 电阻配置下Ba同位素测试的结果,显示在相同条件下达到 $2\text{SD} < \pm 0.1\%$ 的测试精度时, $10^{11}\Omega$ 电阻模式下需要 ^{134}Ba 的最低信号为 $\sim 4.5\text{ pA}$,而 $10^{13}\Omega$ 电阻只需要 $\sim 0.1\text{ pA}$,测量低Ba含量的DTS-1岩石标样所消耗的样品量也从

300 mg 减少到 50 mg .此种方法大大降低了Ba同位素测量所需的样品量,使得地幔橄榄岩等低Ba样品的Ba同位素测量,以及结合微钻对珊瑚等地质样品进行高空间分辨率的Ba同位素测量成为可能.

3 重要地质储库的Ba同位素组成

3.1 硅酸盐地球和亏损地幔的Ba同位素组成

对陨石元素含量与同位素组成的研究,有助于揭示早期太阳系物质的起源及演化过程,也为理解类地行星组成物质的来源及其分异演化机制提供了重要线索.由于陨石中的难挥发亲石元素的同位素组成在行星增生和分异阶段,较少受到蒸发、凝聚以及核幔分异等过程的影响,因此可用于限定类地行星物质成分的来源.Ba的半凝聚温度为 $1455\text{ }^\circ\text{C}$ (Lodders, 2003),属于典型的难挥发亲石元素.前人对陨石样品的Ba同位素研究显示,在排除因地表风化而导致的Ba同位素改造后,不同化学分组的陨石具有一致的Ba同位素组成($\delta^{138/134}\text{Ba}$ 为 $-0.02\%\sim 0.15\%$; Moynier *et al.*, 2015, 2024; Fang *et al.*, 2022),且与地球幔源岩浆岩的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 变化范围相似,因此被认为可代表地球等太阳系类地行星的Ba同位素组成特征.

准确厘定地幔的Ba同位素组成,是应用Ba同位素研究壳幔岩浆过程和表壳物质再循环的基础.地幔橄榄岩具有较低的Ba含量(平均地幔含量为 6.9×10^{-6} ,DMM含量为 0.56×10^{-6} ; McDonough and Sun, 1995; Workman and Hart, 2005),且其Ba同位素组成极易受到地幔交代、地壳混染、后期蚀变等过程的影响,因此通过地幔橄榄岩的Ba同位素来制约地幔Ba同位素平均组成十分困难.相比之下,洋中脊玄武岩作为软流圈地幔部分熔融的产物,其化学成分相对均一,可用来制约上地幔的Ba同位素组成.

Nielsen *et al.* (2018)报道了21个来自全球不同地区MORB样品的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$,其变化范围为 $0.02\%\sim 0.15\%$,显著大于实验室测试精度($\pm 0.04\%$),显示了MORB的地幔源区存在Ba同位素的不均一性.综合考虑这些样品的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 变化同不相容元素比值和放射成因同位素变化的关系(图1),Nielsen *et al.* (2018)将具有亏损特征的MORB样品中 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 的最高值($+0.14\%$)定为亏损地幔(DMM)的参考值.Nan *et al.* (2022)进一步报道了来自全球不同地区的MORB的Ba同位素组成.结合前人发表数据,并依据亏损型的MORB(D-

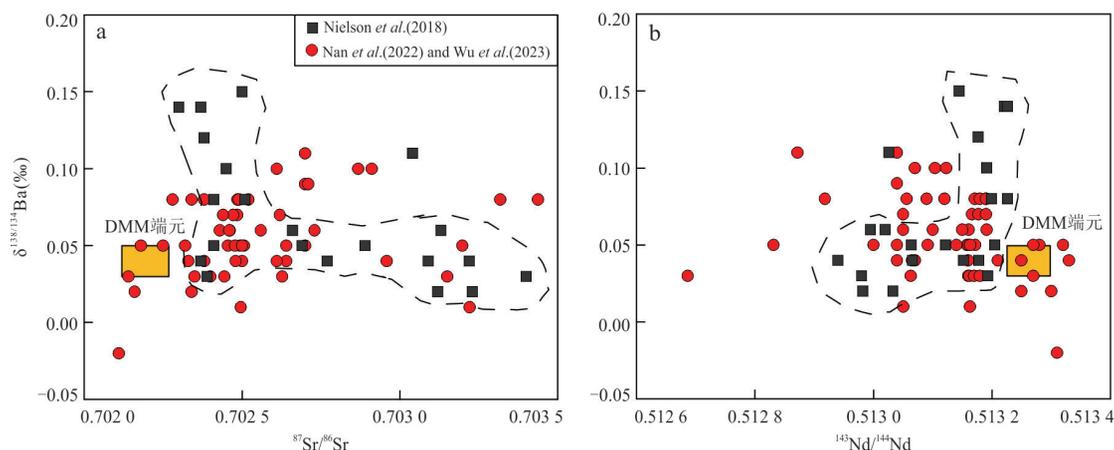


图1 全球MORB样品的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 与 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (a)和 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (b)相关图解

Fig.1 Correlation diagrams of global MORB samples $\delta^{138/134}\text{Ba}$ with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (a) and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (b)

DMM端元的Sr-Nd同位素参考值来自 Workman and Hart (2005)

MORB)的判别标准,即 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}} < 0.8$ 、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} < 7.0263$ 、 $\text{Ba}/\text{Th} < 71.3$, Nan *et al.* (2022) 计算获得了D-MORB的平均 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 为 $0.05\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$,认为其代表了DMM的平均组成,这一结果显著低于Nielsen *et al.* (2018)给出的DMM参考值(图1)。

为了更好地制约DMM的Ba同位素组成,需要选择更具有代表性的样品来开展研究.南大西洋中脊(SMAR) $5^{\circ} \sim 11^{\circ}\text{S}$ 段的MORB在微量元素和放射性同位素组成上显示出较大变化范围,涵盖了全球MORB的变化范围,其中最北端(A0段, $4.8^{\circ}\text{S} \sim 7.6^{\circ}\text{S}$ 之间)的样品具有现今MORB中最为亏损的放射性同位素组成特征,是制约DMM端元的地球化学特征的理想对象(Hoernle *et al.*, 2011).Wu *et al.* (2023)对SMAR $5^{\circ} \sim 11^{\circ}\text{S}$ 段的MORB开展了Ba同位素研究,结果显示这些样品的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 同位素变化范围($-0.02\text{‰} \sim 0.11\text{‰}$)同前人获得的MORB变化范围一致.其中,最北端A0段MORB样品的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 平均值为 $0.03\text{‰} \pm 0.02\text{‰}$,同全球D-MORB的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 平均值 $0.05\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$ 在误差范围内一致.据此,本文指出DMM的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 参考值为 $0.03\text{‰} \sim 0.05\text{‰}$.这一结果同前人根据火成碳酸岩样品研究获得的深部地幔源区平均Ba同位素组成($\delta^{138/134}\text{Ba} = 0.05\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$; Li *et al.*, 2020)在误差范围内一致.因此基于Nan *et al.* (2022)和Wu *et al.* (2023)自洽的计算结果,并结合以上全部数据,进一步计算得到 $\delta^{138/134}\text{Ba} = 0.05\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$ 应当是地幔端元Ba同位素组成参考值较为合理的估计(图2),也是进一步探讨高温地质过程中Ba同位素的行为以及利用Ba同位素示踪表壳物质再循环的基础。

3.2 大陆地壳的Ba同位素组成

Nan *et al.* (2018)系统研究了花岗岩、黄土、冰碛岩和河流沉积物,显示上地壳Ba同位素组成具有显著不均一性($-0.63\text{‰} \sim 0.47\text{‰}$).其中黄土和河流沉积物具有高度均一的Ba同位素组成, $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 分别为 $-0.03\text{‰} \sim 0.04\text{‰}$ 和 $-0.05\text{‰} \sim 0.04\text{‰}$,而不同历史时期沉积形成的冰碛岩具有高度变化的Ba同位素组成($-0.25\text{‰} \sim 0.47\text{‰}$),显示表壳风化过程可以产生明显的Ba同位素分馏.花岗岩作为大陆地壳的重要组成部分,其Ba同位素组成表现出高度的不均一性($\delta^{138/134}\text{Ba}$ 为 $-1.79\text{‰} \sim 0.14\text{‰}$; Nan *et al.*, 2018; Deng *et al.*, 2021; Huang *et al.*, 2021; Jiang *et al.*, 2022; Zhu *et al.*, 2024),其中相对具有低Ba含量($< 200 \times 10^{-6}$)的花岗岩尤其显示出极大的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 变化范围,可能反映了源区混合作用、岩浆演化后期富Ba矿物的分离结晶作用、以及岩浆演化后期热液流体改造的影响.考虑到大陆地壳的物质组成分布和平均Ba含量($\sim 630 \times 10^{-6}$; Rudnick and Gao, 2014; Nan *et al.*, 2018),通过加权平均的方法估计给出大陆上地壳平均组成的参考值为 $\delta^{138/134}\text{Ba} = 0.00\text{‰} \pm 0.04\text{‰}$ (图2).目前,对于大陆中下地壳的Ba同位素变化特征及其Ba同位素平均组成,尚无相关研究开展讨论和制约。

3.3 蚀变洋壳的Ba同位素组成

蚀变洋壳(AOC)和沉积物是重要的俯冲地壳端元,确定其Ba同位素组成变化范围是利用Ba同位素识别地幔和幔源岩浆中地壳物质来源的前提.Nielsen *et al.* (2018)的研究显示,蚀变洋壳的Ba同位素($\delta^{138/134}\text{Ba}$ 为 $-0.09\text{‰} \sim +0.33\text{‰}$)相较于新鲜

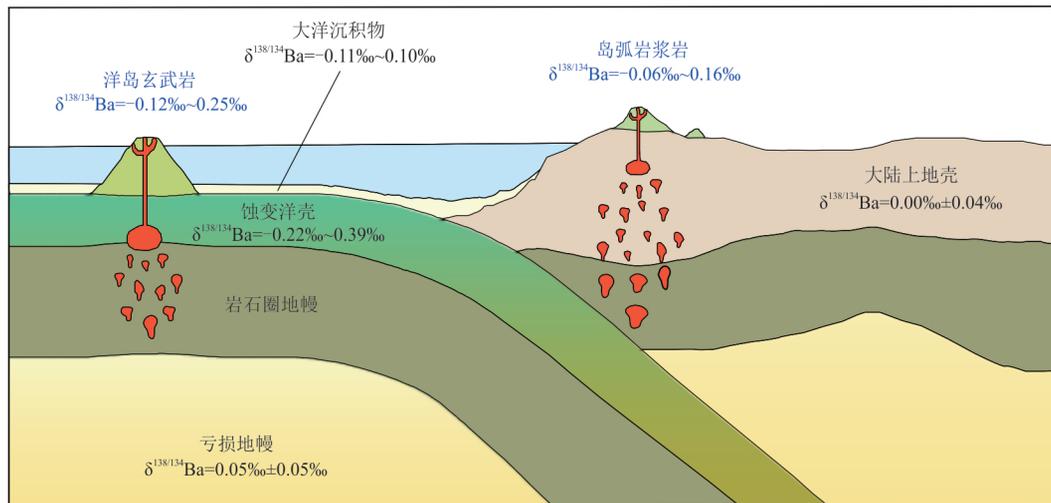


图 2 与俯冲带岩浆作用有关的全球不同储库的现有 Ba 同位素观测结果(未按比例绘制)

Fig.2 The existing Ba isotope observations of global different reservoirs related to subduction zone magma processes (not to scale)

修改自 Le Pichon *et al.* (2013)

MORB 明显具有更大的变化范围。然而,由于此研究选择的蚀变洋壳样品较为零散且数量有限(来自 3 个钻孔,共有 11 个样品),蚀变洋壳整体 Ba 同位素变化特征和控制因素并不清楚。为此, Nan *et al.* (2023) 对东太平洋隆起 IODP 1256 钻孔中获得的 AOC 剖面开展了 Ba 同位素研究,结果显示其 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 组成具有显著的变化范围 ($-0.22\text{‰} \sim +0.39\text{‰}$)。其中经历低温海水蚀变的火山岩和席状岩墙样品相比于新鲜 MORB 具有更高的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 特征 ($0.01\text{‰} \sim +0.39\text{‰}$), 而深部高温侵入体的蚀变辉长岩样品的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 组成 ($-0.22\text{‰} \sim -0.06\text{‰}$) 则相对新鲜 MORB 明显偏轻; 以上结果显示低温海水蚀变和高温热液蚀变过程会对洋壳的 Ba 同位素组成产生不同程度的改造, 并导致蚀变洋壳显著的 Ba 同位素不均一性(图 2)。

3.4 大洋沉积物的 Ba 同位素组成

为约束大洋沉积物中的 Ba 同位素组成及控制因素, 前人对来自不同区域的大洋沉积物开展了 Ba 同位素研究。结果显示, 大洋沉积物的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 组成主要分布在 $-0.1\text{‰} \sim 0.1\text{‰}$ 之间 (Bridgestock *et al.*, 2018; Nielsen *et al.*, 2018, 2020), 其 Ba 同位素组成主要受控于陆缘碎屑组分的输入, 以及海洋自生重晶石的沉淀和聚集的影响。Wu *et al.* (2023) 通过加权平均计算可得, 大洋沉积物的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 平均组成为 $0.02\text{‰} \pm 0.10\text{‰}$ (图 2)。

4 高温地质过程的 Ba 同位素分馏行为

4.1 理论计算及实验研究高温下 Ba 同位素分馏机制

要将 Ba 同位素应用于地质研究, 深入理解其分馏机制是关键。同位素分馏过程可分为质量相关分馏和非质量相关分馏(如核体积效应和光化学反应)。Wang *et al.* (2021) 通过 Dirac-Hartree-Fock (DHF) 理论计算了 Ba^{2+} 和 Ba^0 的总能量, 结果表明, 由核体积效应引起的 Ba 同位素分馏可以忽略不计, 证明非质量相关分馏对 Ba 同位素的影响微乎其微。因此, 地质过程中 Ba 同位素的分馏主要考虑质量相关分馏效应。定量制约不同物相之间同位素的平衡分馏系数对于探究同位素分馏机理、以及更好地理解地质过程中 Ba 同位素变化的控制因素至关重要。对于 Ba 同位素而言, 目前已有工作通过第一性原理计算和高温高压实验, 来研究不同体系中(矿物-熔体-流体)的平衡分馏系数 (Guo *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2021, 2023; Xiao *et al.*, 2023)。

第一性原理计算基于密度泛函理论, 通过最基本的物理量计算物质的基本性质, 不依赖于任何经验参数。该方法已被证明在多个同位素体系中(如 Mg、Zn、Fe、Si)是可靠的 (Schauble, 2011)。引起同位素平衡分馏的原因是晶格中同一点位由不同同位素占据时能量存在细微差别, 因此不同同位素组成的物质具有不同的能量, 进而影响同位素交换反

表1 常见含Ba矿物相之间在不同温度下的分馏系数 α Table 1 Fractionation coefficients α of common Ba-containing minerals at different temperatures

温度(K)	300	500	700	700	700	1000	1000	
$10^3 \ln \alpha_{\text{重晶石-毒重石}}$	-0.19 ^a	-0.19 ^b	-0.07 ^a	-0.07 ^b	-0.04 ^a	-0.04 ^b	-0.02 ^a	-0.02 ^b
$10^3 \ln \alpha_{\text{白云母-毒重石}}$	-0.09 ^a	-0.19 ^b	-0.03 ^a	-0.07 ^b	-0.02 ^a	-0.03 ^b	-0.01 ^a	-0.02 ^b
$10^3 \ln \alpha_{\text{微斜长石-毒重石}}$	-0.13 ^a	-0.16 ^b	-0.05 ^a	-0.06 ^b	-0.02 ^a	-0.03 ^b	-0.01 ^a	-0.01 ^b

注:^a代表数据来自 Wang *et al.* (2023),^b代表数据来自 Xiao *et al.* (2023).

应平衡常数.基于Urey模型(Bigeleisen and Mayer, 1947; Urey, 1947),第一性原理计算能得到不同相的“简约配分函数比”(Reduced Partition Function Ratio, RPFR)同温度的关系.简约配分函数比常以 β 表示,结合平衡分馏系数 α 与 β 之间的关系表达式,可以计算两相之间的同位素平衡分馏系数:

$$10^3 \ln \alpha_{A-B} = 10^3 \ln \beta_A - 10^3 \ln \beta_B. \quad (1)$$

Urey公式的高温近似发现, β 与同位素替换前后的原子质量、温度以及平均力常数有关(Young *et al.*, 2015; Xiao *et al.*, 2023).力常数通常被认为是控制同位素平衡分馏的最直接因素,而键长和配位数作为力常数的反映,对 β 值有重要影响.

在绝大多数硅酸盐矿物中,Ba都是以微量元素形式存在,通过类质同象代替原有元素(Mg、Ca、Na、K)进入到矿物晶格内部,因此需要探讨含Ba矿物晶体结构变化对Ba同位素分馏的影响.Xiao *et al.* (2023)和Wang *et al.* (2023)分别计算了地幔和地壳中含Ba矿物之间的Ba同位素分馏.尽管他们采用了不同的近似和参数来进行计算,但其获得的毒重石、重晶石、白云母、微斜长石等常见含Ba矿物相之间的平衡分馏系数 α 结果大致相同,在 >500 K的条件下,两者计算结果差值低于 $\pm 0.05\%$ (表1),显示两种计算方式获得的结果是一致的,可以直接进行对比.结合Xiao *et al.* (2023)和Wang *et al.* (2023)的研究,可以得出以下结果和规律:

(1)高温下(>700 K)矿物间Ba同位素分馏十分有限($<0.1\%$),主要富Ba矿物的Ba同位素组成,按照按重Ba同位素的富集顺序为透闪石 $>$ 毒重石 $>$ 白云母 $>$ 长石组矿物 $>$ 金云母 $>$ 重晶石.

(2)矿物的 β 受力常数控制,并与Ba-O键长呈线性负相关.主要受控于含Ba矿物中Ba替代的阳离子的离子半径.

(3)矿物中Ba浓度的变化对 β 值没有显著影响.

与矿物不同,流体由于没有稳定的结构,因此

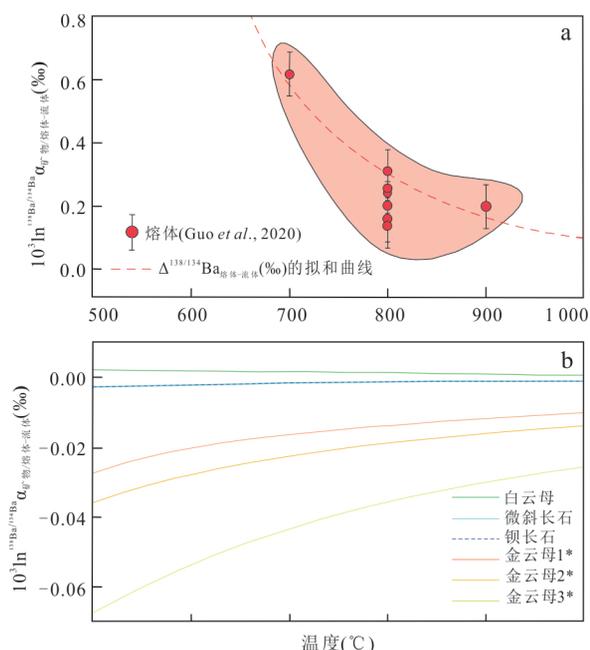


图3 在高温高压条件下,熔体与水相 Ba^{2+} (a)以及矿物与水相 Ba^{2+} (b)之间的 $\Delta^{138/134}Ba$ 的平衡Ba同位素分馏因子($10^3 \ln \beta$)随温度变化的情况

Fig.3 The equilibrium Ba isotope fractionation factors ($10^3 \ln \beta$) of $^{138}Ba/^{134}Ba$ between melt and aqueous Ba^{2+} (a) and minerals and aqueous Ba^{2+} (b) as a function of temperature at high T - P

修改自 Wang *et al.* (2023); 红点数据来自 Guo *et al.* (2020)

在计算流体中Ba同位素的分馏系数时,首先需要约束Ba在溶液中的结构性质.Wang *et al.* (2023)通过分子动力学模拟,考虑了溶液体系中范德华力的相互作用,使用1个Ba原子、2个Cl原子和40个水分子组成的立方晶胞来模拟高温条件下流体中 Ba^{2+} 的结构,得到了在水溶液中 Ba^{2+} 的简约配分函数比.通过比较同样体系下计算获得的含Ba矿物的 β 值,指出相对于微斜长石、金云母和钡长石等含Ba矿物,流体优先富集重Ba同位素(图3).

自然界中熔体的成分复杂,难以通过理论计算直接获得熔体的简约配分函数比,高温高压实验是研究熔体中同位素分馏系数的可行手段.Guo *et al.*

(2020)使用冷封式高压釜测定了700~900 °C和200 MPa条件下不同成分熔体和流体之间Ba的分配系数和同位素分馏系数,并探讨其影响因素.结果显示,在实验的温压条件和溶流体成分范围内, $D_{Ba}^{流体/熔体}$ 的变化范围为0.02~0.2,表明此条件下流体出熔过程能携带的Ba是有限的.其中,当铝饱和指数ASI=1.0时, $D_{Ba}^{流体/熔体}$ 随着实验温度的降低而减小,但随着初始流体NaCl+KCl成分浓度的增加而增加,同时ASI的降低也会导致Ba的 $D_{Ba}^{流体-熔体}$ 变小.而实验获得的 $\Delta^{138/134}Ba_{Ba}^{流体-熔体}$ 值在-0.62‰~-0.14‰之间,显示流体相对于熔体富集轻Ba同位素,并且 $\Delta^{138/134}Ba_{Ba}^{流体-熔体}$ 随着温度、初始流体成分浓度和ASI的降低而降低.结合实验结果模拟可得,熔体演化过程中发生流体出溶产生的岩浆热液流体显著富集轻Ba同位素;但是由于Ba在流体和熔体之间的分配系数小于1,出溶产生的流体量在岩浆-热液体系中低于10%时,流体只能从熔体中带走少量的Ba(<5%),因此流体出溶并不会引起残余熔体Ba同位素组成的显著变化.

4.2 壳幔岩浆过程中的Ba同位素分馏行为

在地幔部分熔融过程中,Ba表现为高度不相容元素($D_{Ba}^{固体/熔体} < 0.001$; Salters *et al.*, 2002),当地幔熔融比例>1%时,超过99.99%的Ba会进入熔体相中,因此从质量平衡的角度可知幔源岩浆岩的Ba同位素组成继承了其地幔源区特征.同样,在基性-中性岩浆演化过程中,常见的结晶矿物相中除了斜长石($D_{Ba}^{斜长石/熔体} \approx 0.2$)和角闪石($D_{Ba}^{角闪石/熔体} \approx 0.1$)外,Ba在石榴子石、橄榄石和辉石等矿物与熔体之间的分配系数都远小于1(Brenan *et al.*, 1995b; Laubier *et al.*, 2014; Bonechi *et al.*, 2021),因此基性-中性岩浆演化过程中矿物分离结晶亦难以产生可观测的Ba同位素分馏.以上结论也得到了洋中脊及岛弧岩浆岩Ba同位素研究的支持(Nielsen *et al.*, 2020; Wu *et al.*, 2020, 2023; Nan *et al.*, 2022).例如,Nielsen *et al.* (2020)对来自阿留申(Aleutian)和琉球(Ryukyu)群岛的岩浆岩开展了Ba同位素研究,其中琉球和阿留申东部样品的SiO₂含量范围较广(46%~76%),而阿留申西部和中部样品的SiO₂含量均低于56%,显示不同程度分离结晶作用的影响.结果显示,琉球和阿留申东部样品的Ba同位素组成同阿留申西部和中部样品相比并没有明显差异,两者的 $\delta^{138/134}Ba$ 组成均在-0.1‰~+0.15‰之间.以上结果表明,

基性-中性岩浆演化过程中发生的分离结晶作用,不会显著改变残余岩浆的Ba同位素组成.

由于Ba在钾长石和云母族矿物中具有较高含量(几百到几千ppm),且表现出相容元素特征($D > 1$),因此在地壳深熔及酸性岩浆演化过程中,若钾长石和云母族矿物和熔体之间存在Ba同位素分馏,那么伴随着钾长石和云母族矿物的残留或结晶分离,可能会导致熔体的Ba同位素组成发生变化.尽管理论计算显示高温下长石族和云母族矿物间的Ba同位素分馏十分有限(<0.1‰)(Wang *et al.*, 2023; Xiao *et al.*, 2023),然而前人对花岗岩侵入体中钾长石和黑云母单矿物的Ba同位素观测结果显示,黑云母相对于钾长石显著富集重Ba同位素.其中舟山花岗岩中黑云母($\delta^{138/134}Ba$ 为+0.19‰~+0.25‰)和钾长石($\delta^{138/134}Ba$ 为-0.09‰~+0.09‰)的 $\Delta^{138/134}Ba$ 约为0.2‰,而回里花岗岩中黑云母($\delta^{138/134}Ba$ 为+0.73‰~+1.92‰)和钾长石($\delta^{138/134}Ba$ 为-0.23‰~+0.01‰)的 $\Delta^{138/134}Ba$ 达到了1‰~2‰.自然观测显示黑云母与钾长石之间存在显著的Ba同位素分馏,且明显大于理论计算获得的结果,可能是理论模型和实际矿物结构和成分差异导致的,亦可能受到了动力学效应的影响.虽然具体机制仍有待进一步研究,但是以上结果显示,在酸性岩浆演化过程中富Ba矿物的结晶分异可以导致残余熔体Ba同位素的变化.这一推论得到了高硅岩浆岩Ba同位素研究的支持(Deng *et al.*, 2021; Jiang *et al.*, 2022; Li *et al.*, 2024a),因此Ba同位素亦被用来约束和探讨花岗岩的形成和成分演化,相关工作将在下面的章节中进一步介绍.

4.3 俯冲带过程的Ba同位素分馏行为

由于Ba是流体活动性元素和高度不相容元素,且在地壳和沉积物中具有较高含量,俯冲板片发生变质脱水或者部分熔融产生的流/熔体中Ba会显著富集.因此,Ba同位素具有示踪俯冲带流体活动和俯冲物质再循环的潜力.厘清Ba同位素在俯冲带的分馏行为是开展相关研究的基础.碰撞造山带中变质岩及其中变质脉体能够提供俯冲板片及流体信息,通过对其开展Ba同位素研究,有助于更好地认识Ba同位素在俯冲过程的分馏行为.

大别造山带超高压榴辉岩及其高压变质脉的Ba同位素研究显示,变质脉体的 $\delta^{138/134}Ba$ 显著高于围岩榴辉岩,指示了俯冲带流体活动会产生显著的Ba同位素分馏,且变质流体优先富集重Ba同位素

(Gu *et al.*, 2021; Xu *et al.*, 2023). 其中,大别山港河和花凉亭榴辉岩中变质脉体($\delta^{138/134}\text{Ba}$ 为0.12‰~0.34‰)相对榴辉岩围岩($\delta^{138/134}\text{Ba}$ 为~0.03‰)显著富集重 Ba 同位素(Gu *et al.*, 2021). 对榴辉岩和变质脉体中富 Ba 矿物进一步分析可得,绿帘石的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ (0.26‰)高于多硅白云母(~0.03‰). 考虑到榴辉岩中的绿帘石是由硬柱石发生脱水变质反应形成,因此 Gu *et al.* (2021)推测先前存在的硬柱石同样具有高 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 特征,其在俯冲过程中变质脱水可以释放富集重 Ba 同位素的流体. 碧溪岭榴辉岩的变质流体则主要来源于俯冲后折返过程中多硅白云母的变质脱水反应,伴随着流体的释放,多硅白云母转变为黑云母. 碧溪岭脉体及含水矿物的 Ba 同位素结果显示,流体相对多硅白云母显著富集重 Ba 同位素($\Delta^{138/134}\text{Ba}_{\text{流体-多硅白云母}} = 0.40\%$),同时黑云母(-0.34‰~-0.22‰)相对多硅白云母(-0.16‰~-0.05‰)明显富集轻 Ba 同位素. 因此多硅白云母的变质脱水反应产生了富集重 Ba 同位素的流体,形成的黑云母则富集轻 Ba 同位素(Xu *et al.*, 2023). 这些研究显示,板片俯冲和折返过程中,洋壳由于含水矿物相变导致的脱水会产生富集重 Ba 同位素的流体.

俯冲带流体的另外一个重要来源是俯冲岩石圈地幔以及俯冲板片上盘蛇纹岩的脱水. 尽管尚无直接观测研究讨论蛇纹岩的脱水过程的 Ba 同位素分馏及限定其脱出流体的 Ba 同位素特征,但 Chen *et al.* (2023)对受蛇纹岩来源流体交代形成的西阿尔卑斯山白片岩的 Ba 同位素研究显示,其 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 组成(-0.99‰~0.48‰)相对其原岩变花岗岩(-0.25‰~0.26‰)具有较大的变化范围. 结合蛇纹岩来源流体的地球化学特征,本文认为白片岩的 Ba 同位素变化是蛇纹岩流体与变质花岗岩之间的水岩相互作用导致的. 笔者进一步结合水-岩反应模型,推断蛇纹岩脱水产生的初始流体的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 值最高可达0.7‰. 因此,上述研究表明板片俯冲脱水过程中存在显著的 Ba 同位素分馏,且洋壳和蛇纹岩变质脱水产生的流体相对于上地幔都显著富集重 Ba 同位素.

俯冲板片释放的流体同俯冲隧道及上覆地幔楔物质的反应可能会改变其 Ba 同位素组成,俯冲碰撞带中受流体交代反应影响的岩石的 Ba 同位素组成受到两个因素的控制:其一是流体接触和渗滤岩石过程中,水岩反应导致的富 Ba 矿物的溶解或

形成导致全岩 Ba 同位素组成的变化;其二则是交代流体对岩石的直接贡献和改造(Chen *et al.*, 2023; Xu *et al.*, 2023; Li *et al.*, 2024b). 最近的研究显示,阿尔卑斯造山带流体交代成因岩石的 Ba 同位素组成具有显著的变化范围(Chen *et al.*, 2023; Li *et al.*, 2024b). 其中,来自东阿尔卑斯造山带的变花岗岩($\delta^{138/134}\text{Ba}$ 为-0.52‰~-0.06‰)-过渡片麻岩($\delta^{138/134}\text{Ba}$ 为-0.11‰~0.21‰)-浅色片岩($\delta^{138/134}\text{Ba}$ 为0.20‰~0.47‰)岩石组合依次变重的 Ba 同位素组成特征,被认为是多期流体交代过程中的流体-岩石相互作用导致的(Li *et al.*, 2024b). 其中,外来流体对变花岗岩中含轻 Ba 同位素的钾长石的溶解作用被认为是过渡片麻岩的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 值升高以及 Ba 含量降低的原因. 而蛇纹岩来源流体对低 Ba 含量过渡片麻岩的进一步改造形成的浅色片岩的高 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 组成,则被认为继承了蛇纹岩来源流体中偏重的 Ba 同位素特征. 西阿尔卑斯山陆壳花岗质岩石受蛇纹岩脱水流体交代产生的白片岩的 Ba 同位素变化强烈($\delta^{138/134}\text{Ba}$ 为-1.0‰~0.5‰). 相对其原岩变花岗岩,白片岩的 Ba 含量更低,且 Ba 同位素比值随着 Ba 含量降低而升高,被认为反映了不同水岩比条件下,流体对岩石的 Ba 同位素改造作用不同:其中低水岩比条件下白片岩的 Ba 含量较高,其 Ba 同位素主要受控于水岩反应过程中的 Ba 同位素分馏,导致固相岩石富集轻 Ba 同位素;高水岩比条件下白片岩的 Ba 含量降低,其 Ba 同位素则主要受控于高 Ba 同位素流体的影响,导致固相岩石富集重 Ba 同位素(Chen *et al.*, 2023). 大别山碧溪岭地区同变质流体脉共生的榴辉岩的研究显示,脉体的围岩榴辉岩(I型)其 Ba 同位素组成较为均一,同与脉体的接触距离无相关性. 而 I 型榴辉岩中的多硅白云母与榴辉岩全岩 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 相同. 显示 I 型榴辉岩全岩的 Ba 同位素组成和 Ba 含量由多硅白云母主导,而由于多硅白云母稳定性,流体反应未对 I 型榴辉岩的 Ba 同位素组成产生显著影响. 相较而言,脉体中包裹的榴辉岩(II型)的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 同脉体一致,反映了流体强烈改造的结果(Xu *et al.*, 2023). 以上研究显示,对于具有高 Ba 含量的壳幔岩石,熔流体交代对其 Ba 同位素比值的影响主要受控于交代过程中主要含 Ba 矿物的稳定性,而低 Ba 含量的壳幔岩石,其 Ba 同位素组成则容易受交代熔流体的直接影响.

5 Ba同位素高温地质应用

5.1 示踪表壳物质再循环

由于地壳岩石及沉积物的 Ba 同位素组成与地幔存在差异,且 Ba 同位素在地幔部分熔融和基性-中性岩浆演化过程的分馏有限,因此,当高 Ba 含量的表壳物质俯冲进入地幔时,可能会影响地幔的 Ba 同位素组成.以上特性使得 Ba 同位素在具有示踪表壳物质再循环的应用潜力.目前, Ba 同位素已被应用于识别幔源岩浆岩中再循环沉积物和蚀变洋壳组分的贡献.前人已在 MORB (Nielsen *et al.*, 2018; Nan *et al.*, 2022; Wu *et al.*, 2023)、岛弧岩浆岩 (Nielsen *et al.*, 2020; Wu *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2024)、洋岛玄武岩 (Bai *et al.*, 2022; Yu *et al.*, 2022) 和板内玄武岩 (Zhao *et al.*, 2021; Shu *et al.*, 2022; Xu *et al.*, 2022; Yi *et al.*, 2022) 中发现再循环沉积物或 AOC 组分对其地幔源区的 Ba 同位素组成产生了改造.

俯冲带是地球表层与深部物质传输的关键带,可将洋底沉积物、AOC 和蛇纹岩等不同组分的表壳物质输送到弧下地幔并参与弧岩浆岩的形成.追踪再循环物质组分在俯冲带的迁移过程及对地幔的交代改造,对理解汇聚板块边缘的热结构和弧岩浆形成具有重要意义. Wu *et al.* (2020) 对 Tonga-Kermadec 岛弧岩浆岩开展的 Ba 同位素研究显示,来自不同位置岛弧岩浆岩的 Ba 同位素变化,及其同 Sr-Nd 同位素和微量元素的协变特征,指示了不同来源再循环物质加入的影响.其中南侧 Kermadec 弧的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 变化范围较小 (0.02‰~0.08‰),且具有较大的沉积物俯冲通量,指示了 Kermadec 弧下地幔主

要受沉积物影响;而北侧 Tonga 弧岩浆具有较大的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 变化范围 (-0.06‰~0.16‰),指示了 Louisville 海山俯冲以及俯冲洋壳来源流体组分不同程度的影响.最近, Zhang *et al.* (2024) 对 Mariana 岛弧岩浆岩进行了 Ba-Sr-Nd 同位素研究,并结合 Tonga-Kermadec 岛弧数据,发现 Sr-Nd 同位素解耦程度 (相对于 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 富集 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, 与“正常”地幔序列相反) 与 Ba 同位素、Ba/Th 比值呈正相关 (图 4), 显示岛弧岩浆岩中重 Ba 同位素和解耦的 Sr-Nd 同位素与 AOC 来源的流体 (或含水熔体) 密切相关.因此, Ba-Sr-Nd 同位素组合可以有效识别岛弧岩浆岩中再循环 AOC 组分.但在以沉积物俯冲通量较大的俯冲带,如 Ryukyu 和 Aleutian 群岛,弧岩浆的 Ba 同位素主要反映的是高 Ba 含量再循环沉积物的影响,而其他俯冲组分对地幔楔的改造并不会产生明显响应 (Nielsen *et al.*, 2020).

Ba 同位素除了用来示踪俯冲带中表壳物质组分的再循环,还被用来约束俯冲带物质运移的机制.目前对于俯冲带物质的迁移机制主要有两种端元模型,即板片熔流体交代地幔楔和混杂岩底辟熔融模型 (图 5).其中,板片熔流体交代地幔楔模型认为,弧岩浆的形成主要是通过俯冲板片脱水及部分熔融产生的熔/流体向上迁移与上覆地幔楔发生混合交代作用,并诱发地幔楔熔融产生的 (Davies and Stevenson, 1992; Elliott *et al.*, 1997; Turner *et al.*, 1997); 混杂岩底辟熔融模型则认为俯冲带热结构不足以造成板片熔融,而俯冲组分在俯冲隧道中通过机械混合形成的混杂岩,在浮力作用下底辟上升进入热的地幔楔中并发生脱水及熔融,产生的熔流

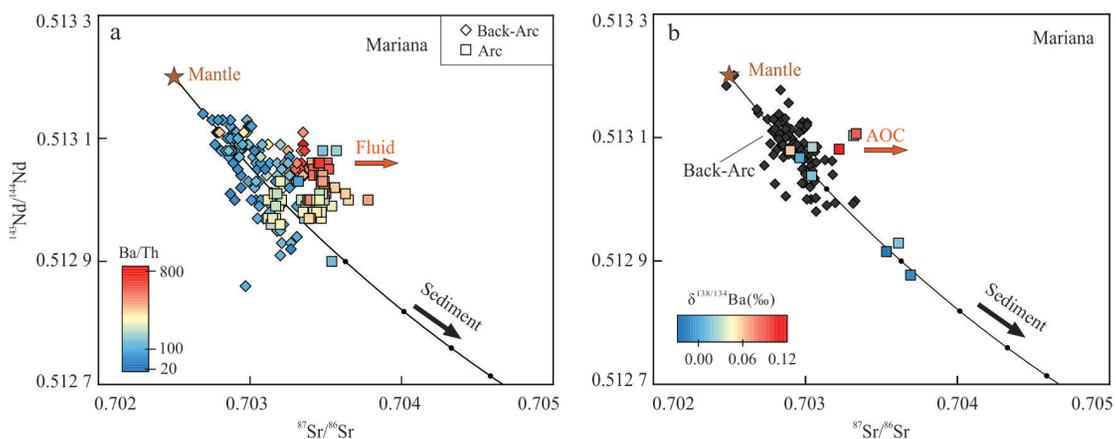


图 4 Mariana 岛弧岩浆岩的 Sr-Nd 同位素与 Ba/Th 比值 (a) 和 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ (b) 的相关图解

Fig. 4 Correlation diagrams of Sr-Nd isotopes, Ba/Th ratio (a), and $\delta^{138/134}\text{Ba}$ (b) for the Mariana Island Arc magmatic rocks

符号颜色指示了岛弧岩浆岩的 Ba/Th 比值和 $\delta^{138/134}\text{Ba}$. 修改自 Zhang *et al.* (2024), 数据来自 Zhang *et al.* (2024)

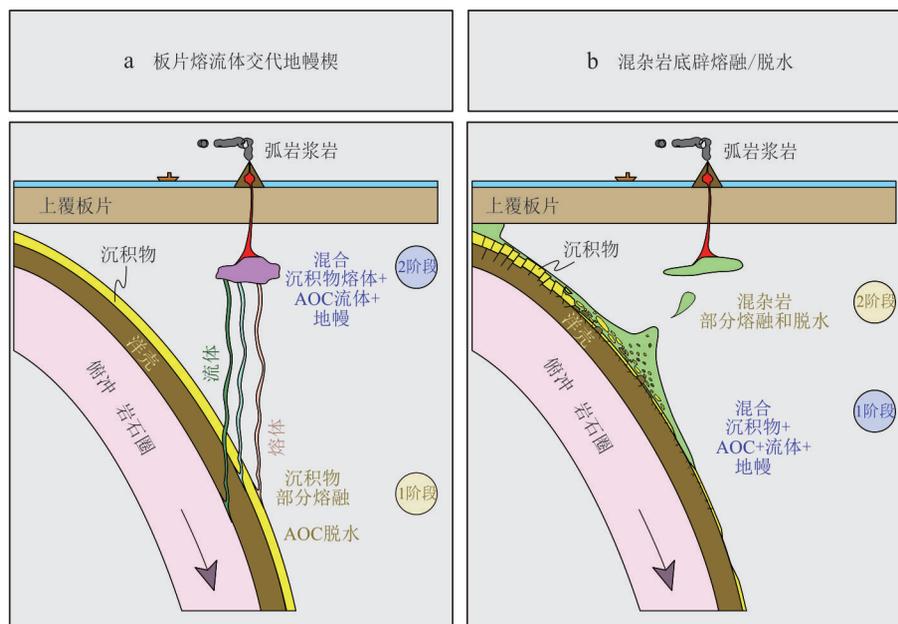


图5 俯冲带中板片物质运输的两种不同端元模型(未按比例绘制)

Fig.5 Two different end-member models of material transport in subduction zones (not to scale)

a. 板片熔流体交代地幔楔; b. 混杂岩底辟熔融/脱水. 修改自 Nielsen *et al.* (2020)

体进一步诱发地幔楔熔融形成弧岩浆 (Marshall and Schumacher, 2012; Nielsen *et al.*, 2020). 两种端元模型框架下俯冲带来源的熔流体不同, 其中板片熔流体交代地幔楔模型中流体主要来源于AOC脱水, 而混杂岩底辟熔融模型中流体则来源于多种俯冲组分物理混合形成的混杂岩的脱水. 由于Ba同位素具有示踪来源不同再循环俯冲物质熔流体的潜力, 因此亦被用来探讨和区分两种模型.

Wu *et al.* (2020) 通过 Tonga-Kermadec 的岛弧岩浆岩的 Ba-Sr-Nd 同位素变化趋势及混合模型显示, 蚀变洋壳流体混合趋势穿过地幔-沉积物熔体混合线, 指示沉积物熔体的加入早于 AOC 来源流体. 以上结果说明沉积物熔体和 AOC 流体是在不同的俯冲阶段加入 Tonga-Kermadec 弧下地幔, 并诱发地幔楔熔融产生弧岩浆, 支持了板片熔流体交代地幔楔模型. 最近, 苏格兰加里东期高 Ba-Sr 花岗岩的 Ba-Mg 同位素研究显示了其源区存在沉积物组分, 进一步对比研究显示, 这些高 Ba-Sr 花岗岩与 Tonga-Kermadec 和 Ryukyu 弧具有类似的 Ba-O 同位素和放射性 Sr 同位素组成特征, 指示了俯冲板片熔体交代的特征. 多同位素混合模拟计算结果显示, 不同比例沉积物熔体交代地幔楔熔融就能产生具有苏格兰高 Ba-Sr 特征的岛弧岩浆岩, 并为板片熔流体交代地幔楔模型提供证据 (Zhu *et al.*, 2024). 另一方面, Hao *et al.* (2022) 对秦岭造山带早古生代

富水镁铁质侵入岩的 Ba-Mg 同位素研究显示, 大部分样品相比亏损地幔具有偏轻的 Ba 同位素 ($-0.38\text{‰} \sim 0.10\text{‰}$) 和偏重的 Mg 同位素组成 ($-0.21\text{‰} \sim -0.11\text{‰}$), 而个别样品显示重 Ba 同位素组成 (0.31‰) 并与 Ba/Th 比值不相关. 以上结果显示这些侵入岩地幔源区中存在不同比例沉积物、AOC 和蛇纹岩化橄榄岩的参与, 进而推测这些组分是以混杂岩的形式参与到地幔源区中, 显示了混杂岩对俯冲带物质迁移的重要作用.

地球化学和地球物理证据都显示俯冲板片可以到达地幔过渡带, 甚至是下地幔底部, 从而影响地幔的化学组成 (Huang and Zhao, 2006; White, 2015; Zeng *et al.*, 2021; 刘嘉文等, 2024). 其中, 洋岛玄武岩 (OIB) 由深源的地幔柱上涌发生部分熔融而形成, 其元素和放射性同位素变化揭示大洋地幔成分高度不均一, 并与不同地壳物质的俯冲有关 (Morgan, 1971; White, 2015). 对 OIB 的 Ba 同位素研究亦显示, 代表不同地幔端元的 OIB 样品的 Ba 同位素存在差异 (Bai *et al.*, 2022; Yu *et al.*, 2022). 其中, 来自 Samoa 群岛的典型 EMII 型 OIB 样品的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 变化范围为 $-0.09\text{‰} \sim 0.07\text{‰}$, 其低 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 的样品显示出富集的 Sr-Nd 同位素特征 (图 6a), 反映了再循环陆壳沉积物的影响. 而来自 St. Helena 和 Cook 群岛的 HIMU 样品, 其 Ba 同位素比值同 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 的正相关协变关系被认为是对古老的

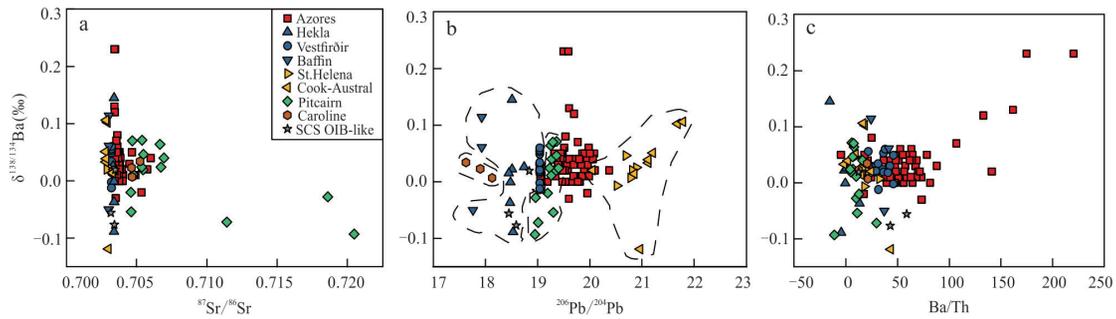


图 6 全球不同地区的 OIB 的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 值与 (a) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, (b) $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 (c) Ba/Th 比值的相关图解

Fig. 6 The $\delta^{138/134}\text{Ba}$ values of OIB from different global regions and their correlation with (a) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, (b) $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, and (c) Ba/Th ratios

数据来自 Bai *et al.* (2022)、Shu *et al.* (2022)、Yu *et al.* (2022)

再循环 AOC 组分加入的响应 (图 6b). 来自 Pitcairn 群岛的具有典型 EMI 端元同位素特征的 OIB 样品的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 变化相对有限 ($-0.01\text{‰}\sim 0.03\text{‰}$) (图 6), 可能是由于再循环的远洋沉积物具有相对均一的 Ba 同位素特征导致的. Yu *et al.* (2022) 对 Azores 群岛 OIB 的 Ba 同位素研究显示, 来自其中 Terceira 岛的 OIB 样品 Ba 同位素组成具有较大变化范围 ($\delta^{138/134}\text{Ba}$ 为 $0.03\text{‰}\sim 0.24\text{‰}$). 这些样品的非放射成因 Sr 同位素组成特征, 以及 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 变化同 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 的负相关协变关系, 显示其 Ba 同位素变化难以用古老的再循环 AOC 组分或沉积物的加入来解释, 可能指示了之前未识别出的其他来源再循环组分的影响. 另一方面, Terceira 岛 OIB 的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 与 Ba/Th 比值存在显著的正相关关系 (图 6c), 暗示流体加入的影响. 综合以上结果, Terceira 岛 OIB 独特的 Ba 同位素组成被认为指示了来源于古老俯冲带的再循环交代地幔组分的加入对其地幔源区的影响.

Ba 同位素亦被用于约束板内玄武岩的地幔源区特征和深部地幔动力学过程. 研究显示, 华北克拉通中部及其东部周缘的新生代玄武岩的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ ($-0.06\text{‰}\sim 0.06\text{‰}$) 相对 MORB 系统偏低, 被认为反映了深部地幔源区再循环大洋沉积物的加入 (Zhao *et al.*, 2021; Xu *et al.*, 2022). Jiang *et al.* (2024) 对中国东部埭溪地区中生代 ($\sim 123\text{ Ma}$) OIB 型辉绿岩的 Mg-Ba 同位素研究显示, 其 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 值 ($-0.08\text{‰}\sim 0.04\text{‰}$) 和 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值 ($-0.6\text{‰}\sim -0.35\text{‰}$) 均低于地幔值, 且 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 变化与 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ 、K/Ti、K/La、K/Na 比值呈负相关, 显示其地幔源区中存在含碳酸盐沉积物. 而这些辉绿岩的高 K/U ($\sim 30\text{--}500$) 和 Hf/Hf* (~ 1.68) 比值被认为是地幔源区特殊的高压矿物 (钾锰钡矿和高压镁铁榴石) 熔

融导致的, 是俯冲板片再循环到过渡带深度过程中经历了脱水/熔融后的残留组分形成的. 考虑到大陆地壳的高 Ba 丰度, 对板内岩浆岩开展 Ba 同位素研究还需要小心甄别陆壳混染的影响 (Yi *et al.*, 2022). 另外, 对南海板内碱性玄武岩及其伴生的碳酸盐化硅酸盐火山碎屑的研究显示, 其相对 MORB 明显偏低的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ ($-0.10\text{‰}\sim 0.05\text{‰}$) 特征, 反映了其地幔源区存在俯冲脱水后再循环碳酸盐化洋壳 (Shu *et al.*, 2022). 以上研究显示了 Ba 同位素在示踪俯冲板片深部循环的应用潜力, 可为更好地理解深部地幔动力学过程提供新的视角.

5.2 示踪花岗岩演化及成矿

花岗岩是大陆地壳的重要组成部分, 其结构、构造、矿物组成和化学成分存在强烈的非均质性, 其中陆壳深熔和结晶分异作用对花岗岩的成分演变具有重要作用 (吴福元等, 2017; 郑永飞等, 2024). 对不同类型陆壳深熔作用的识别 (Harris and Inger, 1992; Patino Douce and Harris, 1998), 以及限定特定岩浆体系中矿物结晶分异的具体过程 (McBirney and Nicolas, 1997; Bachmann and Bergantz, 2004), 特别是高分异花岗岩浆的形成和分异机制 (Scaillet *et al.*, 1990; Liu *et al.*, 2014, 2019), 仍然十分困难并存在争议. 花岗岩形成和分异演化过程中, 花岗质岩浆中 Ba 含量的变化主要受到钾长石和黑云母等富 Ba 矿物的控制 (Imeokparia, 1981; Long and Luth, 1986; Słaby *et al.*, 2007), 并可能改变岩浆的 Ba 同位素组成, 因此可以为上述问题提供新的约束. 另外, 高分异花岗岩的形成常常与 W、Sn、Mo、Li、REE 等稀有金属元素的迁移富集和矿化具有密切的联系 (Wang *et al.*, 2017; 李乐广等, 2023), 同花岗质岩浆演化过程中的矿物结晶和流体作用相关.

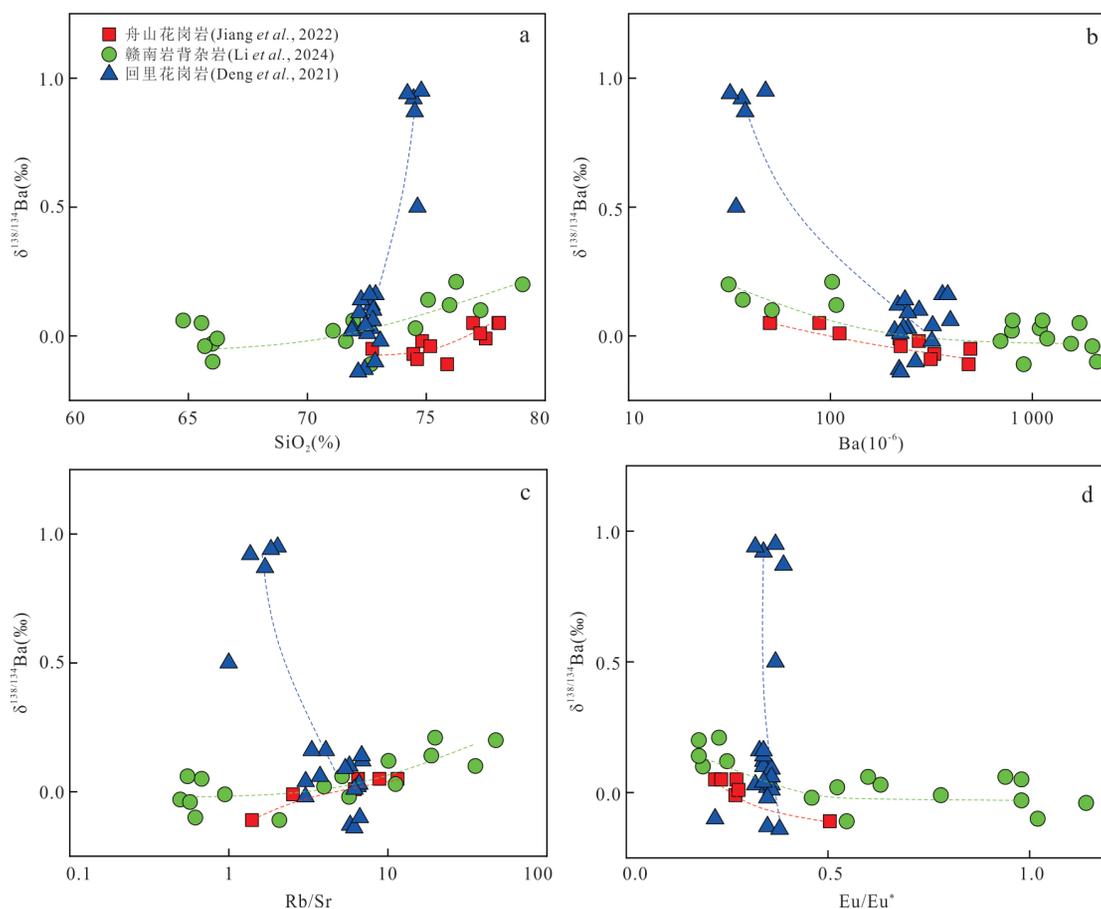


图7 不同地区酸性岩的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 与(a) SiO_2 、(b)Ba、(c)Rb/Sr及(d)Eu/Eu*的相关图解

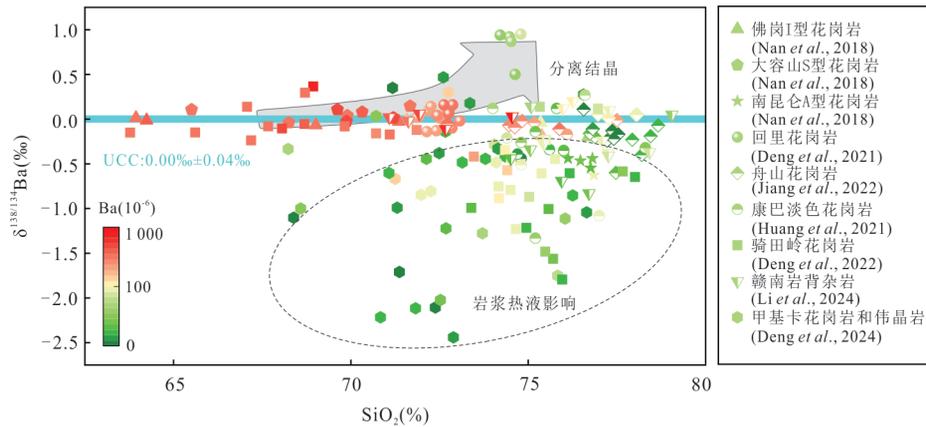
Fig.7 Correlation diagrams of $\delta^{138/134}\text{Ba}$ of acidic rocks from different regions with (a) SiO_2 , (b) Ba, (c) Rb/Sr, and (d) Eu/Eu*

主微量数据来自 Zhao *et al.* (2016)、Li *et al.* (2017)

Ba 作为强流体活动性元素,在流体迁移和水岩反应过程中存在显著的 Ba 同位素分馏 (Guo *et al.*, 2020; Jiang *et al.*, 2022),因此花岗岩的 Ba 同位素变化亦可能指示花岗岩中流体的来源、迁移和演化过程,并对稀有金属元素的迁移方式和富集机制提供进一步约束。

前人对不同区域的同生花岗质侵入岩及喷发岩的 Ba 同位素研究显示,其 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 变化都随着 SiO_2 的升高和 Ba-Sr 含量的降低而升高(图 7a、7b),反映了富 Ba 矿物结晶分异的影响(Deng *et al.*, 2021; Jiang *et al.*, 2022; Li *et al.*, 2024a)。其中,舟山准铝质花岗岩 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 升高的同时,亦伴随着岩石的 Rb/Sr 比值上升且 Eu/Eu* 下降,显示出钾长石结晶是其 Ba 同位素分馏的主导因素(图 7c、7d)。舟山花岗岩中富 Ba 单矿物的 Ba 同位素测量结果亦显示,钾长石相对于黑云母富集轻 Ba 同位素。因此,钾长石的分离结晶可以解释舟山准铝质花岗岩的地球化学特征和 Ba 同位素变化趋势(Jiang *et al.*,

2022)。赣南流纹岩同舟山准铝质花岗岩表现出一致的 Ba 同位素比值同 SiO_2 、Ba-Sr 含量、Rb/Sr 比值以及 Eu/Eu* 的协同变化趋势(图 7),同样显示了钾长石分离结晶对 Ba 同位素变化的控制作用(Li *et al.*, 2024a)。考虑到高硅流纹岩的岩浆演化过程发生在高温环境下,矿物的结晶过程可能发生在近平衡条件下,且矿物分离结晶较为完全。因此,赣南流纹岩同舟山准铝质花岗岩演化过程中矿物结晶导致的 Ba 同位素变化,可能是近平衡分馏过程的结果。而回里花岗岩显示出极大的 Ba 同位素变化范围($\delta^{138/134}\text{Ba}$ 为 $-0.14\text{‰} \sim +0.95\text{‰}$) (Deng *et al.*, 2021),且同舟山花岗岩和赣南流纹岩相比,其显示出显著不同的 Ba 同位素变化趋势(图 7)。回里花岗岩中主要含 Ba 矿物的测量显示钾长石($\delta^{138/134}\text{Ba}$ 为 $-0.23\text{‰} \sim +0.01\text{‰}$)、黑云母($\delta^{138/134}\text{Ba}$ 为 $+0.73\text{‰} \sim +1.92\text{‰}$)和白云母($\delta^{138/134}\text{Ba}$ 为 $+0.91\text{‰} \sim +1.71\text{‰}$)的 Ba 同位素比值变化范围很大,表明共生的含 Ba 矿物之间并未处于 Ba 同位素平衡状态。这种共生矿物

图8 酸性岩 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 与 SiO_2 、Ba 含量的相关图解Fig.8 Correlation diagram of $\delta^{138/134}\text{Ba}$ in acid rocks with SiO_2 and Ba content

数据来源: Deng *et al.* (2021, 2022, 2024); Huang *et al.* (2021); Li *et al.* (2024a); Nan *et al.* (2018); Jiang *et al.* (2022). 颜色代表样品的 Ba 含量

的非平衡特征显示了回里花岗岩体中的结晶矿物形成于岩浆冷却过程中的不同阶段,因此岩浆演化过程中的成分变化反映的是结晶矿物和残余熔体在晶粥体中不同比例混合的结果,晶体-熔体分离过程则可能需要外部因素(例如流动分异、压实作用等)来驱动.以上研究显示,通过详细解析花岗质岩浆的 Ba 同位素变化过程和控制因素,可能可以为更好地理解酸性岩浆演化和矿物结晶分异的具体过程提供新的视角.

花岗岩演化过程中广泛存在的流体作用亦会对其 Ba 同位素组成造成显著影响. Huang *et al.* (2021)对喜马拉雅康巴淡色花岗岩的研究显示,其 Ba 同位素组成具有很大的变化范围($\delta^{138/134}\text{Ba}$ 为 $-1.32\text{‰} \sim 0.12\text{‰}$),且其中高 SiO_2 低 Ba 含量的样品相比大陆地壳显著富集轻 Ba 同位素(图8).岩石矿物学观察和 Nb/Ta、Zr/Hf 比等元素地化特征显示康巴淡色花岗岩在岩浆演化过程中很可能受到了流体改造,因此其 Ba 同位素变化可能反映了流体作用的影响.考虑到地表水体以及地壳变质脱水流体的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 组成同大陆上地壳类似或偏重,因此康巴淡色花岗岩的 Ba 同位素变化很难用此类流体的加入来解释.而前人的实验显示,高温条件下含水流体相对于共存的硅酸盐熔体显著富集轻 Ba 同位素(Guo *et al.*, 2020),喜马拉雅淡色花岗岩极低的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 比值可能反映了岩浆演化过程中外源岩浆热液流体加入对其 Ba 同位素组成的改造.这一研究表明花岗岩的 Ba 同位素变化可能可以示踪花岗岩浆演化过程中流体活动的影响及其具体来源.

考虑到高分异花岗岩伴生的稀有金属矿床常

与花岗岩演化过程中特定阶段的流体作用相关,因此 Ba 同位素具有示踪此类矿床成矿流体来源和迁移过程的潜力. Deng *et al.* (2022)对华南发育有 Sn 矿床的骑田岭花岗岩体的 Ba 同位素研究显示,不同阶段花岗岩之间存在较大的 Ba 同位素组成差异.其中发生了热液锡成矿作用的第二和第三阶段花岗岩相比形成于早期的第一阶段花岗岩显著富集轻 Ba 同位素(图8),显示了其流体应来自深部岩浆储库,并可能经历了穿地壳的长距离迁移,为岩浆系统中 Sn 的富集提供了合适的介质.甲基卡 LCT 型花岗伟晶岩的 Ba 同位素研究亦显示,其中伟晶岩相比于围岩花岗岩显著富集轻 Ba 同位素(图8),且同成矿岩体距离无关,反映了伟晶岩形成是大量外来岩浆热液流体加入的结果,且流体控制着伟晶岩初始熔体的成分和性质(Deng *et al.*, 2024).以上结果同时暗示了在 LCT 型花岗伟晶岩成岩过程中,流体是提取、富集和运输 Li-Cs-Ta 等稀有金属(Li)的关键介质.

6 结语及展望

近十余年来, Ba 同位素研究取得了显著进展,主要体现在4个方面:(1)高精度 Ba 同位素分析方法的开发和完善, $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 的长期外部精度优于 0.05‰ ,为应用 Ba 同位素制约各种地质过程奠定了基础.(2)初步确定了地球主要储库的 Ba 同位素组成.通过对大量地质样品进行系统的 Ba 同位素研究,对地幔 ($0.03\text{‰} \sim 0.05\text{‰}$)、大陆上地壳 ($0.00\text{‰} \pm 0.04\text{‰}$)、蚀变洋壳 ($-0.22\text{‰} \sim 0.39\text{‰}$)和

海洋沉积物($-0.11\text{‰}\sim 0.10\text{‰}$)等地质储库的Ba同位素特征和变化范围已有了基本认识。(3)Ba同位素分馏机理的研究,显示了地幔部分熔融和中-基性岩浆演化等高温过程不会导致Ba同位素发生分馏,而流体活动和高硅岩浆富Ba矿物的分离结晶则可能会产生明显的Ba同位素分馏。(4)应用Ba同位素体系为示踪表壳物质再循环、探究岩浆演化分异过程及流体成矿等重大科学问题提供了新的制约。

尽管还处于起步阶段,Ba同位素已经被证明是示踪高温地质过程的有力工具,为了进一步推动Ba同位素在固体地球科学领域的应用和发展,未来相关工作可以围绕以下几个方面展开:

(1)不同地质储库的Ba同位素组成仍需进一步限定。尽管已经通过MORB和碳酸岩较好地限定了地幔的平均Ba同位素组成,但是对于地幔Ba同位素不均一性的尺度和控制因素,需要通过直接来源于地幔的岩石样品(如橄榄岩、辉石岩)的系统研究来进一步约束。而大陆地壳的Ba同位素组成可能因区域地质背景和演化历史的不同而存在显著差异,未来需要开展更大规模的样品采集和分析,细化地壳储库的Ba同位素特征。另外,需要通过对俯冲带高压变质岩、蛇纹岩化地幔楔等样品的研究,揭示深部储库的Ba同位素组成及其与浅表储库的联系。

(2)深化地质过程中Ba同位素分馏机制的研究。结合自然样品观测和高温高压实验标定主要富Ba矿物(钾长石、黑云母等)和熔体的Ba同位素分馏系数,并进一步探讨矿物变质脱流体作用、岩浆流体出溶和流体-岩石反应等流体活动过程中的Ba同位素分馏行为,结合第一性原理计算,揭示其分馏机制。另外,自然样品的Ba同位素观测已经显示,地质过程中的Ba同位素分馏过程常处于非平衡状态,例如扩散、快速结晶等过程。未来需开展针对性研究,量化非平衡分馏效应,并建立相应的理论模型。

(3)进一步完善和拓展Ba同位素在地质领域的应用。为更有效地利用Ba同位素示踪壳幔相互作用及地幔不均一性,需要针对俯冲带高压变质岩、蛇纹岩化地幔楔等关键样品开展深入研究,揭示深部储库的Ba同位素组成特征及其与浅表储库之间的联系,并建立壳幔相互作用的定量模型,从而进一步探讨再循环地壳物质对地幔Ba同位素组成的改造机制。在壳内岩浆演化过程的示踪方面,需要系

统研究不同类型岩浆房中Ba同位素的变化规律,明确Ba同位素对岩浆混合、同化作用及分离结晶过程的响应,并通过建立定量模型,刻画挥发分组分出溶及岩浆演化对Ba同位素行为的影响。在流体活动的示踪研究中,则需通过典型样品的分析,厘清热液流体-岩石相互作用过程中Ba同位素的变化规律,进一步探讨成矿流体的Ba同位素特征,并建立流体来源的判别标准。将上述研究与放射成因同位素体系及Mg-Ca-K-Rb等碱金属和碱土金属同位素体系相结合,构建多同位素联合示踪模型,将有助于拓展同位素在高温地质过程、地质流体活动及挥发分作用等领域的应用前景。

References

- Albarède, F., Beard, B., 2004. Analytical Methods for Non-Traditional Isotopes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55(1): 113–152. <https://doi.org/10.2138/gsrmg.55.1.113>
- An, Y. J., Li, X., Zhang, Z. F., 2020. Barium Isotopic Compositions in Thirty-Four Geological Reference Materials Analysed by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 44(1): 183–199. <https://doi.org/10.1111/ggr.12299>
- Bachmann, O., Bergantz, G. W., 2004. On the Origin of Crystal-Poor Rhyolites: Extracted from Batholithic Crystal Mushes. *Journal of Petrology*, 45(8): 1565–1582. <https://doi.org/10.1093/petrology/egh019>
- Bai, R. X., Jackson, M. G., Huang, F., et al., 2022. Barium Isotopes in Ocean Island Basalts as Tracers of Mantle Processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 336: 436–447. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.08.023>
- Bédard, J. H., 2005. Partitioning Coefficients between Olivine and Silicate Melts. *Lithos*, 83(3–4): 394–419. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2005.03.011>
- Bigeleisen, J., Mayer, M. G., 1947. Calculation of Equilibrium Constants for Isotopic Exchange Reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 15(5): 261–267. <https://doi.org/10.1063/1.1746492>
- Bonechi, B., Perinelli, C., Gaeta, M., et al., 2021. High Pressure Trace Element Partitioning between Clinopyroxene and Alkali Basaltic Melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 305: 282–305. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.04.023>
- Brenan, J. M., Shaw, H. F., Ryerson, F. J., 1995a. Experimental Evidence for the Origin of Lead Enrichment in Convergent-Margin Magmas. *Nature*, 378(6552): 54–56. <https://doi.org/10.1038/378054a0>

- Brenan, J. M., Shaw, H. F., Ryerson, F. J., et al., 1995b. Experimental Determination of Trace-Element Partitioning between Pargasite and a Synthetic Hydrous Andesitic Melt. *Earth and Planetary Science Letters*, 135(1–4): 1–11. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(95\)00139-4](https://doi.org/10.1016/0012-821X(95)00139-4)
- Brenan, J. M., Shaw, H. F., Ryerson, F. J., et al., 1995c. Mineral-Aqueous Fluid Partitioning of Trace Elements at 900 °C and 2.0 GPa: Constraints on the Trace Element Chemistry of Mantle and Deep Crustal Fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(16): 3331–3350. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00215-L](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00215-L)
- Bridgestock, L., Hsieh, Y. T., Porcelli, D., et al., 2018. Controls on the Barium Isotope Compositions of Marine Sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 481: 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.10.019>
- Chen, A. X., Chen, Y. X., Gu, X. F., et al., 2023. Barium Isotope Behavior during Interaction between Serpentine-Derived Fluids and Metamorphic Rocks in the Continental Subduction Zone. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 353: 61–75. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2023.05.016>
- Cheng, Y.S., Du, Y.F., Chen, K.Y., et al., 2022. Rapid Two-Column Separation Method for Determining Barium Isotopic Compositions Using MC-ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, 43(3): 236–245. <https://doi.org/10.46770/as.2022.105>
- Davies, J. H., Stevenson, D. J., 1992. Physical Model of Source Region of Subduction Zone Volcanics. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 97(B2): 2037–2070. <https://doi.org/10.1029/91JB02571>
- Deng, G.X., Jiang, D.S., Li, G., et al., 2024. Barium Isotope Evidence for a Magmatic Fluid-Dominated Petrogenesis of LCT-Type Pegmatites. *Geochemical Perspectives Letters*, 31: 14–20. <https://doi.org/10.7185/geochemlet.2426>
- Deng, G. X., Jiang, D. S., Zhang, R. Q., et al., 2022. Barium Isotopes Reveal the Role of Deep Magmatic Fluids in Magmatic-Hydrothermal Evolution and Tin Enrichment in Granites. *Earth and Planetary Science Letters*, 594: 117724. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2022.117724>
- Deng, G. X., Kang, J. T., Nan, X. Y., et al., 2021. Barium Isotope Evidence for Crystal-Melt Separation in Granitic Magma Reservoirs. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 292: 115–129. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.09.027>
- Dunn, T., Sen, C., 1994. Mineral/Matrix Partition Coefficients for Orthopyroxene, Plagioclase, and Olivine in Basaltic to Andesitic Systems: A Combined Analytical and Experimental Study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(2): 717–733. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90501-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90501-0)
- Dymond, J., Suess, E., Lyle, M., 1992. Barium in Deep-Sea Sediment: A Geochemical Proxy for Paleoproductivity. *Paleoceanography*, 7(2): 163–181. <https://doi.org/10.1029/92PA00181>
- Eagle, M., Paytan, A., Arrigo, K. R., et al., 2003. A Comparison between Excess Barium and Barite as Indicators of Carbon Export. *Paleoceanography*, 18(1): 1–13. <https://doi.org/10.1029/2002PA000793>
- Elliott, T., Plank, T., Zindler, A., et al., 1997. Element Transport from Slab to Volcanic Front at the Mariana Arc. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 102(B7): 14991–15019. <https://doi.org/10.1029/97JB00788>
- Eugster, O., Tera, F., Wasserburg, G. J., 1969. Isotopic Analyses of Barium in Meteorites and in Terrestrial Samples. *Journal of Geophysical Research*, 74(15): 3897–3908. <https://doi.org/10.1029/jb074i015p03897>
- Ewart, A., Griffin, W. L., 1994. Application of Proton-Microprobe Data to Trace-Element Partitioning in Volcanic Rocks. *Chemical Geology*, 117(1–4): 251–284. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90131-7](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90131-7)
- Fang, L. R., Moynier, F., Huang, F., et al., 2022. Barium Stable Isotopic Composition of Chondrites and Its Implication for the Earth. *Chemical Geology*, 604: 120923. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.120923>
- Giletti, B. J., Shanahan, T. M., 1997. Alkali Diffusion in Plagioclase Feldspar. *Chemical Geology*, 139(1–4): 3–20. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(97\)00026-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(97)00026-0)
- Gou, L. F., Deng, L., 2019. Determination of Barium Isotopic Ratios in River Water on the Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer. *Analytical Sciences*, 35(5): 521–527. <https://doi.org/10.2116/analsci.18P329>
- Gu, X. F., Guo, S., Yu, H. M., et al., 2021. Behavior of Barium Isotopes during High-Pressure Metamorphism and Fluid Evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 575: 117176. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2021.117176>
- Guo, H.H., Li, W. Y., Nan, X.Y., et al., 2020. Experimental Evidence for Light Ba Isotopes Favouring Aqueous Fluids over Silicate Melts. *Geochemical Perspectives Letters*, 16: 6–11. <https://doi.org/10.7185/geochemlet.2036>

- Hao, L. L., Nan, X. Y., Kerr, A. C., et al., 2022. Mg-Ba-Sr-Nd Isotopic Evidence for a Mélange Origin of Early Paleozoic Arc Magmatism. *Earth and Planetary Science Letters*, 577: 117263. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2021.117263>
- Harris, N. B. W., Inger, S., 1992. Trace Element Modeling of Pelite-Derived Granites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 110(1): 46–56. <https://doi.org/10.1007/BF00310881>
- Hoefs, J., 2021. Stable Isotope Geochemistry. Springer, Berlin. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-77692-3>
- Hoernle, K., Hauff, F., Kokfelt, T. F., et al., 2011. On- and Off-Axis Chemical Heterogeneities along the South Atlantic Mid-Ocean-Ridge (5–11°S): Shallow or Deep Recycling of Ocean Crust and/or Intraplate Volcanism? *Earth and Planetary Science Letters*, 306(1–2): 86–97. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.03.032>
- Horner, T. J., Kinsley, C. W., Nielsen, S. G., 2015. Barium-Isotopic Fractionation in Seawater Mediated by Barite Cycling and Oceanic Circulation. *Earth and Planetary Science Letters*, 430: 511–522. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.07.027>
- Huang, F., Bai, R. X., Deng, G. X., et al., 2021. Barium Isotope Evidence for the Role of Magmatic Fluids in the Origin of Himalayan Leucogranites. *Science Bulletin*, 66(22): 2329–2336. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2021.07.020>
- Huang, F., Tian, S. Y., 2018. Recent Advances of Metal Stable Isotope Geochemistry Studies. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 37(5): 793–811 (in Chinese with English abstract).
- Huang, J. L., Zhao, D. P., 2006. High-Resolution Mantle Tomography of China and Surrounding Regions. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 111(B9): B09305. <https://doi.org/10.1029/2005JB004066>
- Imeokparia, E. G., 1981. Ba/Rb and Rb/Sr Ratios as Indicators of Magmatic Fractionation, Postmagmatic Alteration and Mineralization—Afu Younger Granite Complex, Northern Nigeria. *Geochemical Journal*, 15(4): 209–219. <https://doi.org/10.2343/geochemj.15.209>
- Jiang, D. S., Erdmann, S., Deng, G. X., et al., 2022. Barium Isotope Evidence for the Generation of Peralkaline Granites from a Fluid-Metasomatized Crustal Source. *Chemical Geology*, 614: 121197. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.121197>
- Jiang, D. S., Xu, X. S., Erdmann, S., et al., 2024. Ba-Mg Isotopic Evidence from an OIB-Type Diabase for a Big Mantle Wedge beneath East Asia in the Early Cretaceous. *Chemical Geology*, 646: 121917. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2023.121917>
- Keppeler, H., 1996. Constraints from Partitioning Experiments on the Composition of Subduction-Zone Fluids. *Nature*, 380(6571): 237–240. <https://doi.org/10.1038/380237a0>
- Kessel, R., Schmidt, M. W., Ulmer, P., et al., 2005. Trace Element Signature of Subduction-Zone Fluids, Melts and Supercritical Liquids at 120–180 km Depth. *Nature*, 437(7059): 724–727. <https://doi.org/10.1038/nature03971>
- Koornneef, J. M., Bouman, C., Schwieters, J. B., et al., 2014. Measurement of Small Ion Beams by Thermal Ionisation Mass Spectrometry Using New 10^{13} Ohm Resistors. *Analytica Chimica Acta*, 819: 49–55. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.02.007>
- Laubier, M., Grove, T. L., Langmuir, C. H., 2014. Trace Element Mineral/Melt Partitioning for Basaltic and Basaltic Andesitic Melts: An Experimental and Laser ICP-MS Study with Application to the Oxidation State of Mantle Source Regions. *Earth and Planetary Science Letters*, 392: 265–278. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.01.053>
- Le Pichon, X., Francheteau, J., Bonnin, J., 2013. Plate Tectonics. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
- Li, L. G., Wang, L. X., Zhu, Y. X., et al., 2023. Metallogenic Age and Process of Rare Metal-Bearing Pegmatites from the Northern Margin of Mufushan Complex, South China. *Earth Science*, 48(9): 3221–3244 (in Chinese with English abstract).
- Li, Q., Zhao, K. D., Zhu, Z. Y., et al., 2024a. Barium Isotope Variations in Highly-Fractionated Granites Linked to Tin Mineralization: New Insights into Tin Recycling and Enrichment in the Continental Crust. *Chemical Geology*, 646: 121914. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2023.121914>
- Li, X. L., Chen, Y. X., Demény, A., et al., 2024b. Barium Isotope Variation during Fluid-Rock Interaction at Forearc Depths: Evidence from High-Pressure Fluid-Metasomatized Rocks in the Eastern Alps. *Lithos*, 480–481: 107665. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2024.107665>
- Li, W. Y., Yu, H. M., Xu, J., et al., 2020. Barium Isotopic Composition of the Mantle: Constraints from Carbonatites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 278: 235–243. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.06.041>
- Li, Y. L., Zhang, H. F., Guo, J. H., et al., 2017. Petrogen-

- esis of the Huili Paleoproterozoic Leucogranite in the Jiaobei Terrane of the North China Craton: A Highly Fractionated Albite Granite Forced by K-Feldspar Fractionation. *Chemical Geology*, 450: 165–182. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.12.029>
- Lin, Y. B., Wei, H. Z., Jiang, S. Y., et al., 2020. Accurate Determination of Barium Isotopic Compositions in Sequentially Leached Phases from Carbonates by Double Spike - Thermal Ionization Mass Spectrometry (DS - TIMS). *Analytical Chemistry*, 92(3): 2417–2424. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b03137>
- Liu, J. W., Tian, S. H., Geng, X. L., et al., 2024. Subduction-Induced Sedimentary Metasomatism of Orogenic Lithospheric Mantle: Insights from Potassium Isotope in Lamprophyres of Sanjiang Region. *Earth Science*, 49(11): 3930–3945 (in Chinese with English abstract).
- Liu, Z. C., Wu, F. Y., Ji, W. Q., et al., 2014. Petrogenesis of the Ramba Leucogranite in the Tethyan Himalaya and Constraints on the Channel Flow Model. *Lithos*, 208–209: 118–136. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2014.08.022>
- Liu, Z. C., Wu, F. Y., Liu, X. C., et al., 2019. Mineralogical Evidence for Fractionation Processes in the Himalayan Leucogranites of the Ramba Dome, Southern Tibet. *Lithos*, 340–341: 71–86. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2019.05.004>
- Lodders, K., 2003. Solar System Abundances and Condensation Temperatures of the Elements. *The Astrophysical Journal*, 591(2): 1220–1247. <https://doi.org/10.1086/375492>
- Long, P. E., Luth, W. C., 1986. Origin of K - Feldspar Megacrysts in Granitic Rocks; Implications of a Partitioning Model for Barium. *American Mineralogist*, 71(3–4): 367–375.
- Lu, X. B., Bai, J. H., Ye, F., et al., 2024. Progress and Prospect of Rare Earth Elements Stable Isotope Analysis Techniques. *Journal of Earth Science*, 35(6): 2129–2132. <https://doi.org/10.1007/s12583-024-2022-8>
- Mallmann, G., O'Neill, H. S. C., 2009. The Crystal/Melt Partitioning of V during Mantle Melting as a Function of Oxygen Fugacity Compared with Some Other Elements (Al, P, Ca, Sc, Ti, Cr, Fe, Ga, Y, Zr and Nb). *Journal of Petrology*, 50(9): 1765–1794. <https://doi.org/10.1093/petrology/egp053>
- Marschall, H. R., Schumacher, J. C., 2012. Arc Magmas Sourced from Mélange Diapirs in Subduction Zones. *Nature Geoscience*, 5(12): 862–867. <https://doi.org/10.1038/ngeo1634>
- McBirney, A. R., Nicolas, A., 1997. The Skaergaard Layered Series. Part II. Magmatic Flow and Dynamic Layering. *Journal of Petrology*, 38(5): 569–580. <https://doi.org/10.1093/ptro/38.5.569>
- McDonough, W. F., Sun, S. S., 1995. The Composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120(3–4): 223–253. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4)
- Miyazaki, T., Kimura, J. I., Chang, Q., 2014. Analysis of Stable Isotope Ratios of Ba by Double-Spike Standard-Sample Bracketing Using Multiple-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(3): 483–490. <https://doi.org/10.1039/C3JA50311A>
- Morgan, W. J., 1971. Convection Plumes in the Lower Mantle. *Nature*, 230(5288): 42–43. <https://doi.org/10.1038/230042a0>
- Morris, J. D., Ryan, J. G., 2003. Subduction Zone Processes and Implications for Changing Composition of the Upper and Lower Mantle. In: Holland, H.D., Turekian, K.K., eds., *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, 451–470. <https://doi.org/10.1016/b0-08-043751-6/02011-9>
- Moynier, F., Pringle, E. A., Bouvier, A., et al., 2015. Barium Stable Isotope Composition of the Earth, Meteorites, and Calcium-Aluminum-Rich Inclusions. *Chemical Geology*, 413: 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.08.002>
- Nan, X. Y., Wu, F., Yu, H. M., et al., 2023. Barium Isotope Compositions of Altered Oceanic Crust from the IODP Site 1256 at the East Pacific Rise. *Chemical Geology*, 641: 121778. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2023.121778>
- Nan, X. Y., Wu, F., Zhang, Z. F., et al., 2015. High-Precision Barium Isotope Measurements by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30(11): 2307–2315. <https://doi.org/10.1039/C5JA00166H>
- Nan, X. Y., Yu, H. M., Kang, J. T., et al., 2022. Re-Visiting Barium Isotope Compositions of Mid-Ocean Ridge Basalts and the Implications. *JUSTC*, 52(3): 1–8. <https://doi.org/10.52396/justc-2021-0276>
- Nan, X. Y., Yu, H. M., Rudnick, R. L., et al., 2018. Barium Isotopic Composition of the Upper Continental Crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 233: 33–49. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.05.004>
- Nash, W. P., Crecraft, H. R., 1985. Partition Coefficients for Trace Elements in Silicic Magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(11): 2309–2322. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90231-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90231-5)

- Nie, C., Kang, J.T., Jiang, Y., et al., 2024. Effect of Terrestrial Weathering on Stable Sr and Ba Isotope Compositions of Eucrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 372: 28–41. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2024.03.009>
- Nielsen, S. G., Horner, T. J., Pryer, H. V., et al., 2018. Barium Isotope Evidence for Pervasive Sediment Recycling in the Upper Mantle. *Science Advances*, 4(7): eaas8675. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aas8675>
- Nielsen, S. G., Shu, Y. C., Auro, M., et al., 2020. Barium Isotope Systematics of Subduction Zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 275: 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.02.006>
- Nier, A. O., 1938. The Isotopic Constitution of Strontium, Barium, Bismuth, Thallium and Mercury. *Physical Review*, 54(4): 275–278. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.54.275>
- Patino Douce, A. E., Harris, N., 1998. Experimental Constraints on Himalayan Anatexis. *Journal of Petrology*, 39(4): 689–710. <https://doi.org/10.1093/petroj/39.4.689>
- Ranen, M. C., Jacobsen, S. B., 2006. Barium Isotopes in Chondritic Meteorites: Implications for Planetary Reservoir Models. *Science*, 314(5800): 809–812. <https://doi.org/10.1126/science.1132595>
- Rudnick, R. L., Gao, S., 2014. Composition of the Continental Crust. In: Holland, H.D., Turekian, K.K., eds., *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, 1–51. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-095975-7.00301-6>
- Salters, V. J. M., Longhi, J. E., Bizimis, M., 2002. Near Mantle Solidus Trace Element Partitioning at Pressures up to 3.4 GPa. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 3(7): 1–23. <https://doi.org/10.1029/2001GC000148>
- Scaillet, B., France-Lanord, C., Le Fort, P., 1990. Badrinath-Gangotri Plutons (Garhwal, India): Petrological and Geochemical Evidence for Fractionation Processes in a High Himalayan Leucogranite. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 44(1–2): 163–188. [https://doi.org/10.1016/0377-0273\(90\)90017-A](https://doi.org/10.1016/0377-0273(90)90017-A)
- Schauble, E. A., 2011. First-Principles Estimates of Equilibrium Magnesium Isotope Fractionation in Silicate, Oxide, Carbonate and Hexaaquamagnesium (2+) Crystals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(3): 844–869. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.09.044>
- Schönbächler, M., Fehr, M. A., 2014. Basics of Ion Exchange Chromatography for Selected Geological Applications. In: Holland, H.D., Turekian, K.K., eds., *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, 123–146. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-095975-7.01408-x>
- Shannon, R. D., 1976. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5): 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- Shu, Y. C., Zhang, G. L., Tian, L. L., et al., 2022. Constraints of Barium Isotopes on Recycling of Ancient Oceanic Crust in the Mantle of the South China Sea. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 429: 107608. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2022.107608>
- Slaby, E., Galbarczyk-Gąsiorowska, L., Seltmann, R., et al., 2007. Alkali Feldspar Megacryst Growth: Geochemical Modelling. *Mineralogy and Petrology*, 89(1): 1–29. <https://doi.org/10.1007/s00710-006-0135-7>
- Strelow, F. W. E., 1960. An Ion Exchange Selectivity Scale of Cations Based on Equilibrium Distribution Coefficients. *Analytical Chemistry*, 32(9): 1185–1188. <https://doi.org/10.1021/ac60165a042>
- Strelow, F. W. E., Rethemeyer, R., Bothma, C. J. C., 1965. Ion Exchange Selectivity Scales for Cations in Nitric Acid and Sulfuric Acid Media with a Sulfonated Polystyrene Resin. *Analytical Chemistry*, 37(1): 106–111.
- Takahashi, T., Hirahara, Y., Miyazaki, T., et al., 2009. Precise Determination of Sr Isotope Ratios in Igneous Rock Samples and Application to Micro-Analysis of Plagioclase Phenocrysts. *JAMSTEC Report of Research and Development*, 2009: 59–64. <https://doi.org/10.5918/jamstecr.2009.59>
- Tatsumi, Y., Hamilton, D. L., Nesbitt, R. W., 1986. Chemical Characteristics of Fluid Phase Released from a Subducted Lithosphere and Origin of Arc Magmas: Evidence from High-Pressure Experiments and Natural Rocks. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 29(1–4): 293–309. [https://doi.org/10.1016/0377-0273\(86\)90049-1](https://doi.org/10.1016/0377-0273(86)90049-1)
- Tian, L. L., Gong, Y. Z., Wei, W., et al., 2020. Rapid Determination of Ba Isotope Compositions for Barites Using a H₂O-Extraction Method and MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(8): 1566–1573. <https://doi.org/10.1039/D0JA00078G>
- Turner, S. J., Langmuir, C. H., 2024. An Alternative to the Igneous Crust Fluid + Sediment Melt Paradigm for Arc Lava Geochemistry. *Science Advances*, 10(24): eadg6482. <https://doi.org/10.1126/sciadv.adg6482>
- Turner, S., Hawkesworth, C., Rogers, N., et al., 1997.

- ^{238}U - ^{230}Th Disequilibria, Magma Petrogenesis, and Flux Rates beneath the Depleted Tonga - Kermadec Island Arc. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(22): 4855–4884. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00281-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00281-0)
- Urey, H. C., 1947. The Thermodynamic Properties of Isotopic Substances. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 562–581. <https://doi.org/10.1039/JR9470000562>
- van Zuilen, K., Nagler, T. F., Bullen, T. D., 2016. Barium Isotopic Compositions of Geological Reference Materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40(4): 543–558. <https://doi.org/10.1111/ggr.12122>
- von Allmen, K., Bottcher, M. E., Samankassou, E., et al., 2010. Barium Isotope Fractionation in the Global Barium Cycle: First Evidence from Barium Minerals and Precipitation Experiments. *Chemical Geology*, 277(1–2): 70–77. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.07.011>
- Wang, J. L., Wei, H. Z., Palmer, M. R., et al., 2023. Barium Isotope Fractionation during Granitic Magmatism and Potential of $\delta^{138/134}\text{Ba}$ for Distinguishing Magmatic-Hydrothermal Transition in Granitic Magma Systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 360: 138–150. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2023.09.013>
- Wang, R. C., Wu, F. Y., Xie, L., et al., 2017. A Preliminary Study of Rare-Metal Mineralization in the Himalayan Leucogranite Belts, South Tibet. *Science China Earth Sciences*, 60(9): 1655–1663. <https://doi.org/10.1007/s11430-017-9075-8>
- Wang, W. Z., Wu, Z. Q., Huang, F., 2021. Equilibrium Barium Isotope Fractionation between Minerals and Aqueous Solution from First-Principles Calculations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 292: 64–77. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.09.021>
- Wei, G. J., Huang, F., Ma, J. L., et al., 2022. Progress of Non-Traditional Stable Isotope Geochemistry of the Past Decade in China. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 41(1): 1–44 (in Chinese with English abstract).
- Wei, G. Y., Ling, H. F., Shields, G. A., et al., 2021. Revisiting Stepwise Ocean Oxygenation with Authigenic Barium Enrichments in Marine Mudrocks. *Geology*, 49(9): 1059–1063. <https://doi.org/10.1130/G48825.1>
- White, W. M., 2015. Probing the Earth's Deep Interior through Geochemistry. *Geochemical Perspectives*, 95–251. <https://doi.org/10.7185/geochempersp.4.2>
- Workman, R. K., Hart, S. R., 2005. Major and Trace Element Composition of the Depleted MORB Mantle (DMM). *Earth and Planetary Science Letters*, 231(1–2): 53–72. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.12.005>
- Wu, F., Turner, S., Schaefer, B.F., 2021. Ba Isotope Analysis Using $10^{13} \Omega$ Amplifiers. Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham.
- Wu, F., Turner, S., Hoernle, K., et al., 2023. Barium Isotope Composition of Depleted MORB Mantle Constrained by Basalts from the South Mid-Atlantic Ridge (5–11°S) with Implication for Recycled Components in the Convecting Upper Mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 340: 85–98. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.11.013>
- Wu, F., Turner, S., Schaefer, B. F., 2020. Melange versus Fluid and Melt Enrichment of Subarc Mantle: A Novel Test Using Barium Isotopes in the Tonga-Kermadec Arc. *Geology*, 48(11): 1053–1057. <https://doi.org/10.1130/G47549.1>
- Wu, F. Y., Liu, X. C., Ji, W. Q., et al., 2017. Highly Fractionated Granites: Recognition and Research. *Scientia Sinica Terrae*, 47(7): 745–765 (in Chinese).
- Xiao, Z. C., Wang, W. Z., Gu, X. F., et al., 2023. First-Principles Calculations of Equilibrium Barium Isotope Fractionation among Silicate Minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 360: 163–174. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2023.09.017>
- Xu, J., Li, W. Y., Gu, X. F., et al., 2023. Barium Isotope Fractionation during Slab Dehydration: Records from an Eclogite-Quartz Vein System in Dabie Orogen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 343: 272–285. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.11.030>
- Xu, Z., Zheng, Y. F., Zhao, Z. F., 2022. Barium Isotope Fractionation during Dehydration Melting of the Subducting Oceanic Crust: Geochemical Evidence from OIB-like Continental Basalts. *Chemical Geology*, 594: 120751. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.120751>
- Ye, X. Y., Li, B., Tan, D. B., et al., 2024. Lithium Isotope Analytical Methods and Implications for Rare-Metal Mineralization in Granite-Pegmatite Systems: An Overview. *Journal of Earth Science*, 35(6): 1878–1894. <https://doi.org/10.1007/s12583-023-1972-1>
- Yi, D., Zhao, J., Li, C. H., et al., 2022. Crustal Contaminations Responsible for the Petrogenesis of Basalts from the Emeishan Large Igneous Province, NW China: New Evidence from Ba Isotopes. *Journal of Earth Science*, 33(1): 109–120. <https://doi.org/10.1007/s12583-021-1513-0>
- Young, E. D., Manning, C. E., Schauble, E. A., et

- al., 2015. High-Temperature Equilibrium Isotope Fractionation of Non-Traditional Stable Isotopes: Experiments, Theory, and Applications. *Chemical Geology*, 395: 176–195. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.12.013>
- Yu, H. M., Nan, X. Y., Wu, F., et al., 2022. Barium Isotope Evidence of a Fluid-Metasomatized Mantle Component in the Source of Azores OIB. *Chemical Geology*, 610: 121097. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.121097>
- Yu, Y., Siebert, C., Fietzke, J., et al., 2020. The Impact of MC-ICP-MS Plasma Conditions on the Accuracy and Precision of Stable Isotope Measurements Evaluated for Barium Isotopes. *Chemical Geology*, 549: 119697. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119697>
- Zeng, G., Chen, L. H., Hofmann, A. W., et al., 2021. Nephelinites in Eastern China Originating from the Mantle Transition Zone. *Chemical Geology*, 576: 120276. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120276>
- Zeng, Z., Li, X. H., Liu, Y., et al., 2019. High-Precision Barium Isotope Measurements of Carbonates by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43(2): 291–300. <https://doi.org/10.1111/ggr.12256>
- Zhang, Y. X., Shu, Y. C., Turner, S., et al., 2024. Deciphering Contribution of Recycled Altered Oceanic Crust to Arc Magmas Using Ba-Sr-Nd Isotopes. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 129(3): e2023JB028407. <https://doi.org/10.1029/2023JB028407>
- Zhao, J. L., Qiu, J. S., Liu, L., et al., 2016. The Late Cretaceous I- and A-Type Granite Association of Southeast China: Implications for the Origin and Evolution of Post-Collisional Extensional Magmatism. *Lithos*, 240–243: 16–33. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2015.10.018>
- Zhao, Y. P., Tang, Y. J., Xu, J., et al., 2021. Barium Isotope Evidence for Recycled Crustal Materials in the Mantle Source of Continental Basalts. *Lithos*, 390–391: 106111. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2021.106111>
- Zheng, Y. F., Chen, R. X., Gao, P., 2024. Anatectic Metamorphism and Granite Petrogenesis in Continental Collision Zones. *Earth Science*, 49(1): 1–28 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, R. Z., Fowler, M., Huang, F., et al., 2024. Barium-Mg Isotopes in High Ba-Sr Granites Record a Melt-Metasomatized Mantle Source and Crustal Growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 379: 124–133. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2024.07.004>
- Zhu, X. K., Wang, Y., Yan, B., et al., 2013. Developments of Non-Traditional Stable Isotope Geochemistry. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 32(6): 651–688 (in Chinese with English abstract).

中文参考文献

- 黄方, 田笙谕, 2018. 若干金属稳定同位素体系的研究进展: 以中国科大实验室为例. *矿物岩石地球化学通报*, 37(5): 793–811.
- 李乐广, 王连训, 朱煜翔, 等, 2023. 华南幕阜山北缘含稀有金属伟晶岩成矿时代及成矿过程. *地球科学*, 48(9): 3221–3244.
- 刘嘉文, 田世洪, 耿显雷, 等, 2024. 俯冲沉积物交代造山带岩石圈地幔: 来自三江地区煌斑岩钾同位素的约束. *地球科学*, 49(11): 3930–3945.
- 韦刚健, 黄方, 马金龙, 等, 2022. 近十年我国非传统稳定同位素地球化学研究进展. *矿物岩石地球化学通报*, 41(1): 1–44.
- 吴福元, 刘小驰, 纪伟强, 等, 2017. 高分异花岗岩的识别与研究. *中国科学: 地球科学*, 47(7): 745–765.
- 郑永飞, 陈仁旭, 高彭, 2024. 大陆碰撞带深熔变质与花岗岩成因. *地球科学*, 49(1): 1–28.
- 朱祥坤, 王跃, 闫斌, 等, 2013. 非传统稳定同位素地球化学的创建与发展. *矿物岩石地球化学通报*, 32(6): 651–688.