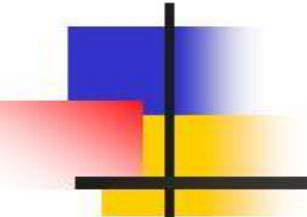


MACQUARIE
University
SYDNEY • AUSTRALIA



钡同位素地球化学

吴非

(澳大利亚) 麦考瑞大学

致 谢

- 中国科学技术大学：黄方老师，南晓云，邓庚辛
- 麦吉尔大学：郭海浩
- 经费支持：麦考瑞大学、赛默飞世尔科技（Thermo Fisher Scientific）

提纲

- **Ba的元素地球化学性质**
- **Ba稳定同位素的分析方法**
- **高温Ba同位素地球化学**
- **低温Ba同位素地球化学**

提纲

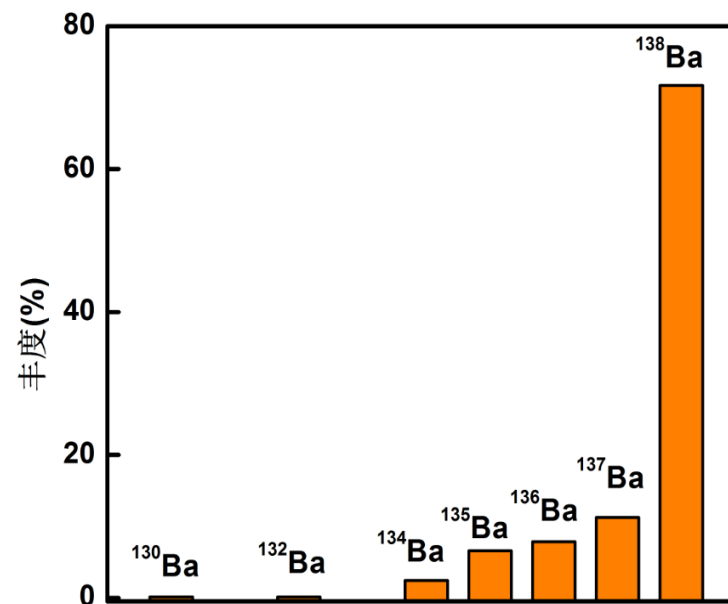
- **Ba的元素地球化学性质**
- **Ba稳定同位素的分析方法**
- **高温Ba同位素地球化学**
- **低温Ba同位素地球化学**

Ba元素基本性质

原子序数	56	元素符号	[Xe]6s ²	电子排布	钡	元素符号
第一电离能/kJ.mol ⁻¹	502.9	Ba	137.33	相对原子质量		
电负性	0.89		727	熔点/°C		
原子半径/pm	222	Barium	1897	沸点/°C		
发现年代	1808		3.51	密度/g.cm ⁻³		
有毒元素				体心立方晶		
		英文名称				

钡的同位素： 130、132、134、135、136、137和138共七个稳定同位素

- 第六周期、IIA 族，活泼的碱土金属，微量元素
- 自然界含钡的主要矿物：重晶石 (BaSO₄) 和毒重石 (BaCO₃)



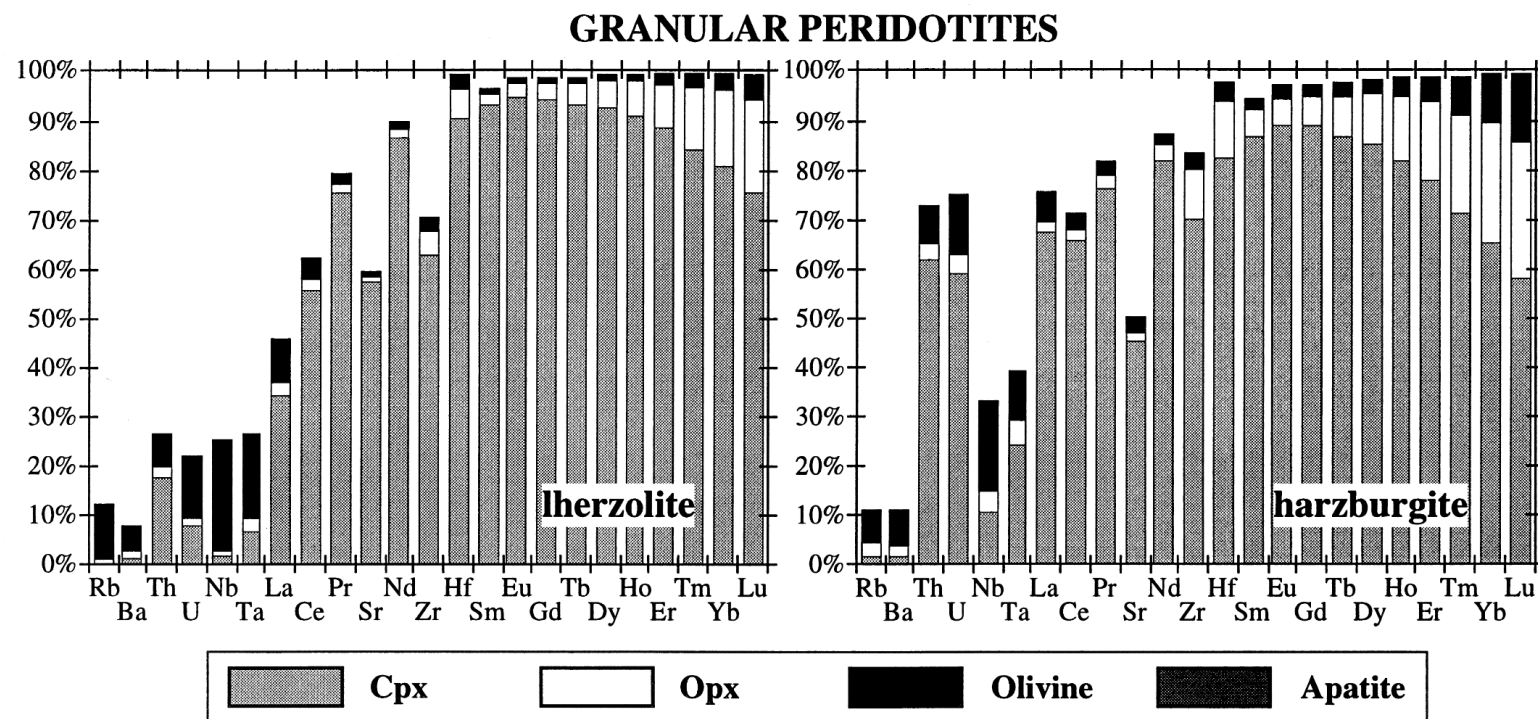
Ba在主要地球化学储库的分布

	地幔	上地壳	上地壳/地幔	俯冲沉积物
Mg	22.8%	2.48%	0.1	2.75%
Ca	2.53%	3.59%	1.4	6.22%
Ba	6.9 ppm	628 ppm	91	786 ppm

参考文献：McDonough and Sun, 1995; Rudnick and Gao, 2003; Plank, 2014

相对于地幔，Ba在表壳物质中高度富集

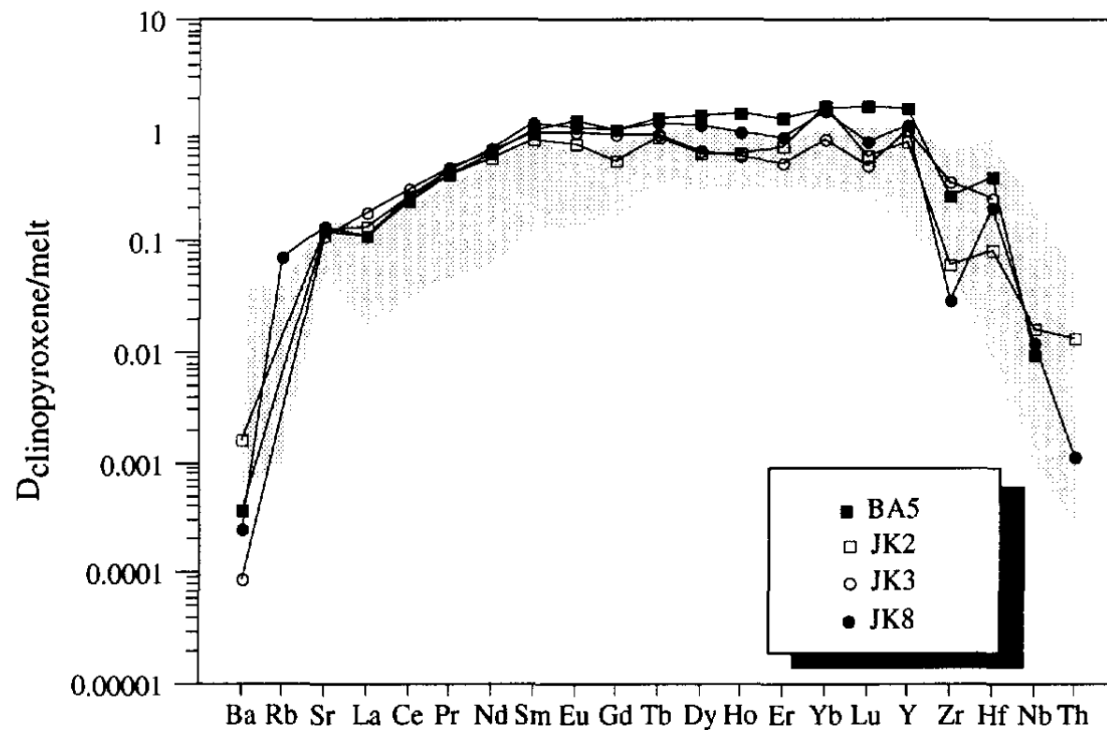
Ba在地幔橄榄岩中的赋存相和分布



无水地幔橄榄岩Ba主要存在在粒间熔体之中

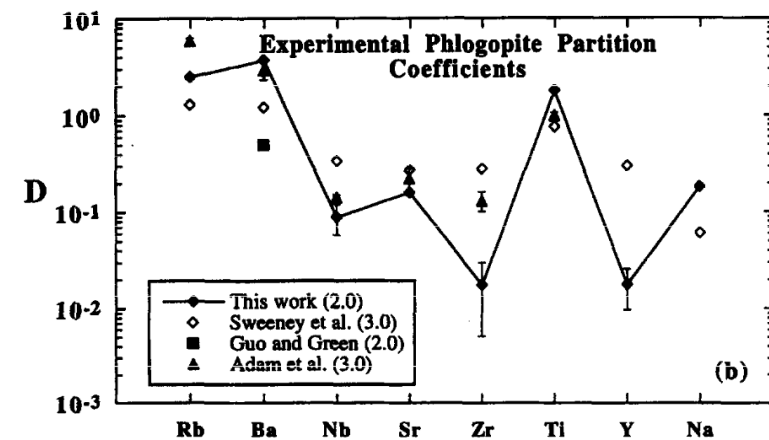
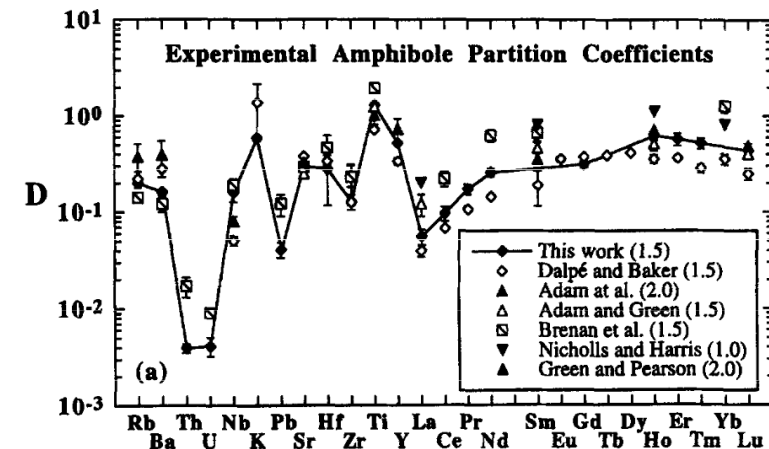
交代地幔橄榄岩Ba主要存在在富K矿物相（角闪石，金云母）中

Ba在硅酸盐矿物和熔体之间的分配系数



Ba在“无水”地幔矿物中（单斜辉石、橄榄石、斜方辉石、石榴子石、尖晶石）极端不相容。

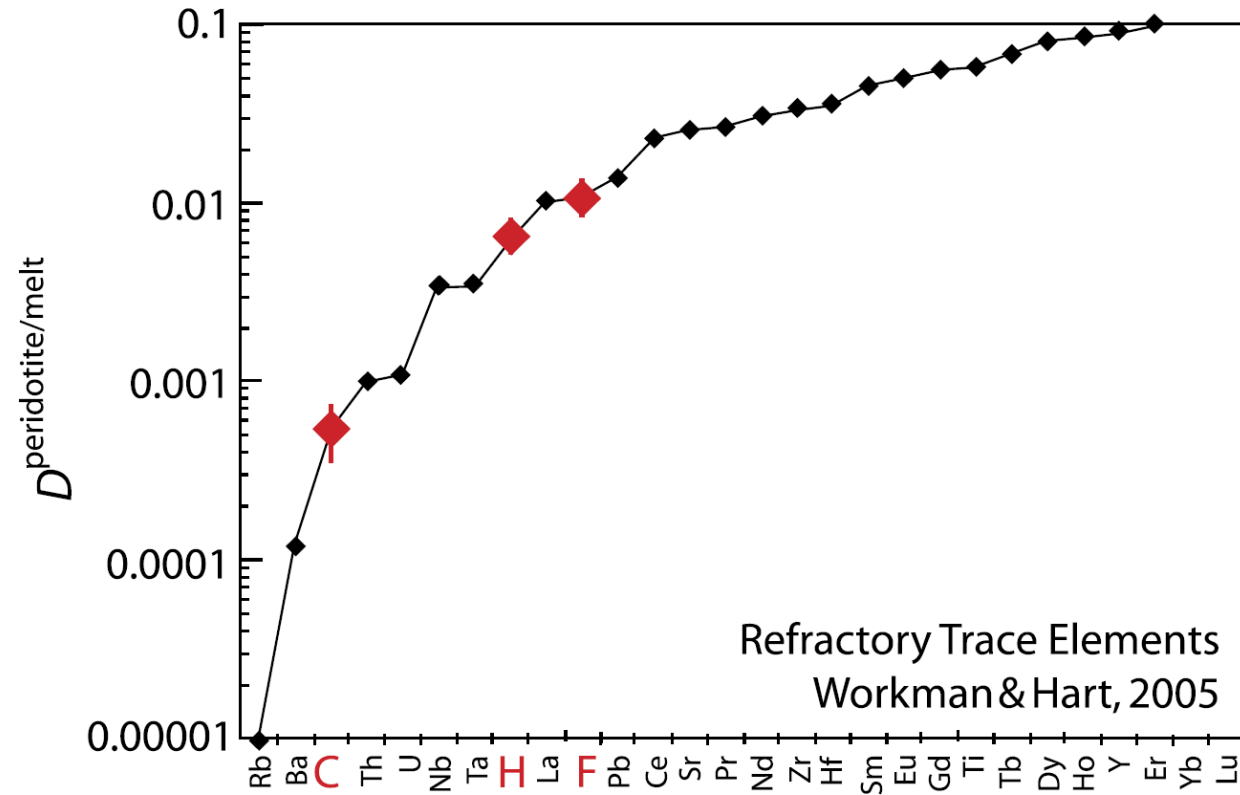
(Chazot et al. 1996, GCA)



Ba在角闪石中中度不相容，在金云母中中度相容

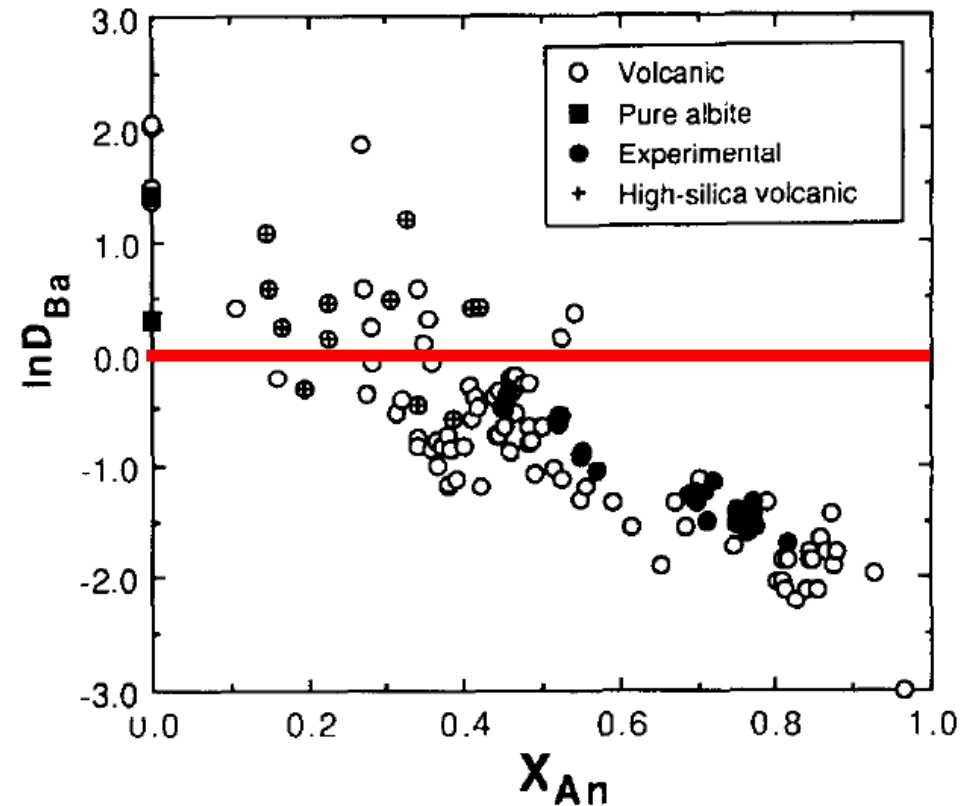
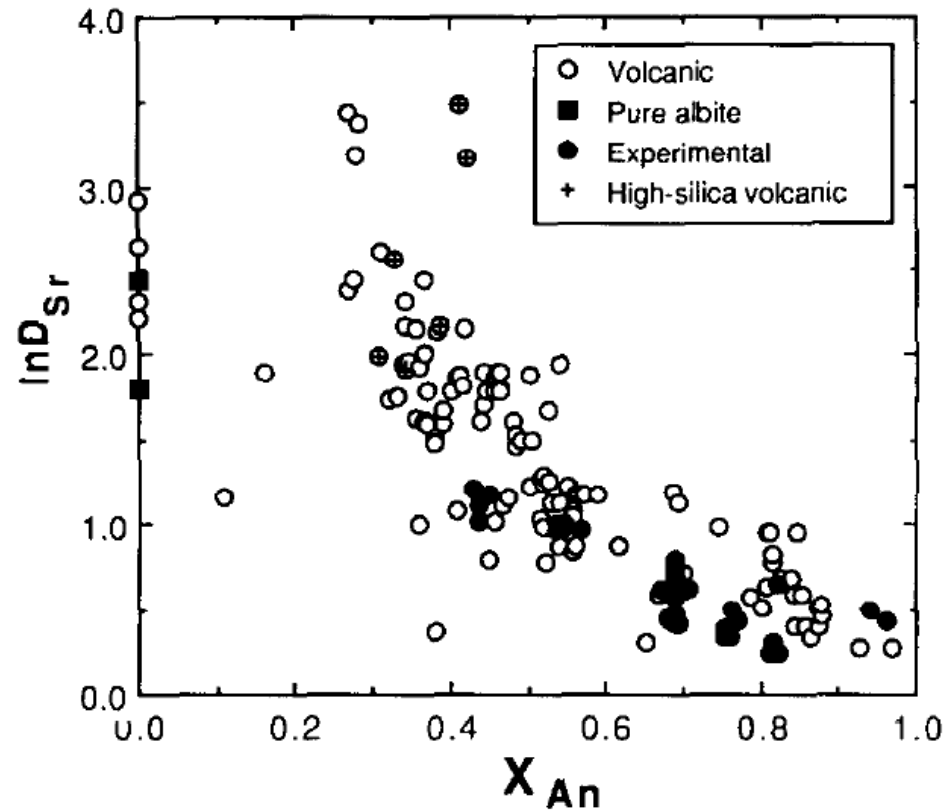
(LaTourrette et al. 1995, EPSL)

Ba在硅酸盐矿物和熔体之间的分配系数



Ba在地幔熔融过程高度不相容

Ba在硅酸盐矿物和熔体之间的分配系数



Sr和Ba在斜长石和熔体之间的分配系数受到斜长石成分控制

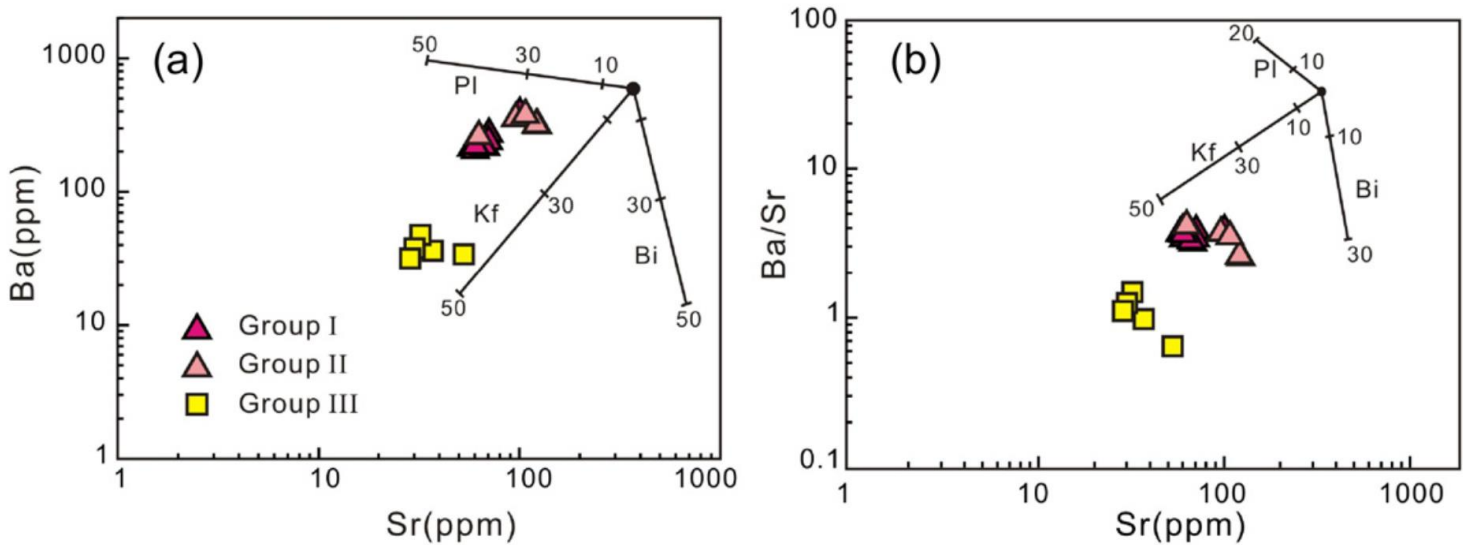
Ba在硅酸盐矿物和熔体之间的分配系数

TABLE 7. Partition coefficients among biotite, muscovite, and melt

	6 + 6 $D^{Bt/gl}$	6 + 7 $D^{Bt/gl}$	6 + 5 $D^{Bt/gl}$	6 + 4 $D^{Bt/gl}$	7 + 10 $D^{Bt/gl}$	7 + 6 $D^{Bt/gl}$
Sr	0.64(0.19)	<0.37	0.22(0.07)	<0.14		<0.36
Ba	28.66(3.07)	9.12(1.08)	11.30(1.01)	8.02(0.39)	<1.19	14.33(2.85)

Ba在云母中中高度相容

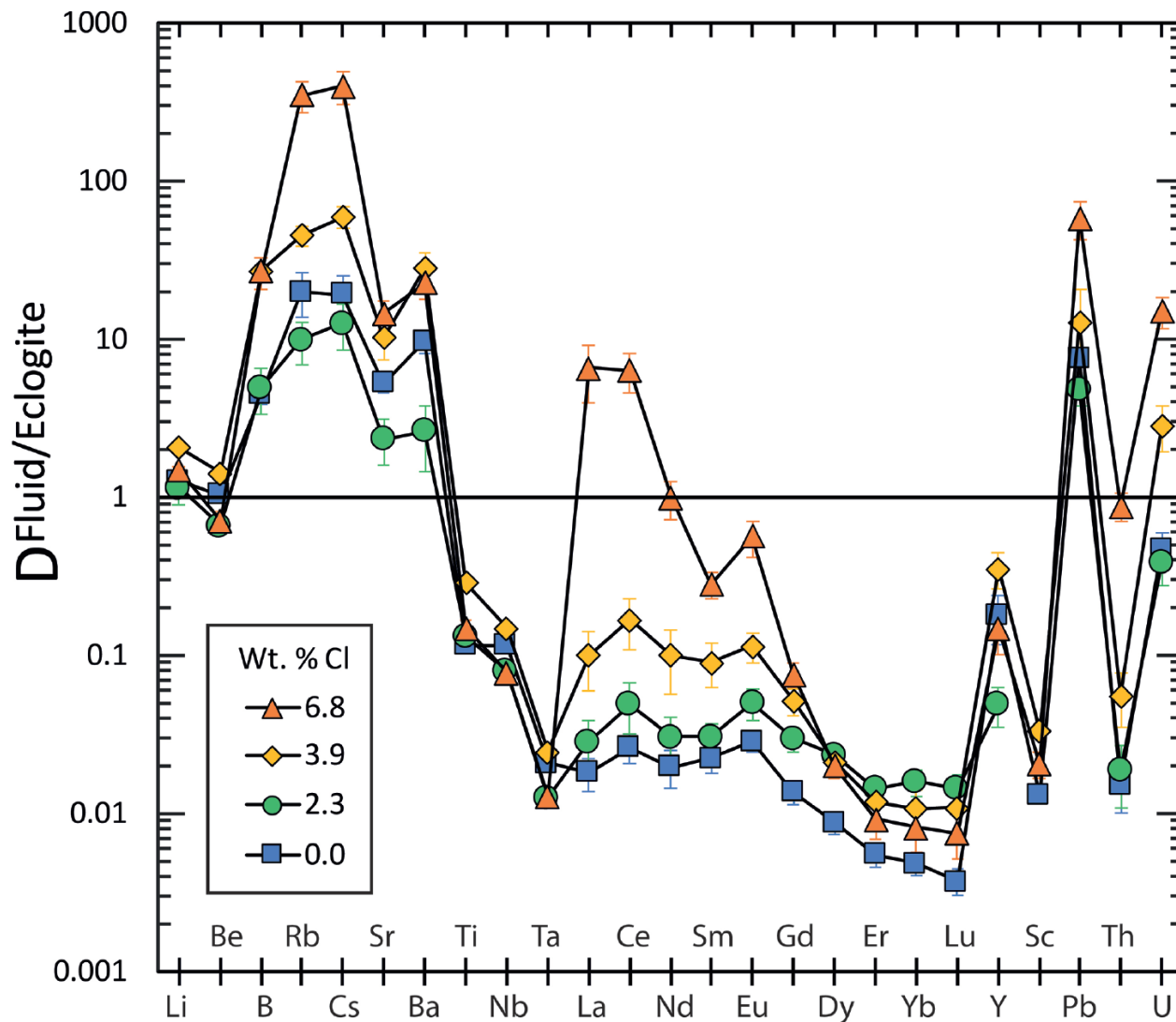
(Icenhower and London 1995, AM)



长石和云母结晶对花岗岩的Sr和Ba含量的影响

(Li et al. 2017, CG)

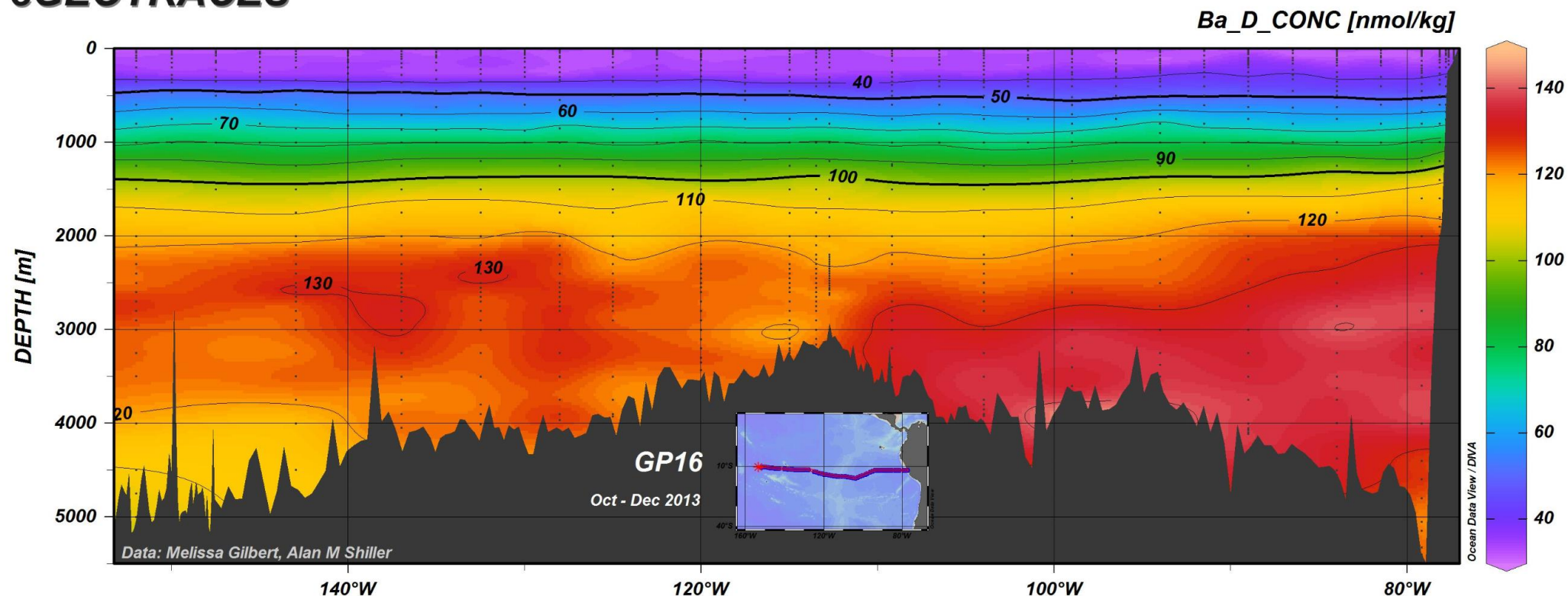
Ba在流体和硅酸岩之间的分配系数



流体和榴辉岩平衡时，流体富集Ba，亏损Th和Nb，因此高温流体具有高Ba/Th和Ba/Nb

海洋的Ba循环

eGEOTRACES

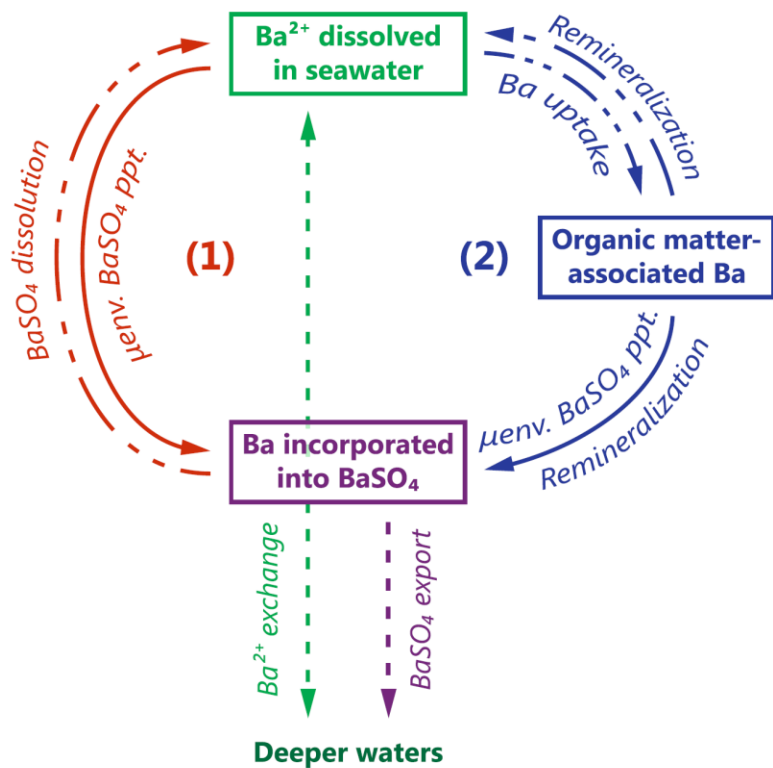


Ba在现代海水中的含量为**30-140nM/Kg**

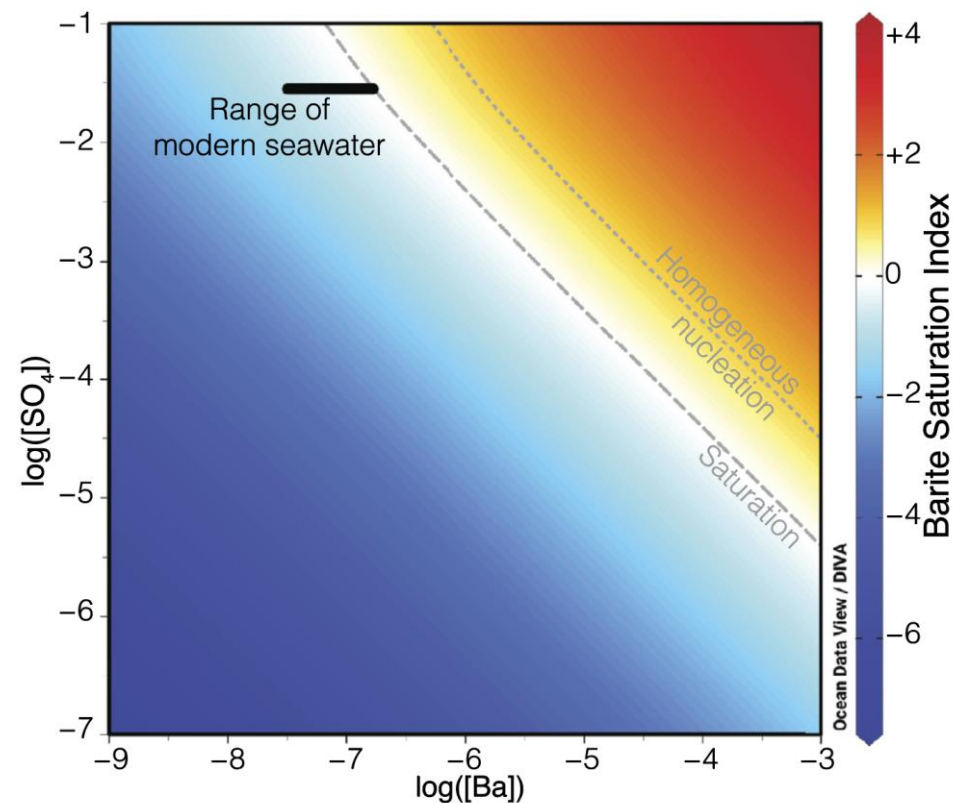
Ba在海洋中的分布表现为类似营养元素的分布特征

(Schlitzer et al. 2018, CG)

海洋的Ba循环



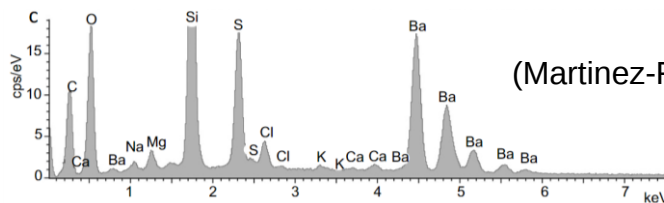
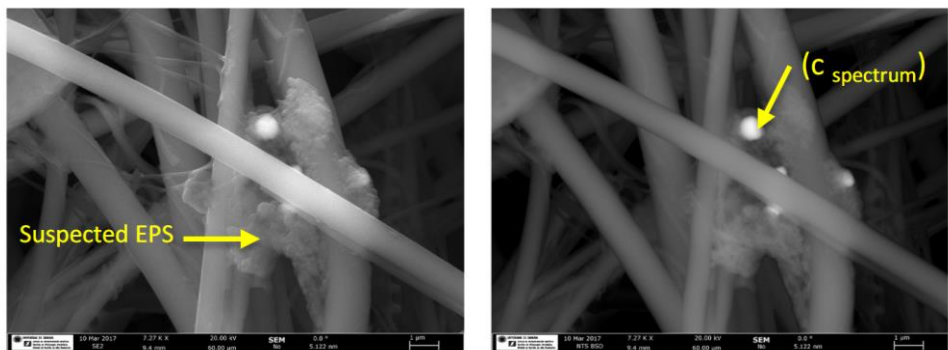
大洋中Ba主要以微晶重晶石沉淀的方式从浅层海水移除



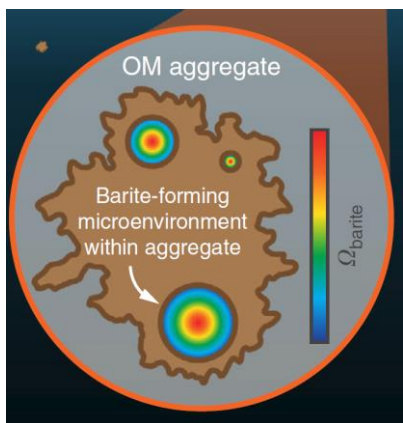
海水中重晶石不饱和

重晶石如何结晶?

海洋的Ba循环

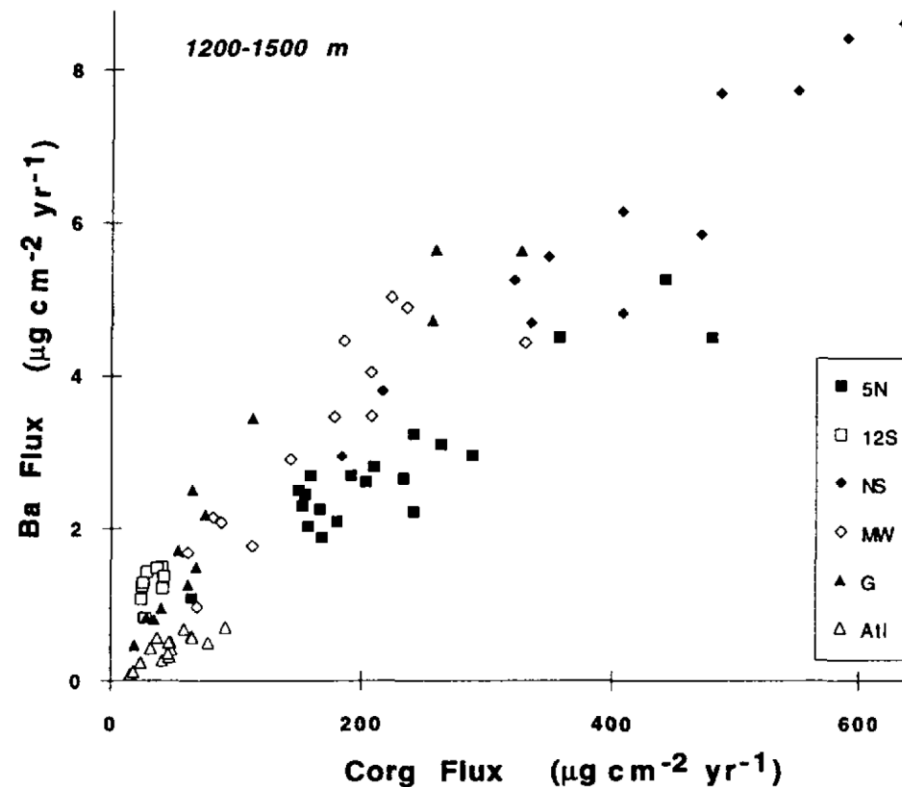


(Martinez-Ruiz et al. 2019, CG)



细胞外聚合物 (EPS) 提供
重晶石饱和沉淀的微环境

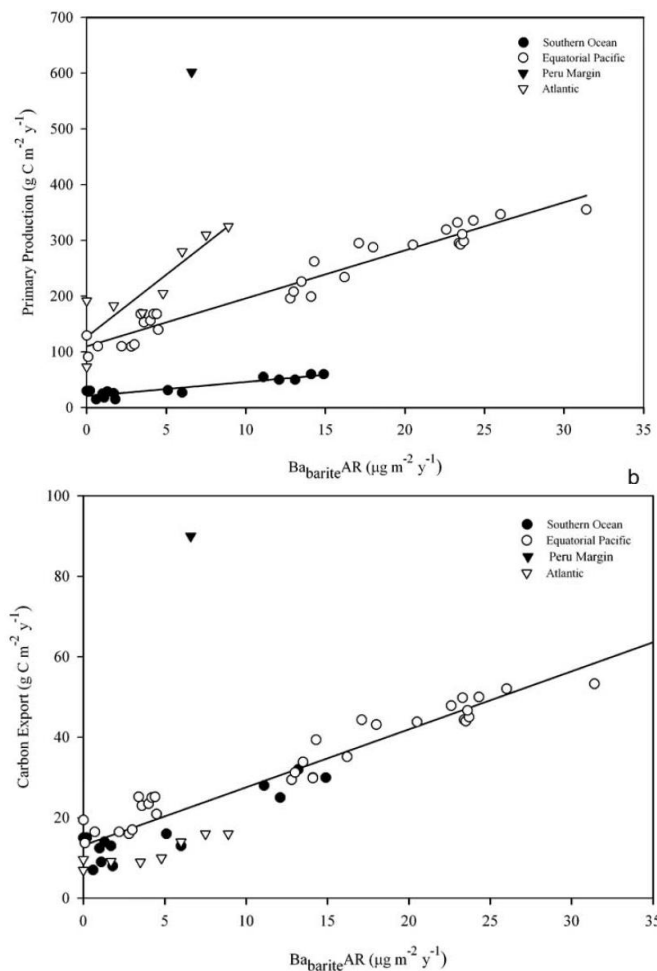
(Horner et al. 2017, NC)



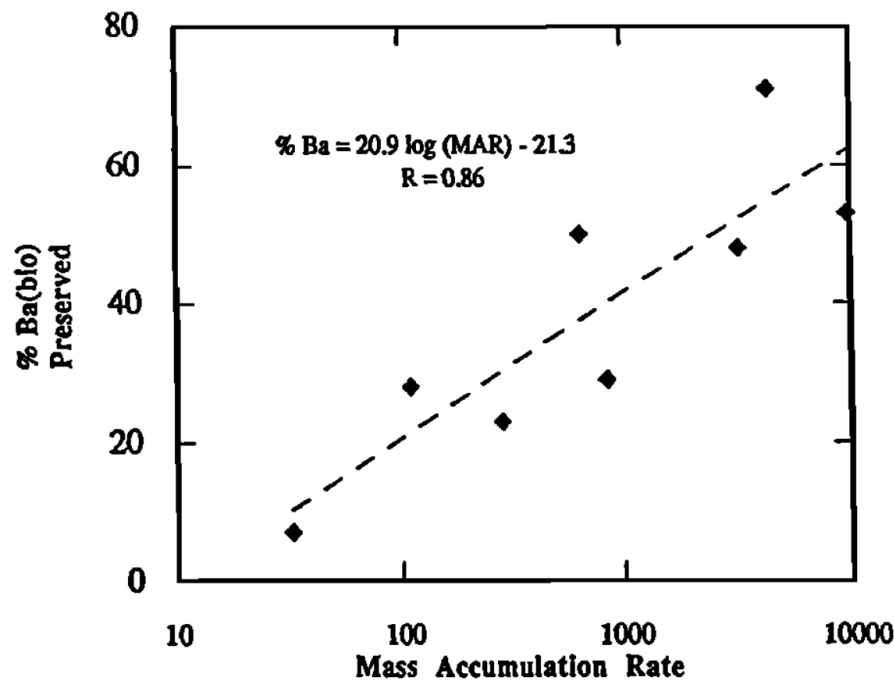
现代大洋Ba的输出通量和有机质的输出通量存在
显著正相关，和海水初级生产力的强度密切相关

(Dymond and Collier 1996, Deep-Sea Research II)

沉积岩中的生物重晶石记录反演古海洋生产力



沉积物中重晶石累积速率与碳输出量呈正相关，在高生产力的海域，沉积物中非碎屑来源的生物钡含量也高



生物成因重晶石具有较高的保存率 (>30%)

重晶石本身是一个相对稳定的矿物，可以作为独立的古环境档案记录海水信息

小结

- **Ba是亲石元素，地幔熔融过程表现为高度不相容特征，易进入熔体相**
- **Ba在表壳物质中显著富集**
- **Ba是流体活动性元素：易随流体迁移**
- **Ba在海洋中的循环和海洋生物化学密切相关，生物重晶石的积累是重建古海洋生产力的有效指标**

Ba同位素可以为我们研究壳幔相互作用，壳内岩浆及流体活动、海洋循环及古海洋演化提供一个新的工具和维度

提纲

- Ba的元素地球化学性质
- Ba稳定同位素的分析方法
- 高温Ba同位素地球化学
- 低温Ba同位素地球化学

Ba同位素分析方法发展历史

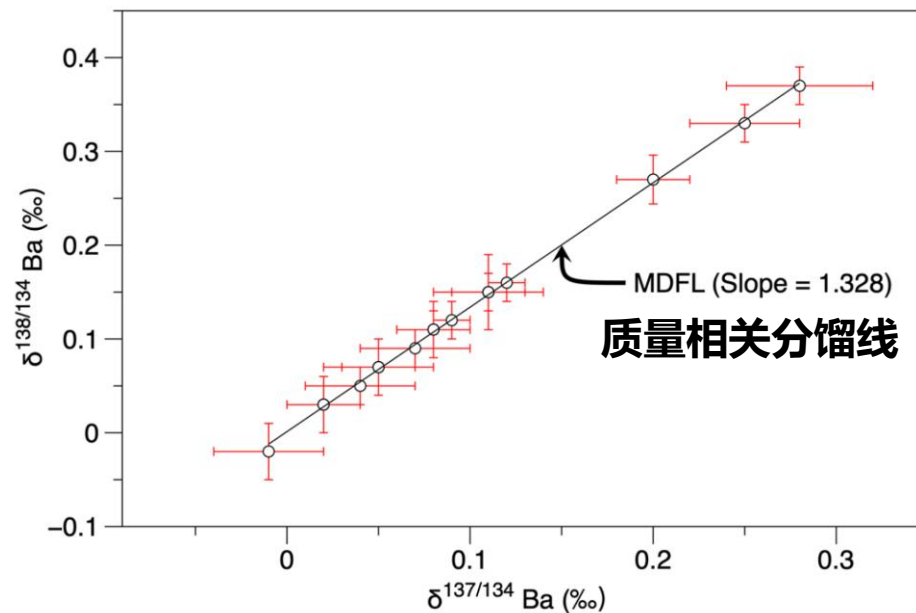
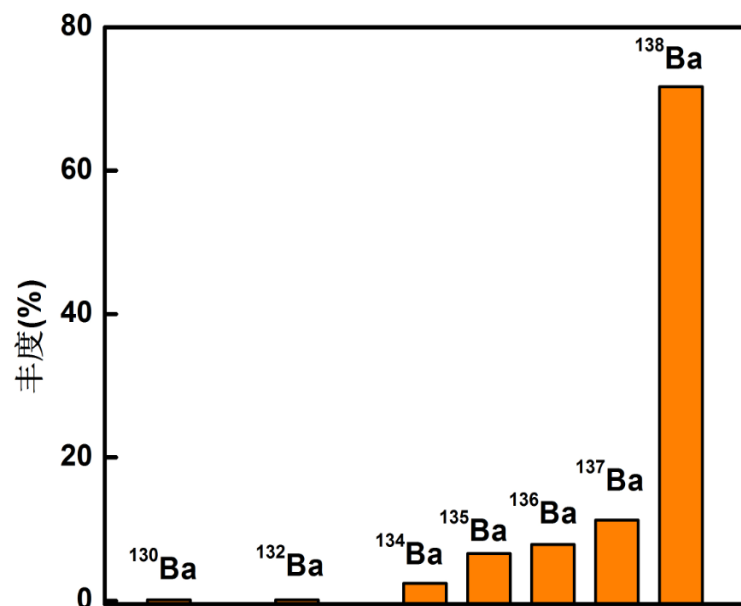
- Nier (1938): 首次确定Ba的稳定同位素组成;
- Eugster et al. (1969): 采用双稀释剂方法将Ba同位素分析精度提升至‰级别。

2010年以前, Ba同位素主要用于研究陨石和自然裂变反应堆等。

- Von Allmen et al. (2010): 首次将精度提高到0.15‰;
- Miyazaki et al. (2014): 进一步提高精度, 得到三个岩石标样的Ba同位素数据;
- Horner et al. (2015): 建立海水的Ba同位素测量方法;
- Nan et al. (2015): 首次在国内建立Ba同位素分析方法, 并报道了数个火成岩标样的Ba同位素数据。

目前, 已经有十数家单位可以进行高精度的Ba同位素 (长期外部精度 $2SD \leq 0.05\text{‰}$) 分析, 并有相关方法或自然样品观测数据发表: 中国科学技术大学、南京大学、中科院地球环境研究所、中科院广州地球化学研究所、美国伍兹霍尔海洋研究所、英国牛津大学、澳大利亚麦考瑞大学、德国基尔亥姆霍兹海洋研究中心等。

Ba同位素数据的表示



(Lin et al. 2020, Anal. Chem)

$$\delta^{13X/134}\text{Ba} = [(\frac{^{13X}\text{Ba}}{^{134}\text{Ba}})_{\text{sample}} / (\frac{^{13X}\text{Ba}}{^{134}\text{Ba}})_{\text{standard}} - 1] \times 1000 (\text{‰})$$

$$\delta^{138/134}\text{Ba} = 1.33 \times \delta^{137/134}\text{Ba}$$

目前大部分实验室用SRM3104a做为钡同位素标准
(NIST提供的50ml的Ba(NO₃)₂标液, 含量为10.014±0.036mg/g)

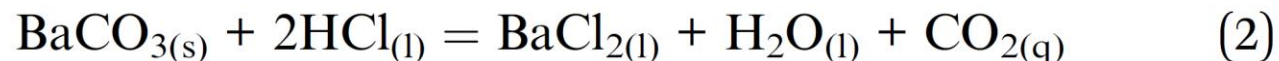
Ba同位素分析方法：样品前处理及化学纯化

➤ **硅酸盐岩石及矿物：**氢氟酸 (HF) +硝酸 (HNO₃) +盐酸 (HCl) 高温消解。

➤ **碳酸盐岩及矿物：**稀盐酸 (HCl) 或稀醋酸 (HAc) 溶解。

➤ **重晶石 (BaSO₄)：**

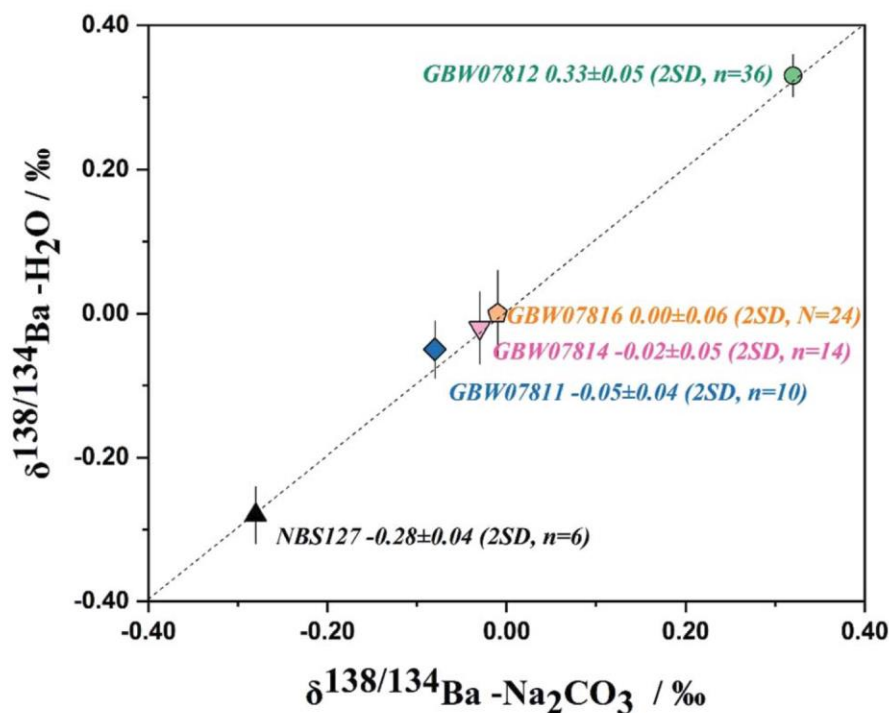
• **碳酸钠置换法** (Tian et al. 2019, JAAS)：



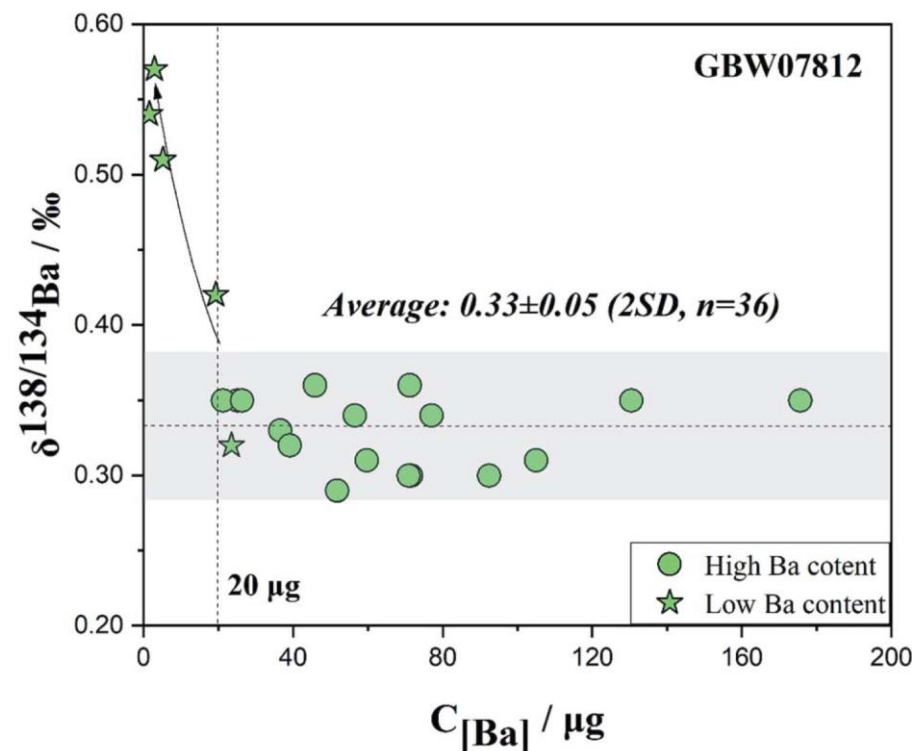
• **水提取法** (Tian et al. 2020, JAAS)：利用水提取重晶石中易溶的微晶颗粒，之后用稀盐酸溶解。

Ba同位素分析方法：样品前处理及化学纯化

重晶石的水提取法可靠性检验：



水提取法和碳酸钠置换法对重晶石标样的钡同位素测量结果具有很好的一致性

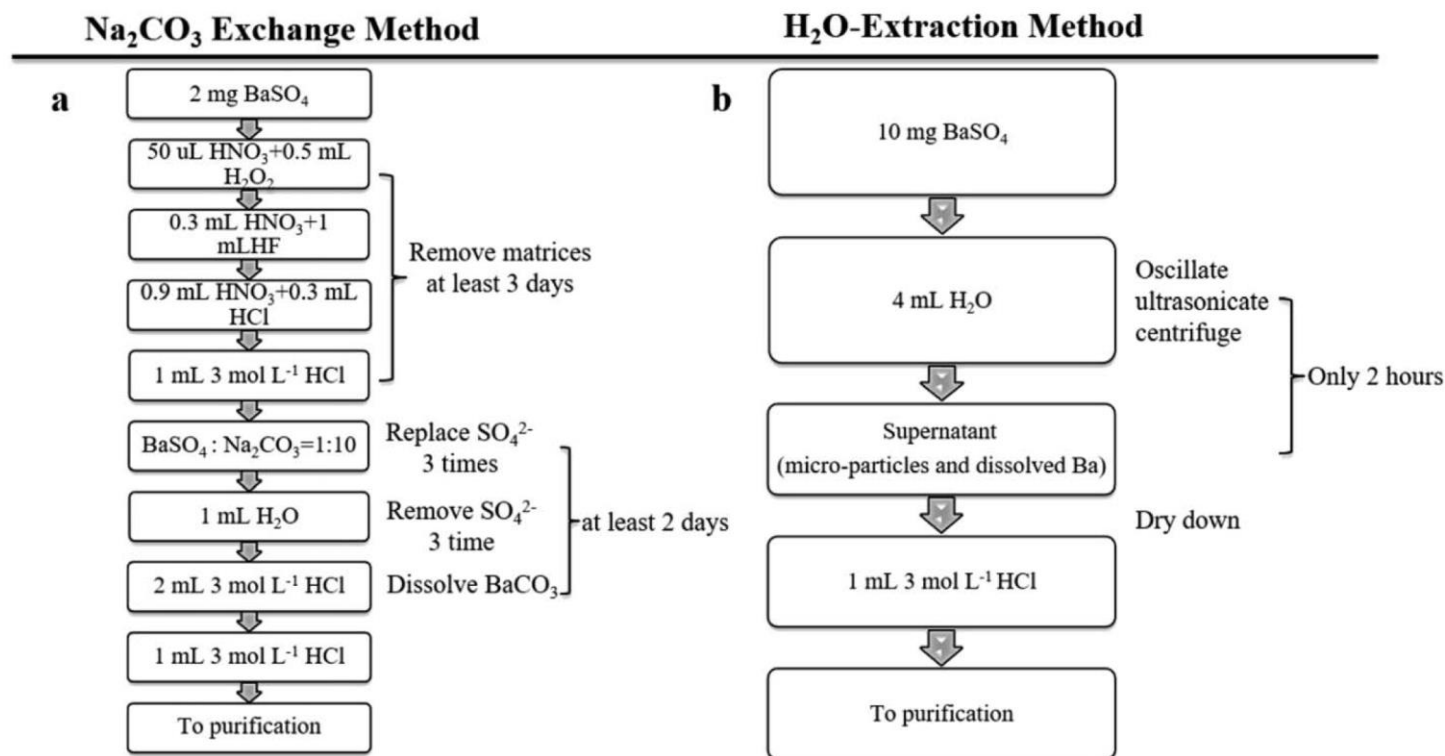


溶解态钡对测量结果的影响

(Tian et al. 2020, JAAS)

Ba同位素分析方法：样品前处理及化学纯化

重晶石的碳酸钠置换法 vs 水提取法

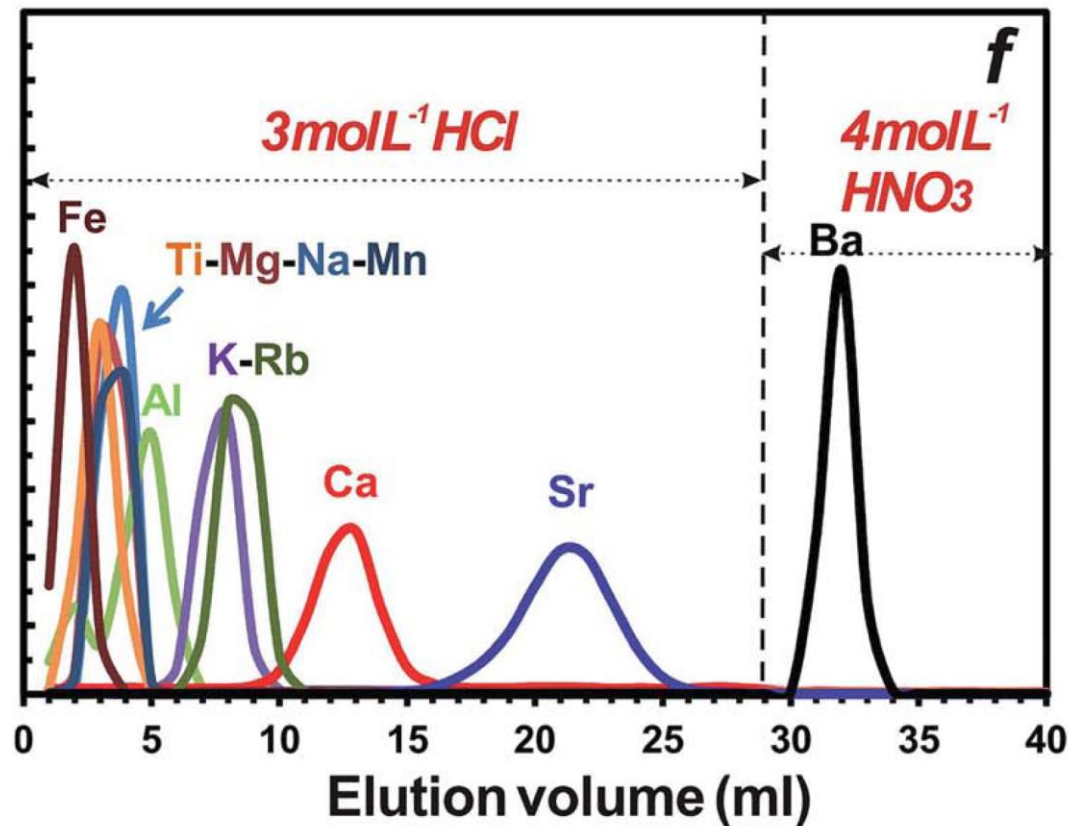


水提取法大大简化了重晶石钡同位素分析的前处理流程，提高了分析效率。

(Tian et al., 2020, JAAS)



Ba同位素分析方法：样品前处理及化学纯化



➤ 化学纯化:

- 阳离子树脂(Bio-Rad AG50W)
- 中等浓度盐酸淋洗基质元素
- 中等浓度硝酸淋洗收集钡

Ba同位素分析方法：质谱测量



多接收电感耦合等离子体质谱仪
(MC-ICPMS)

样品-标样间插法
(sample-standard bracketing)

双稀释剂法
(double-spike)



多接收热电离质谱仪 (MC-TIMS) : 双稀释剂法 (double-spike)

Ba同位素分析方法：质谱测量

样品-标样间插法校正MC-ICPMS的仪器分馏：

- 使用SRM3104a作为Ba同位素间插标准
- β 指数校正扣除Ba的同质异位素干扰
(^{134}Xe 对 ^{134}Ba ; ^{138}La 、 ^{138}Ce 对 ^{138}Ba)

	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140
Te		34.08										
Xe	26.40	4.07	21.23	26.91		10.44		8.86				
Cs					100							
Ba		0.11		0.10		2.42	6.59	7.85	11.23	71.70		
La										0.09	99.91	
Ce								0.19		0.25		88.45

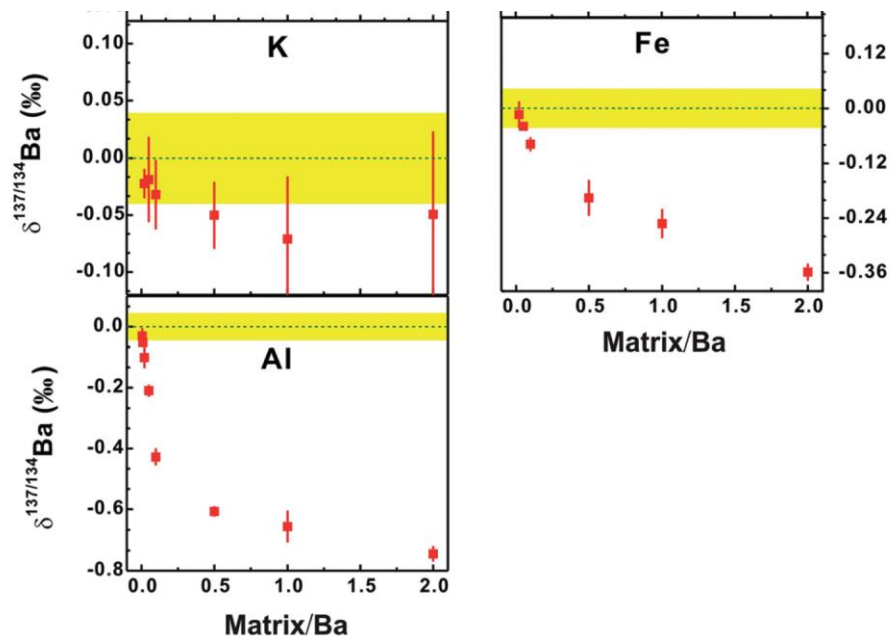
$$r / R = (M_i / M_k)^\beta$$

$$\beta = \frac{\ln \left(\frac{\left(\frac{137}{135} \right)_{\text{丰度比}}}{\left(\frac{137}{135} \right)_{\text{测量比值}}} \right)}{\ln \left(\frac{137}{135} \right)}$$

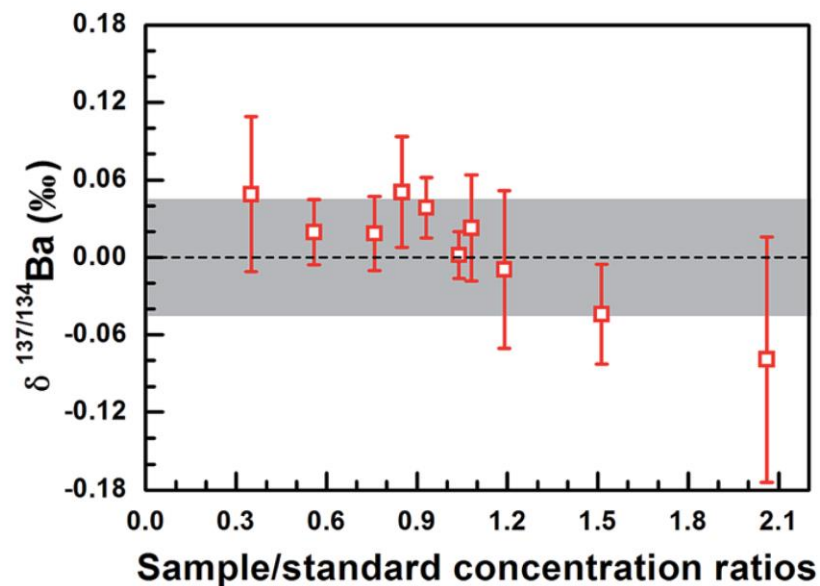
Ba同位素分析方法：质谱测量

样品-标样间插法校正MC-ICPMS的仪器分馏：

保证样品和标样的仪器分馏一致



基质效应
(高质量的化学纯化)



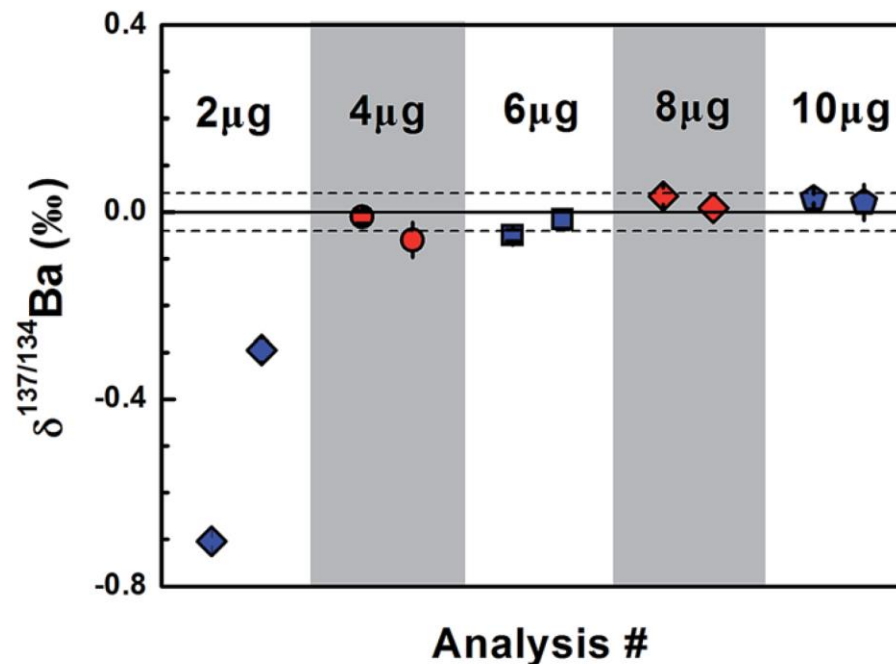
样品-标样浓度匹配
(上机溶液准备)

Ba同位素分析方法：质谱测量

样品-标样间插法校正MC-ICPMS的仪器分馏：

看不见的基质效应

树脂中淋洗下的有机质对Ba同位素测量结果的影响

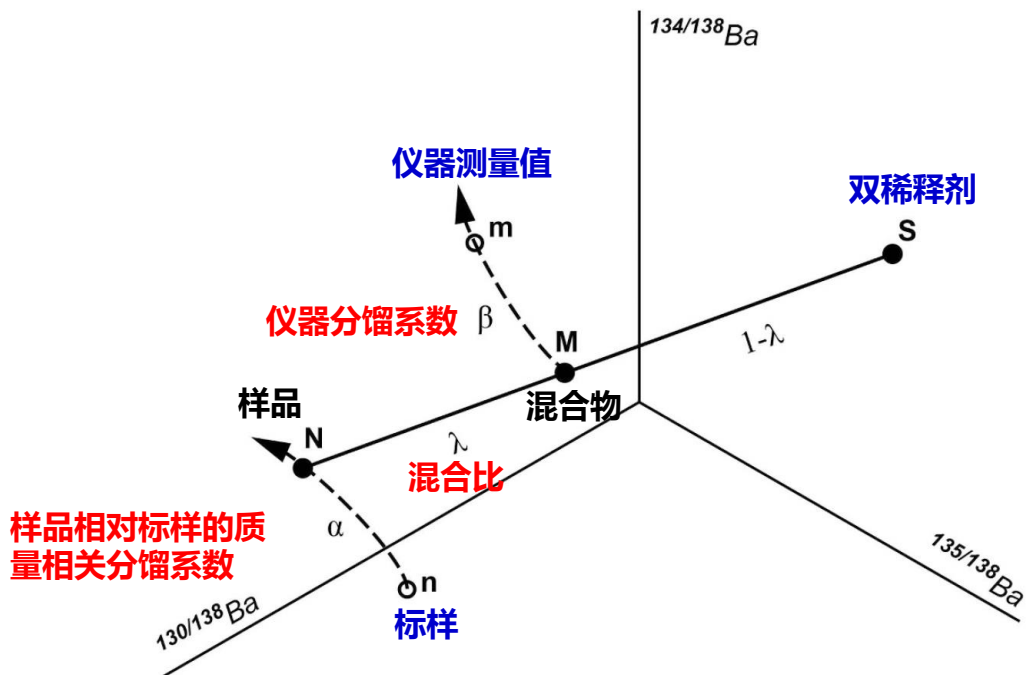


上样量超过4 μg ，化学流程产生的误差不影响测量结果

Ba同位素分析方法：质谱测量

双稀释剂法校正MC-ICPMS和MC-TIMS的仪器分馏：

选取目标元素的两个同位素的稀释剂混合配置成**双稀释剂**（例如 ^{130}Ba - ^{135}Ba ），与自然样品混合，对混合物进行质谱测量



(Yu et al. 2020, CG)

$$M_i = \lambda N_i + (1-\lambda)S_i$$
$$M_i = m_i P_i^{-\beta} \quad N_i = n_i P_i^{-\alpha}$$

P_i : 同位素的质量比

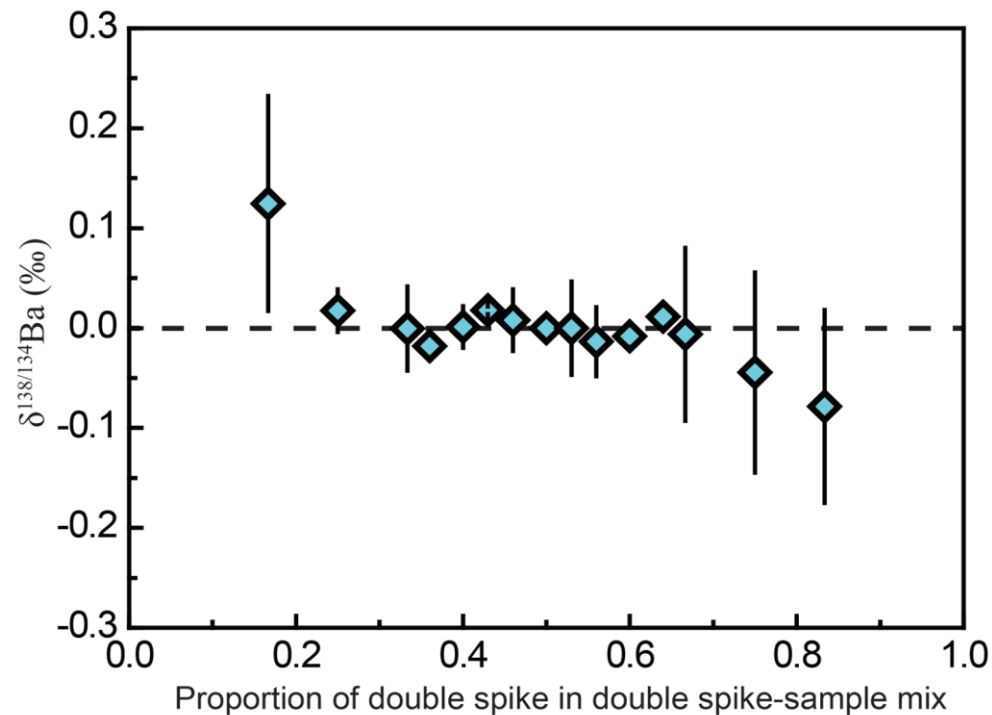
四个同位素（130、134、135、138），三组比值（130/138、134/138、135/138），列出三个方程，解出三个未知数

$$N_i = n_i P_i^{-\alpha}$$

Ba同位素分析方法：质谱测量

双稀释剂法校正MC-ICPMS和MC-TIMS的仪器分馏：

- ^{135}Ba - ^{136}Ba 双稀释剂, ^{134}Ba 、 ^{135}Ba 、 ^{136}Ba 、 ^{138}Ba 进行双稀释剂反算



样品-稀释剂混合比控制在0.35-0.65之间

Ba同位素分析方法：质谱测量

双稀释剂法校正MC-ICPMS和MC-TIMS的仪器分馏：

➤ MC-ICPMS：

- 酸本底扣除（样品-清洗-酸本底测量-样品）；
- β 指数校正扣除Ba的同质异位素干扰(^{134}Xe 对 ^{134}Ba ； ^{136}Xe 和 ^{136}Ce 对 ^{136}Ba ； ^{138}La 和 ^{138}Ce 对 ^{138}Ba)

	Neptune Plus MC-ICPMS								
Cup	L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4
Mass	131	132	134	135	136	137	138	139	140
Metal	Xe	Xe, Ba	Xe, Ba	Ba	Xe, Ba, Ce	Ba	Ba, La, Ce	La	Ce
Amp	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}

$$r/R = (M_i/M_k)^\beta$$

β 根据对未加双稀释剂的纯
标液的测量结果计算获得

Ba同位素分析方法：质谱测量

MC-ICPMS和MC-TIMS测试结果对比：

Macquarie University					Literature	
Standard		$\delta^{138/134}\text{Ba}$	$\pm 2\text{SD}$	n	$\delta^{138/134}\text{Ba}$	Ref
USTC-Ba	MC-ICPMS	0.09	0.04	198	0.08~0.09	[1][2]
	MC-TIMS	0.09	0.02	9		
ICPUS-Ba	MC-ICPMS	-0.03	0.04	193	-0.03	[1][2]
	MC-TIMS	-0.03	0.02	11		
BHVO-2	MC-ICPMS	0.04	0.03	22	0.02~0.06	[1][2][3][4]
	MC-TIMS	0.04	0.02	4		
BCR-2	MC-ICPMS	0.07	0.04	27	0.06~0.07	[1][2]
	MC-TIMS	0.07	0.02	6		

➤ MC-ICPMS:

- 上机前的溶液准备相对简单，样品测量时间短，效率相对较高；
- 干扰较多，仪器分馏较大，需要小心校正，仪器状态受多种因素影响，高精度的同位素数据不容易获得。

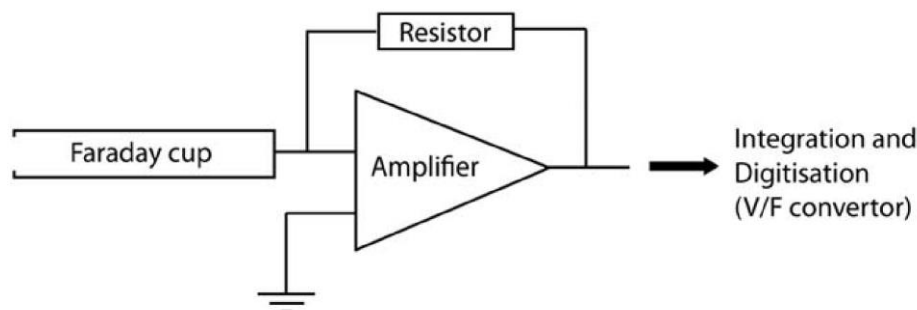
➤ MC-TIMS:

- 干扰较少，信号稳定，测量精度很高；
- 制样过程相对复杂，测量耗时。

[1] Nan et al. (2018); [2] An et al. (2019); [3] Zuilen et al. (2016); [4] Nielsen et al. (2018)

Ba同位素分析方法：质谱测量

在MC-TIMS上应用 10^{13}ohm 电阻进行微量钡的钡同位素测量：



信号强度

$$V = IR \quad \text{电阻值}$$

Johnson–Nyquist noise equation:

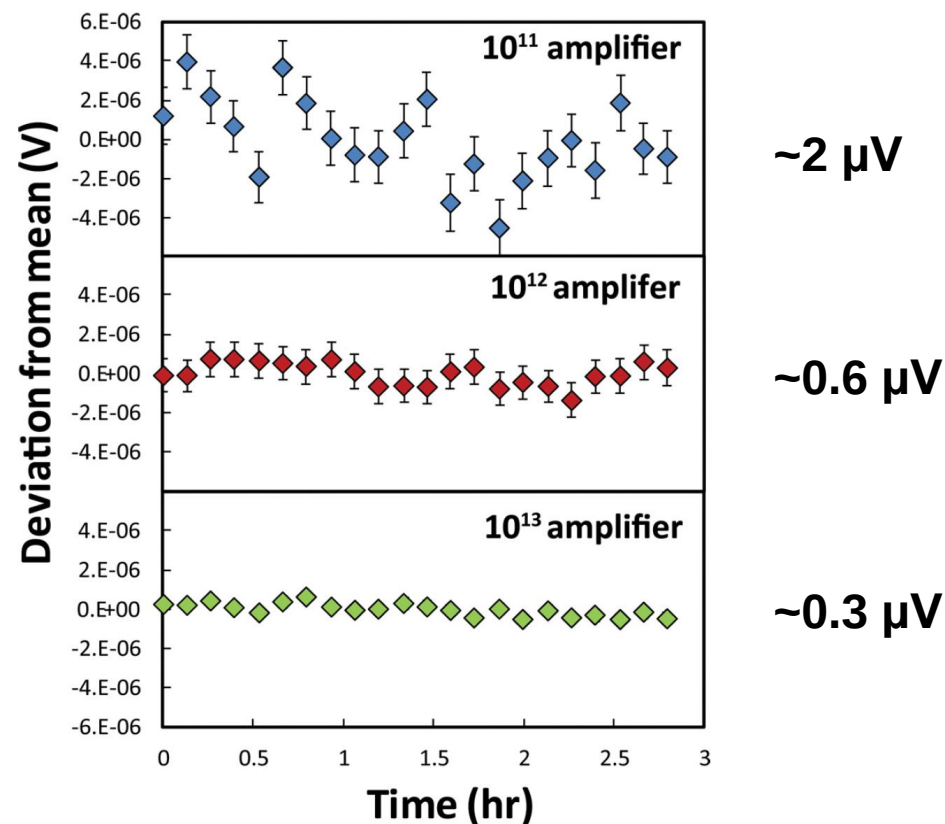
电阻的电噪声

$$\Delta V = \sqrt{\frac{4K_B R T}{t_m}}$$

信噪比

$$\frac{V}{\Delta V} \propto \sqrt{R}$$

底噪 (baseline) 强度 (1SD)



10^{13}ohm 电阻相比 10^{11}ohm 电阻能够提高10倍信噪比

(Koornneef et al. 2014, Anal. Chim. Acta)

Ba同位素分析方法：质谱测量

在MC-TIMS上应用 $10^{13}\Omega$ 电阻进行微量钡的钡同位素测量：

法拉第杯结构设置

	Triton Plus MC-TIMS, $10^{11}\Omega$ Mode								
Cup	L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4
Mass		134	135	136	137	138	139	140	
Metal		Ba	Ba	Ba	Ba	Ba	La	Ce	
Amp		10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}	
	Triton Plus MC-TIMS, $10^{13}\Omega$ Mode								
Cup	L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4
Mass		134	135	136	137	138	139	140	
Metal		Ba	Ba	Ba	Ba	Ba	La	Ce	
Amp		10^{13}	10^{13}	10^{13}	10^{13}	10^{13}	10^{11}	10^{11}	

- 进行测量的离子流信号强度 (normalized to $10^{11}\Omega$ Mode)
- $10^{11}\Omega$ Mode: ^{134}Ba ~450mV
 - $10^{13}\Omega$ Mode: ^{134}Ba ~10mV

Ba同位素分析方法：质谱测量

不同仪器设置结果对比

Standard	Ba ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Triton Plus MC-TIMS, $10^{13}\Omega$ Mode			Triton Plus MC-TIMS, $10^{11}\Omega$ Mode			Neptune Plus MC-ICPMS		
		$\delta^{138/134}\text{Ba}$	$\pm 2\text{SD}$	n	$\delta^{138/134}\text{Ba}$	$\pm 2\text{SD}$	n	$\delta^{138/134}\text{Ba}$	$\pm 2\text{SD}$	n
USTC-Ba		0.09	0.07	11	0.09	0.02	9	0.09	0.04	198
ICPUS-Ba		-0.02	0.04	13	-0.03	0.02	11	-0.03	0.04	193
BHVO-2	130	0.05	0.04	5	0.04	0.02	4	0.04	0.03	22
BCR-2	683	0.08	0.07	6	0.07	0.02	6	0.07	0.04	27
PCC-1	0.63	-0.07	0.04	5	-0.05	0.00	2	-0.05	0.03	6
DTS-1	0.19	-0.05	0.06	4				-0.03	0.01	3

应用 $10^{13}\Omega$ 电阻，可以在很低的信号强度下获得相对高精度的钡同位素数据

大大降低了钡同位素测量所需的样品量

DTS-1: $10^{11}\text{ohm} > 300\text{mg}$; $10^{13}\text{ohm} < 50\text{mg}$

潜在应用：低钡样品的钡同位素测量（e.g. 亏损的地幔橄榄岩）；
结合微钻对样品进行高空间分辨率的钡同位素测量（e.g. 珊瑚）。

提纲

- Ba的元素地球化学性质
- Ba稳定同位素的分析方法
- 高温Ba同位素地球化学
- 低温Ba同位素地球化学

高温Ba同位素地球化学

- Ba同位素研究地幔不均一性及俯冲物质再循环
- Ba同位素研究陆壳岩浆过程及流体活动

高温Ba同位素地球化学

- Ba同位素研究地幔不均一性及俯冲物质再循环
- Ba同位素研究陆壳岩浆过程及流体活动

Ba同位素研究地幔不均一性及俯冲物质再循环

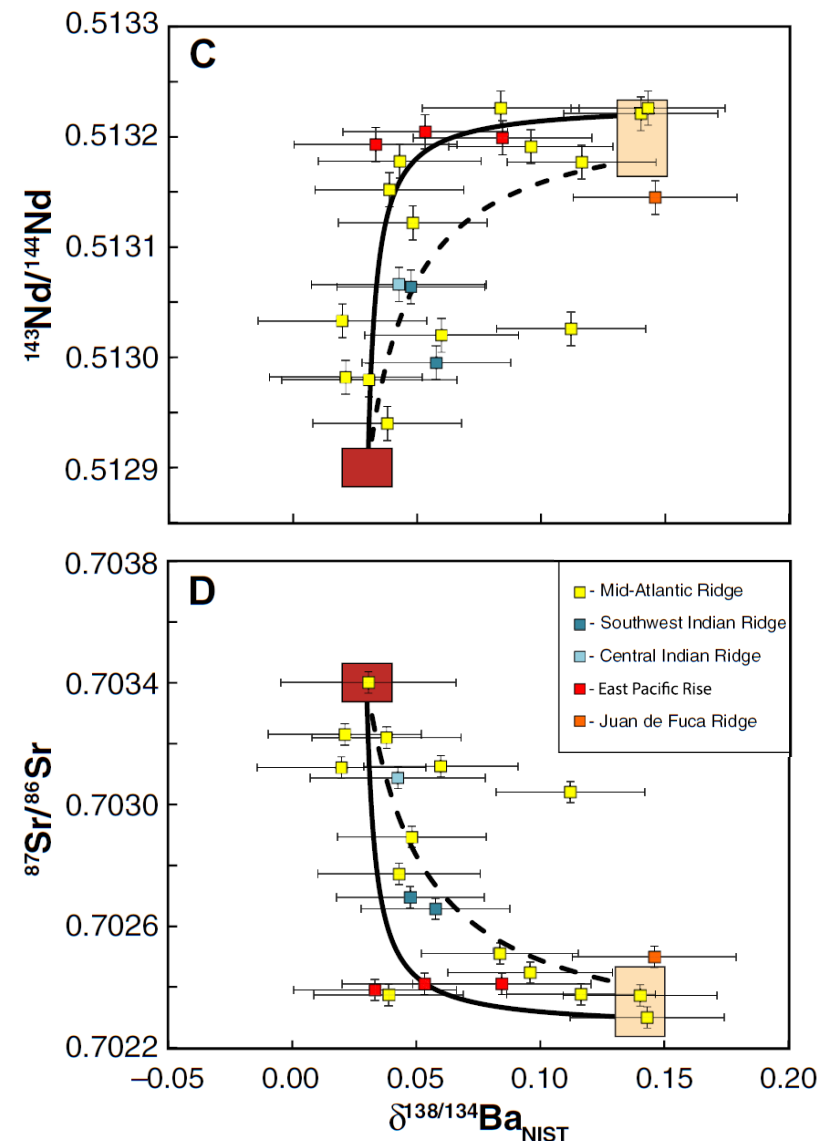
➤地幔的Ba同位素组成:

- 地幔橄榄岩捕虏体：含量极低（几个ppm到ppb级别），分析困难；需要小心鉴别地幔交代、捕获上升过程中的改造、后期蚀变等过程的影响；
- 幔源岩浆岩：Ba在地幔熔融和基性-中酸性岩浆分异过程中高度不相容，推测Ba同位素在这些过程不会发生分馏。

Ba同位素研究地幔不均一性及俯冲物质再循环

洋中脊玄武岩 (MORB) 的Ba同位素研究:

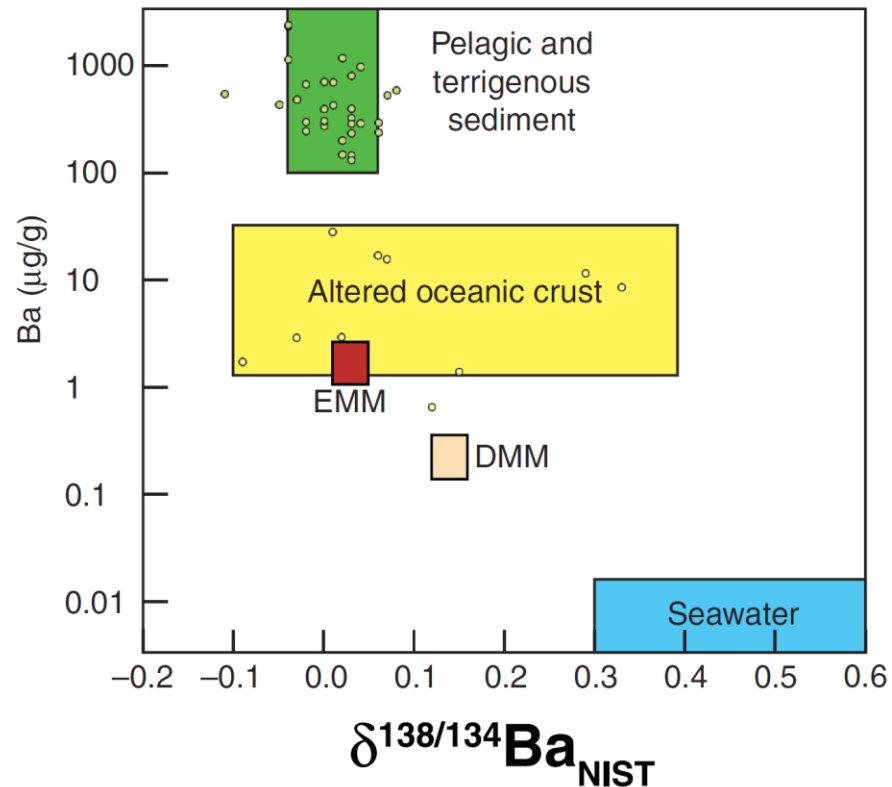
- Nielsen et al. (2018)对21个来自全球洋中脊的MORB样品进行了Ba同位素测量;
- 这些MORB样品的Ba同位素变化范围为0.02 ~ 0.15‰;
- Nielsen et al. (2018)认为这些样品的Ba同位素变化反映了MORB的地幔端元存在Ba同位素的不均一性;
- 定义了DMM (亏损地幔) 和EMM (富集地幔) 两个地幔端元的Ba同位素组成, 并认为MORB的Ba同位素变化反映了两个地幔端元的混合。



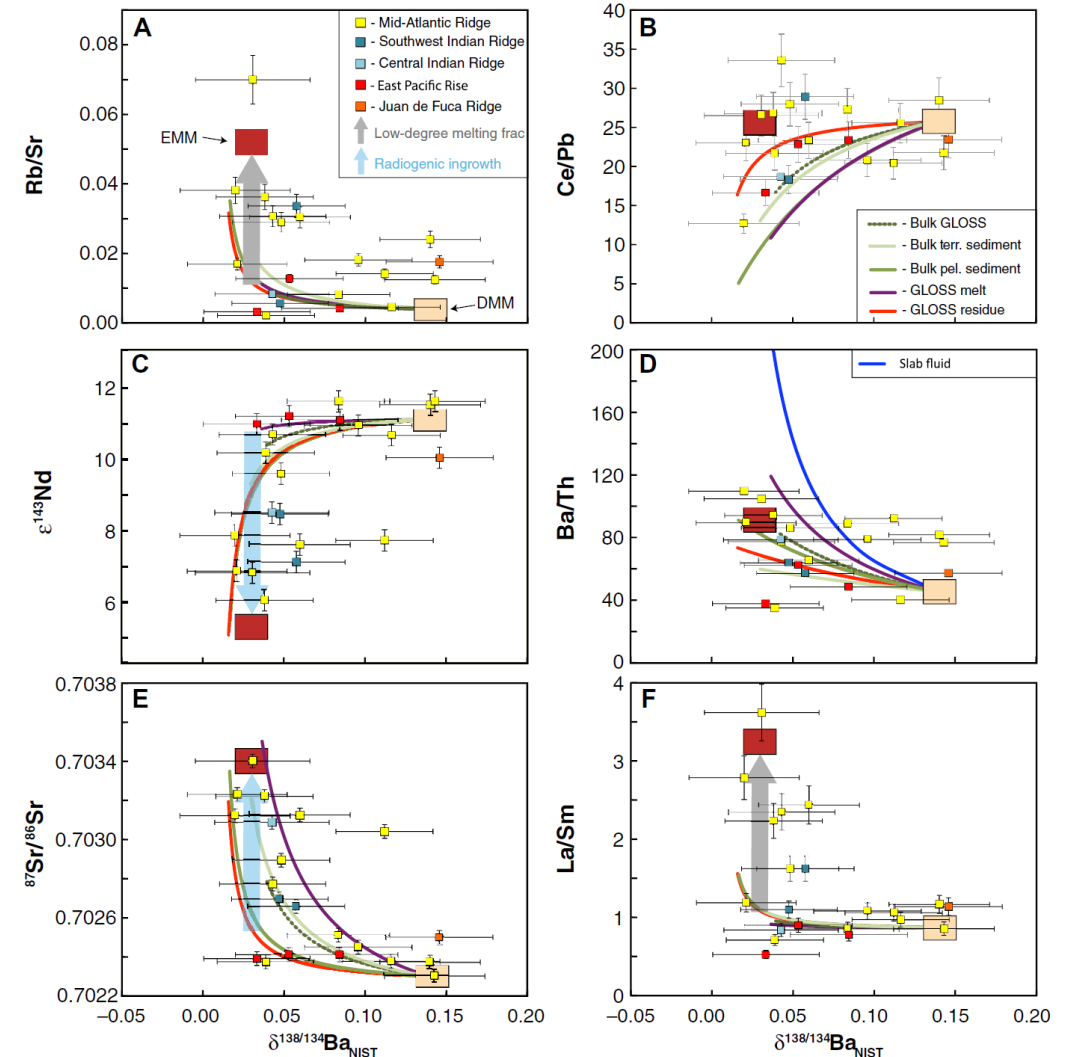
(Nielsen et al. 2018, Sci. Adv.)

Ba同位素研究地幔不均一性及俯冲物质再循环

洋中脊玄武岩 (MORB) 的Ba同位素研究:

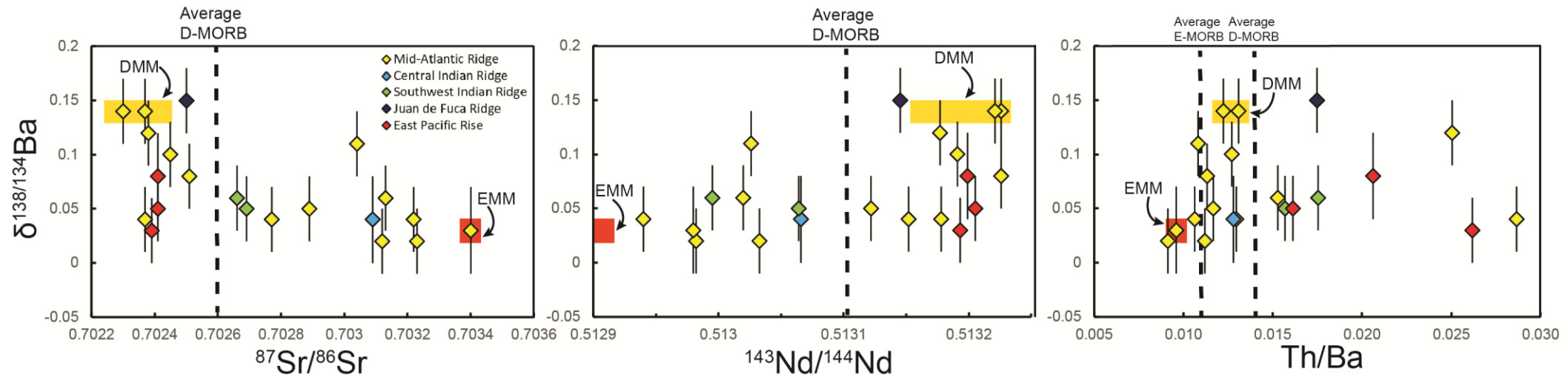


推论: EMM为俯冲带沉积物再循环进入DMM形成, 指示了上地幔普遍受到沉积物再循环的影响。



Ba同位素研究地幔不均一性及俯冲物质再循环

洋中脊玄武岩 (MORB) 的Ba同位素研究:



Data from Nielsen et al. (2018), average Sr and Nd isotope of D-MORB from Salters and Stracke (2004), average Th/Ba ratios of D-MORB and E-MORB from Gale et al. (2013).

对Nielsen et al. (2018)工作的思考:

- 研究的MORB样品的代表性?
- 估计地幔源区的方法?

Ba同位素研究地幔不均一性及俯冲物质再循环

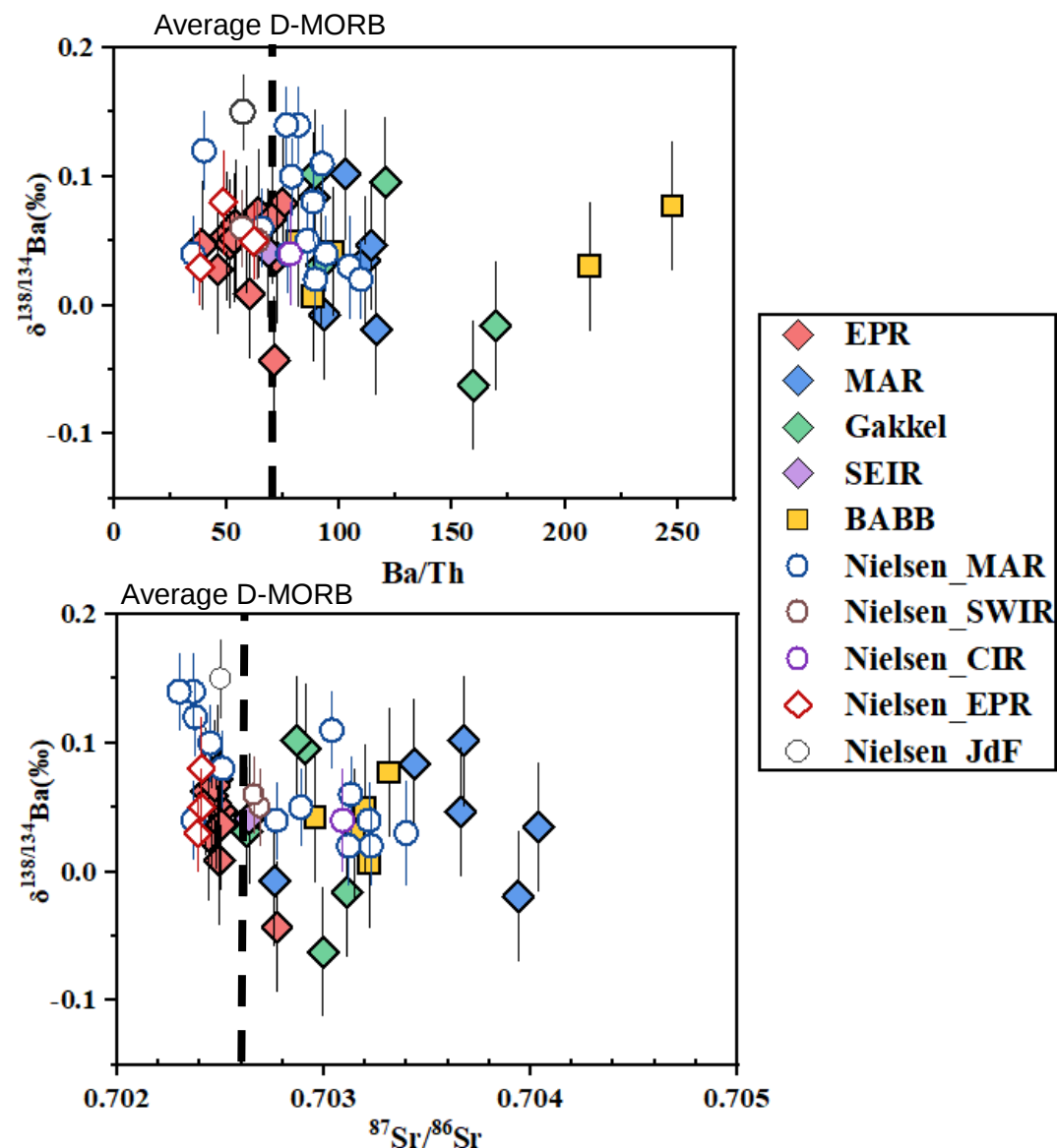
洋中脊玄武岩 (MORB) 的Ba同位素研究:

南晓云等 (未发表数据) vs Nielsen et al. (2018)

D-MORB vs E-MORB

EPR vs MAR

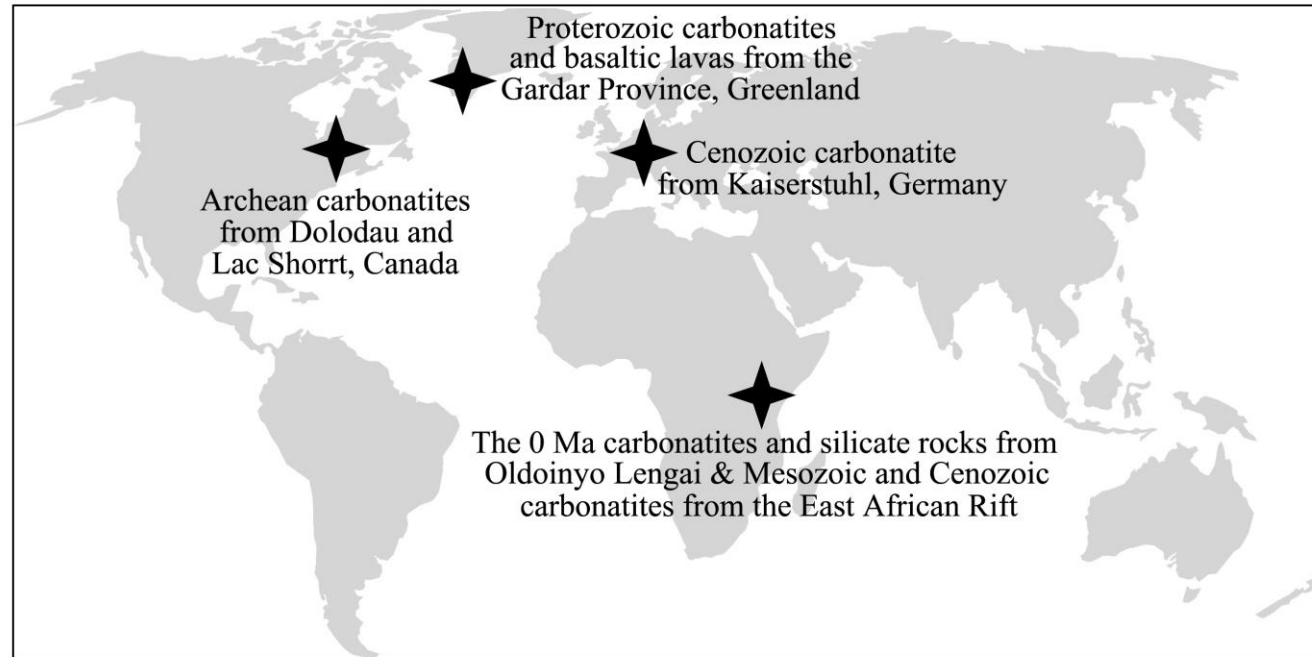
所有数据 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 平均值: $0.05 \pm 0.08\text{‰}$ (2SD, n=46)



(南晓云未发表数据)

Ba同位素研究地幔不均一性及俯冲物质再循环

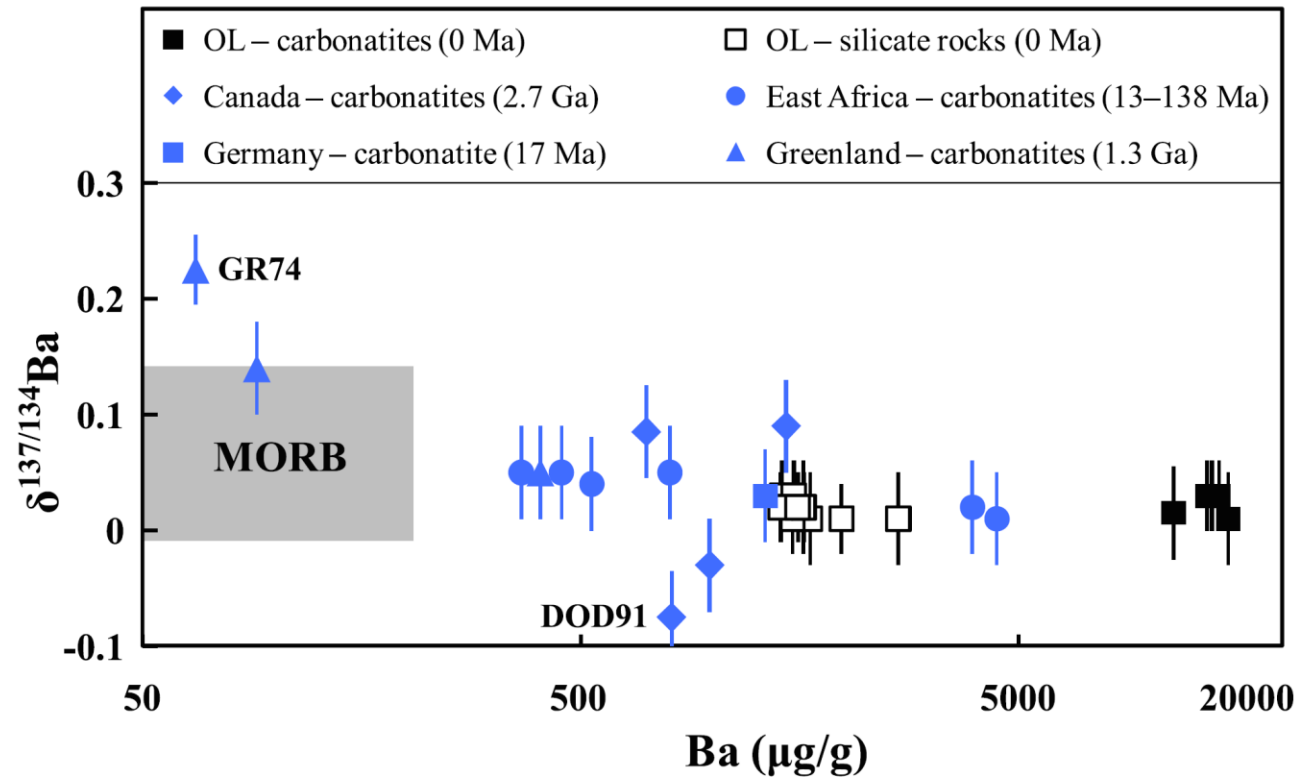
火成碳酸岩的Ba同位素研究:



火成碳酸岩: 富含碳酸盐矿物 (>50%) 幔源岩浆岩, 碳酸岩化地幔低程度部分熔融的产物, 经历碳酸盐-硅酸盐熔体不混融/分离结晶作用演化而成。

Ba同位素研究地幔不均一性及俯冲物质再循环

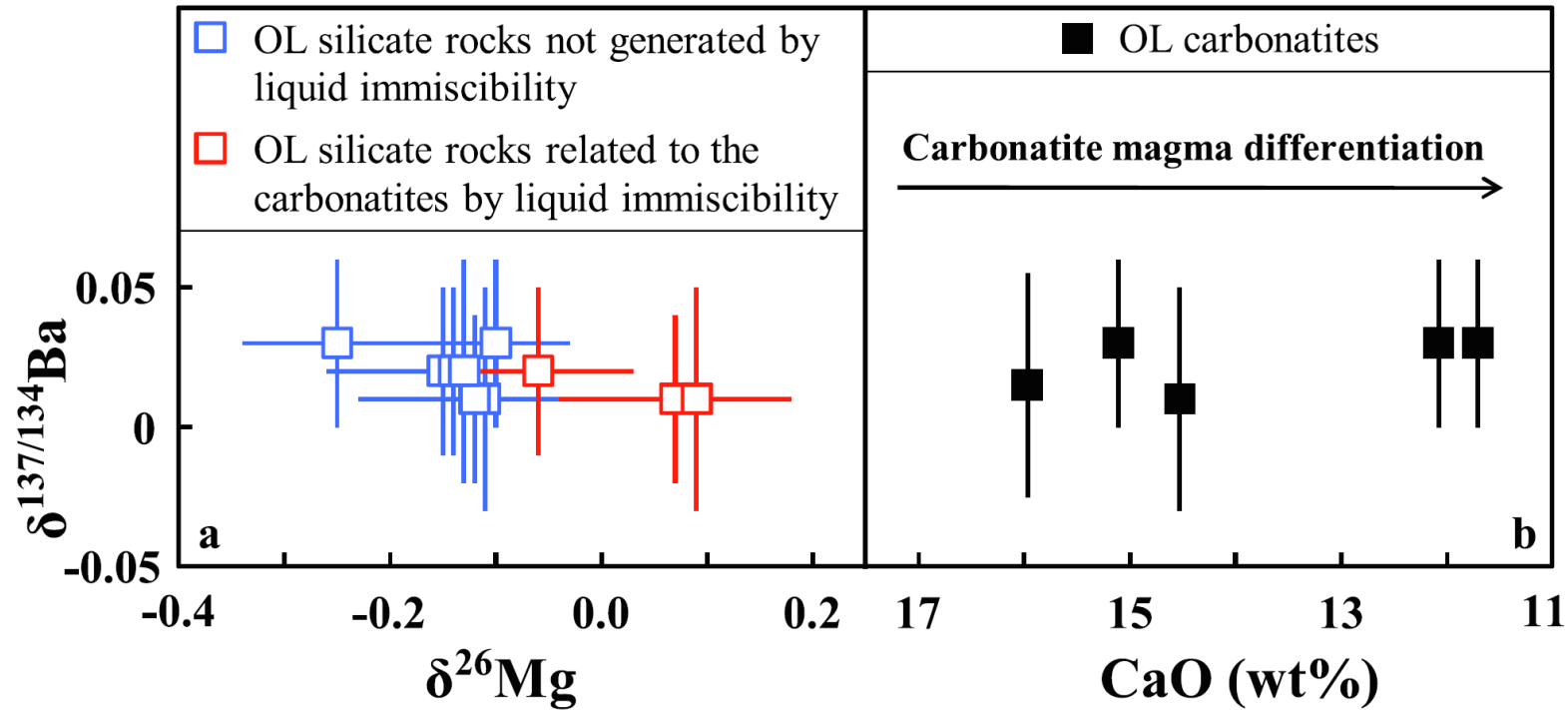
火成碳酸岩的Ba同位素研究:



Ba含量很高，不容易受到混染的影响

Ba同位素研究地幔不均一性及俯冲物质再循环

火成碳酸岩的Ba同位素研究:



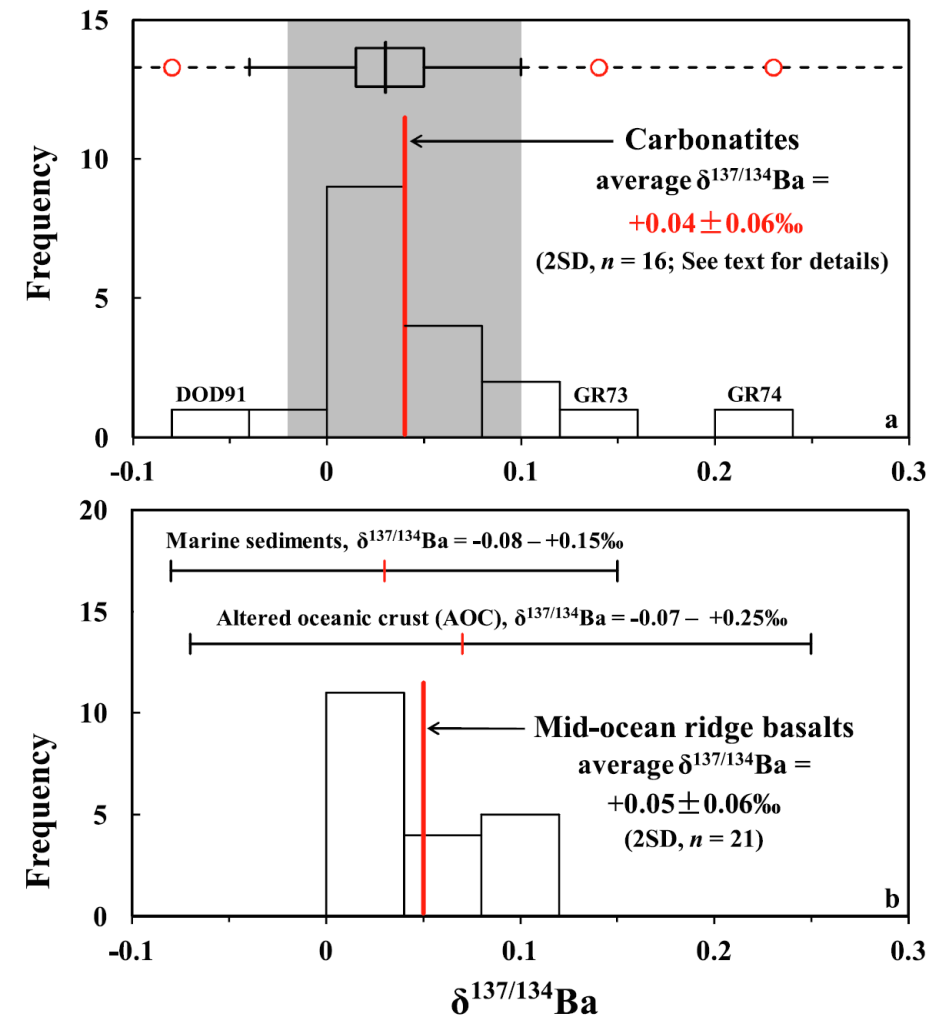
岩浆不混融和分离结晶不影响火成碳酸岩Ba同位素组成

火成碳酸岩Ba同位素组成反映了其地幔源区的特征

Ba同位素研究地幔不均一性及俯冲物质再循环

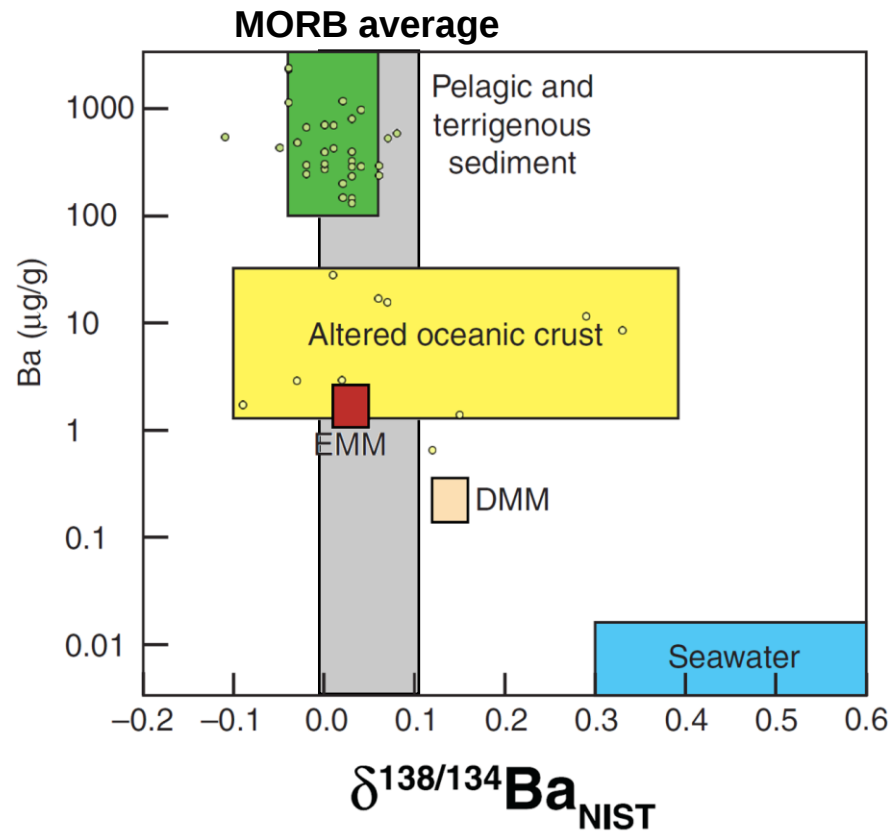
火成碳酸岩的Ba同位素研究:

- 火成碳酸岩和洋中脊玄武岩的Ba同位素平均组成在误差范围内一致;
- 推测上地幔在大尺度上具有相对均一的Ba同位素组成 ($\delta^{138/134}\text{Ba} = 0.05 \pm 0.06\text{‰}$, 2SD) 。



Ba同位素研究地幔不均一性及俯冲物质再循环

俯冲沉积物及蚀变洋壳（AOC）的Ba同位素组成：



(Nielsen et al. 2018, Sci. Adv.)

- 全球**远洋沉积物**的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 变化范围为-0.11 ~ 0.10‰，平均值为 $0.02 \pm 0.10\text{‰}$ (2SD, n=140, 数据来源: Bridgestock et al., 2018; Nielsen et al., 2018, 2020);
- 已发表的数据显示, **蚀变洋壳**的Ba同位素具有较大的变化范围 (-0.1~0.4‰)。

Ba同位素研究地幔不均一性及俯冲物质再循环

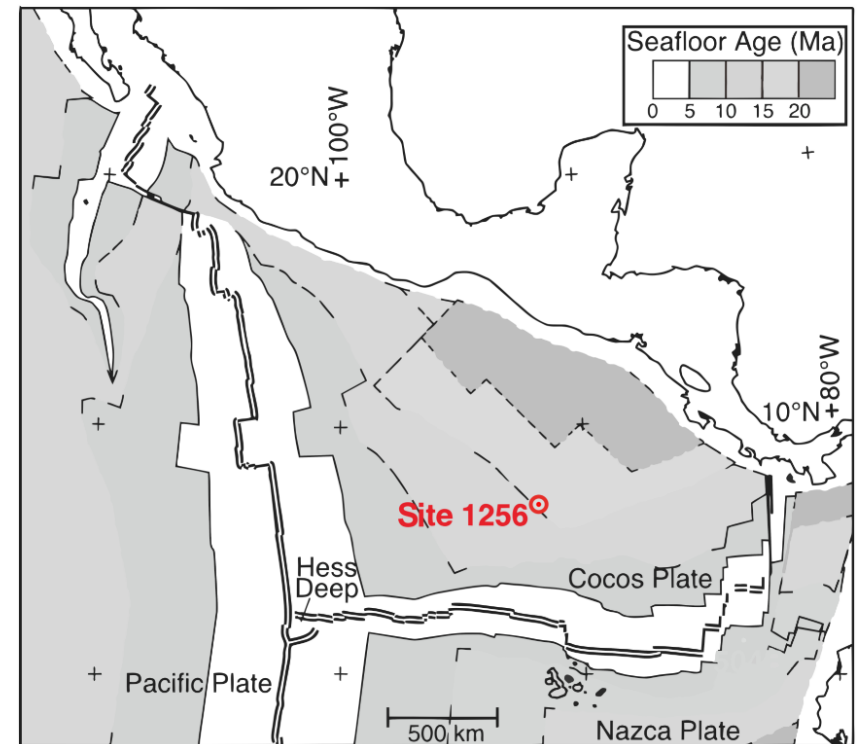
蚀变洋壳（AOC）剖面的Ba同位素研究：

➤ 研究意义：

- 海水和热液蚀变过程对大洋玄武岩Ba同位素的影响；
- 确定蚀变洋壳储库的Ba同位素组成。

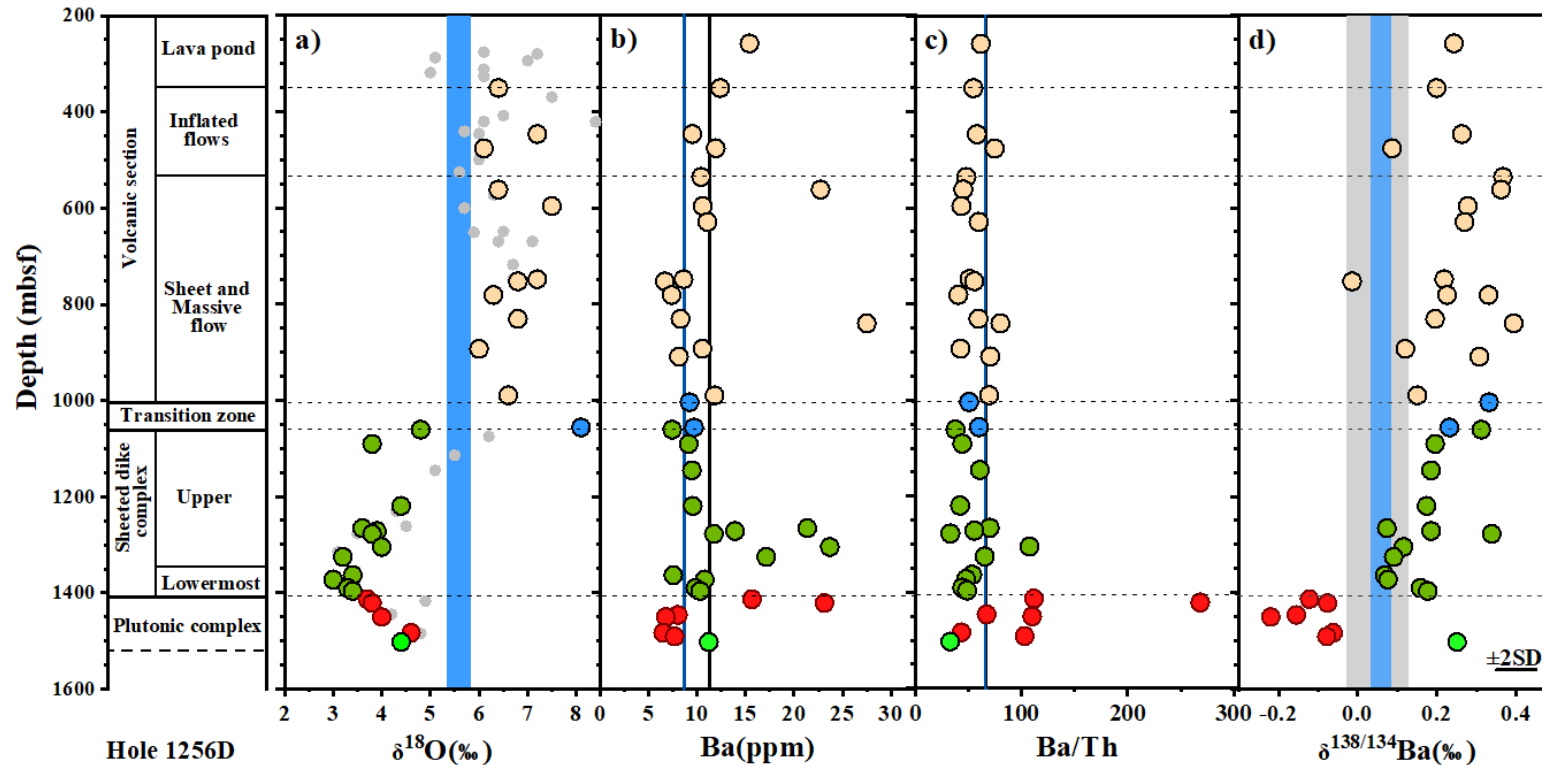
➤ 地质背景：

- 位于东太平洋隆起（EPR）超快速扩张中心的国际大洋钻探计划（IODP）1256钻孔，是一个经历了不同温度和不同蚀变程度的完整洋壳剖面。



Ba同位素研究地幔不均一性及俯冲物质再循环

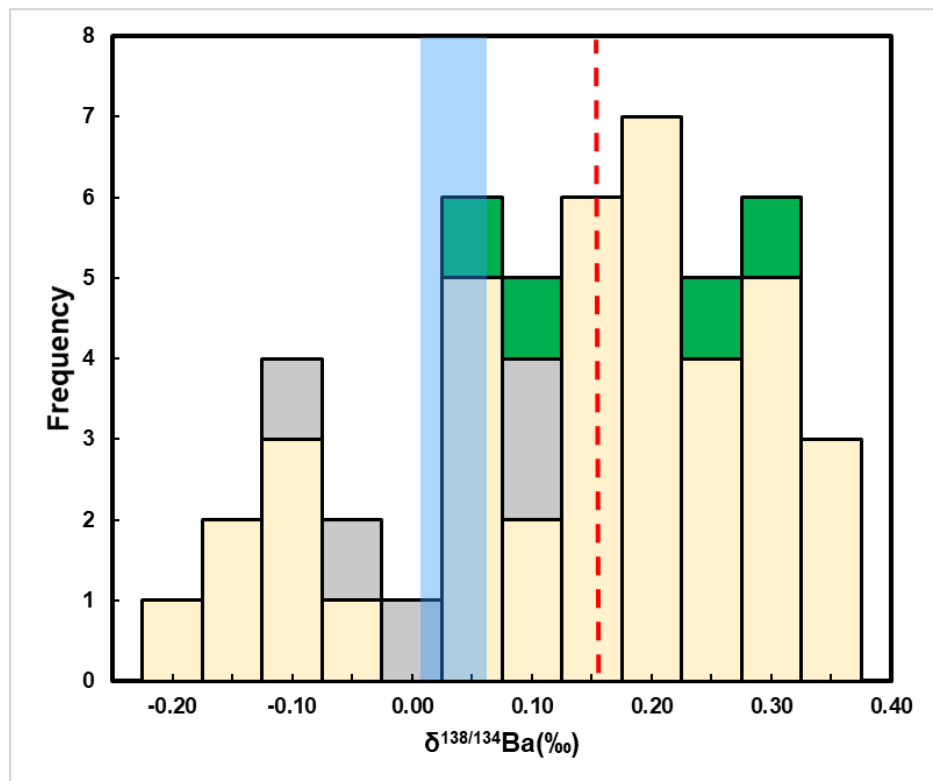
蚀变洋壳 (AOC) 剖面的Ba同位素研究:



- 1256D钻孔剖面Ba同位素具有很大变化范围, $\delta^{138/134}\text{Ba}$: $-0.22 \sim 0.39\%$
- 低温海水蚀变和高温热液蚀变均会明显影响玄武岩的Ba同位素组成

Ba同位素研究地幔不均一性及俯冲物质再循环

蚀变洋壳 (AOC) 剖面的Ba同位素研究:



➤ 蚀变洋壳的平均Ba同位素组成:

- 对1256D钻孔剖面的Ba同位素加权平均:

$$\delta^{138/134}\text{Ba} = 0.17 \pm 0.15\text{‰} \quad (1\sigma, n=39)$$

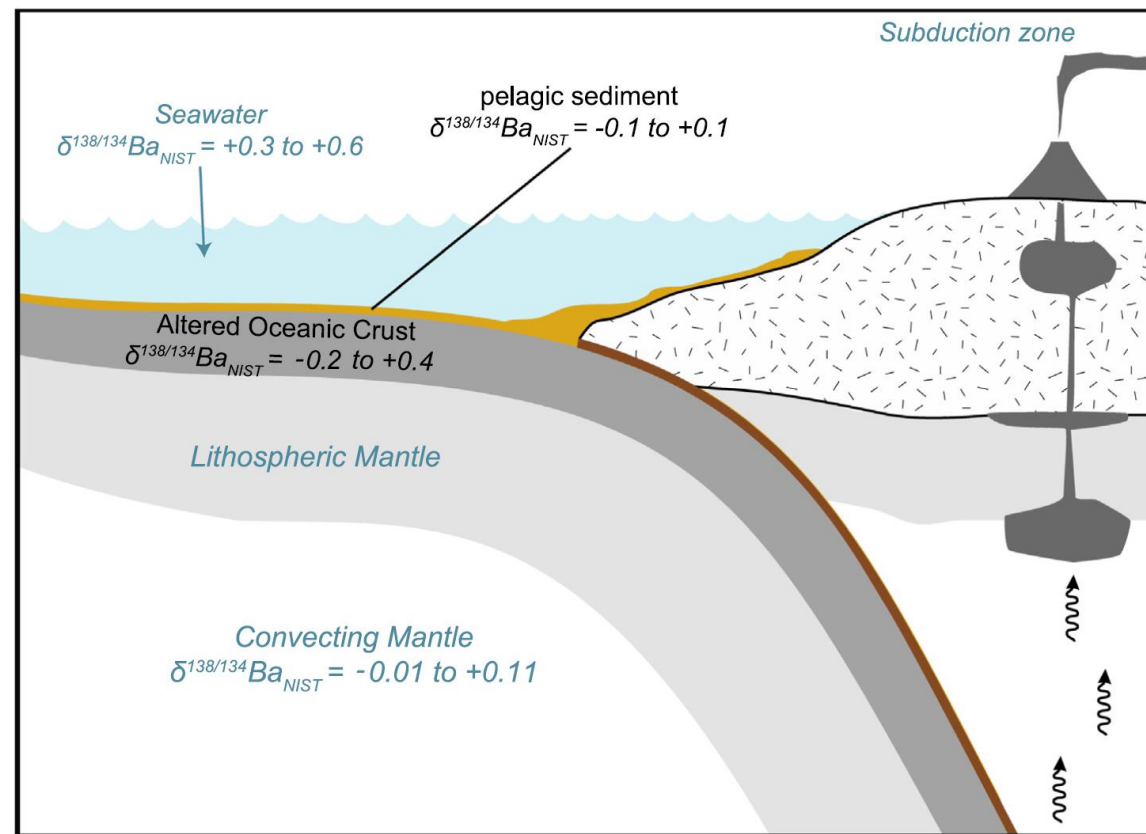
- 将前人504B和442B钻孔一起进行加权平均:

$$\delta^{138/134}\text{Ba} = 0.16 \pm 0.16\text{‰} \quad (1\sigma, n=49)$$

Ba同位素研究地幔不均一性及俯冲物质再循环

Ba同位素示踪俯冲带物质再循环：

- 俯冲沉积物相比地幔钡同位素组成**类似或偏轻**；
- 蚀变洋壳具有较大钡同位素变化，平均值相比**地幔偏重**。



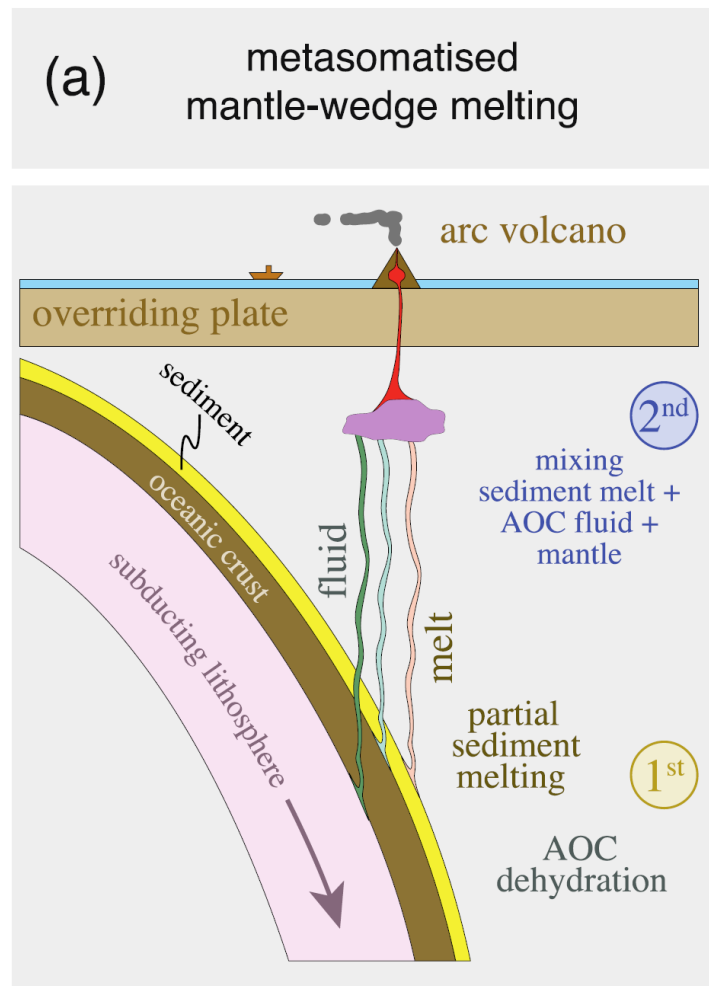
Ba同位素识别**俯冲的洋壳及相关流体**的再循环

Ba同位素研究地幔不均一性及俯冲物质再循环

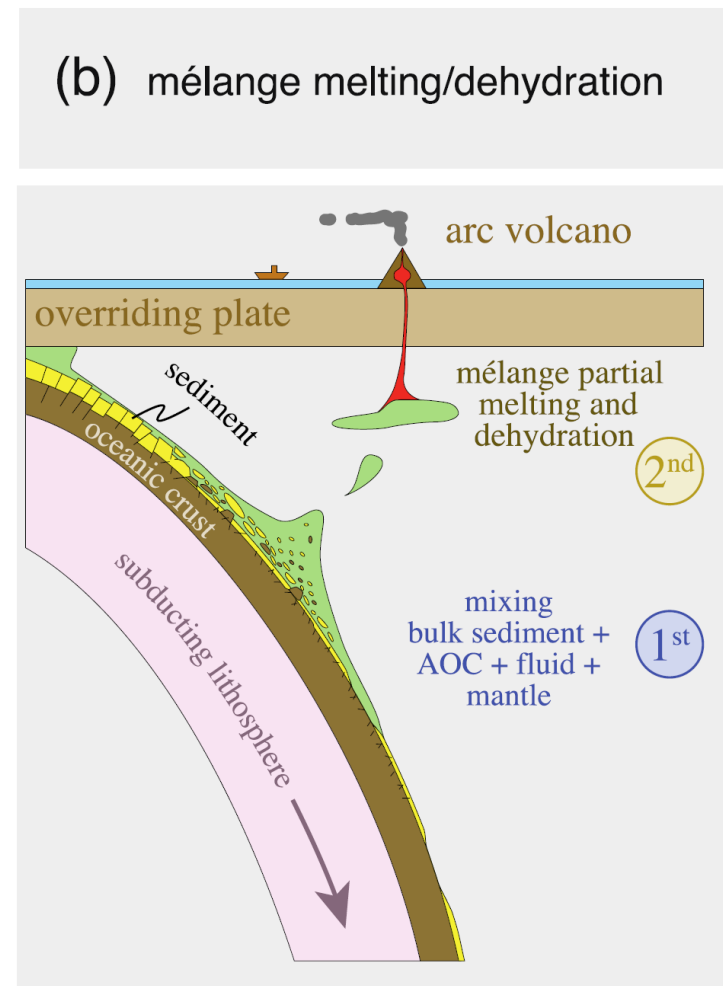
俯冲带物质再循环模式：

- 野外观测（出露的俯冲带变质杂岩体）、地球动力学模拟、实验岩石学。
- 缺乏直接的证据来区分这两个模型：
- 目前的地球物理探测手段的分辨率不够；
- 目前广泛应用于研究岛弧岩浆岩的地球化学指标存在多解性（微量元素、放射成因同位素、铀系不平衡）。

板片熔流体交代地幔楔



混杂岩底辟熔融

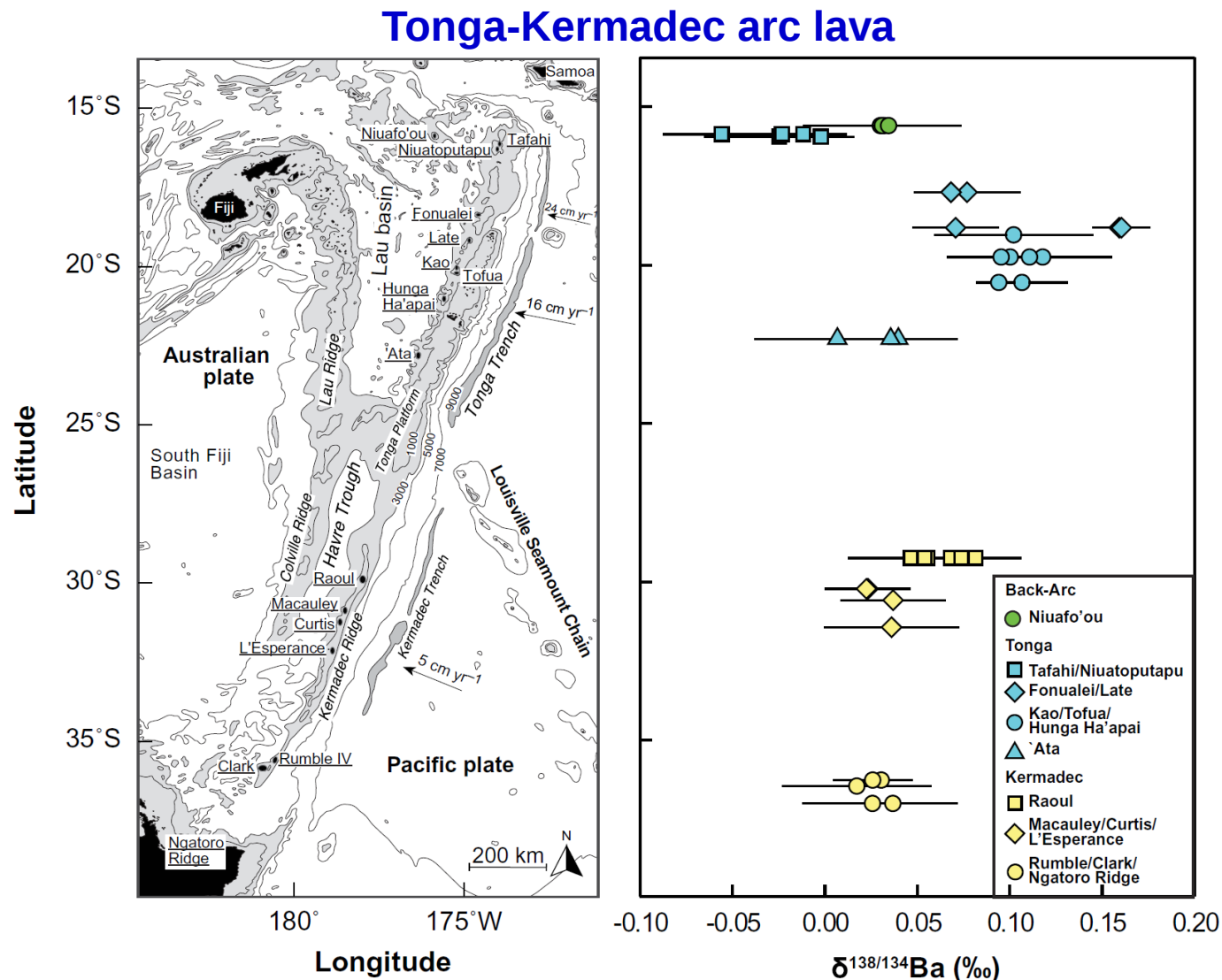


Ba同位素研究地幔不均一性及俯冲物质再循环

岛弧火山岩的Ba同位素研究:

- **Tonga arc:** 俯冲速度较快, 板片温度较低; 俯冲板片沉积物厚度较薄, 沉积物俯冲通量小; Tonga北岛 (Tafahi/Niutoputapu) 受到 Louisville ridge俯冲的影响。
- **Kermadec arc:** 俯冲速度较慢, 板片温度较高; 受新西兰陆源碎屑输入影响, 俯冲板片沉积物厚度较厚, 沉积物俯冲通量大。

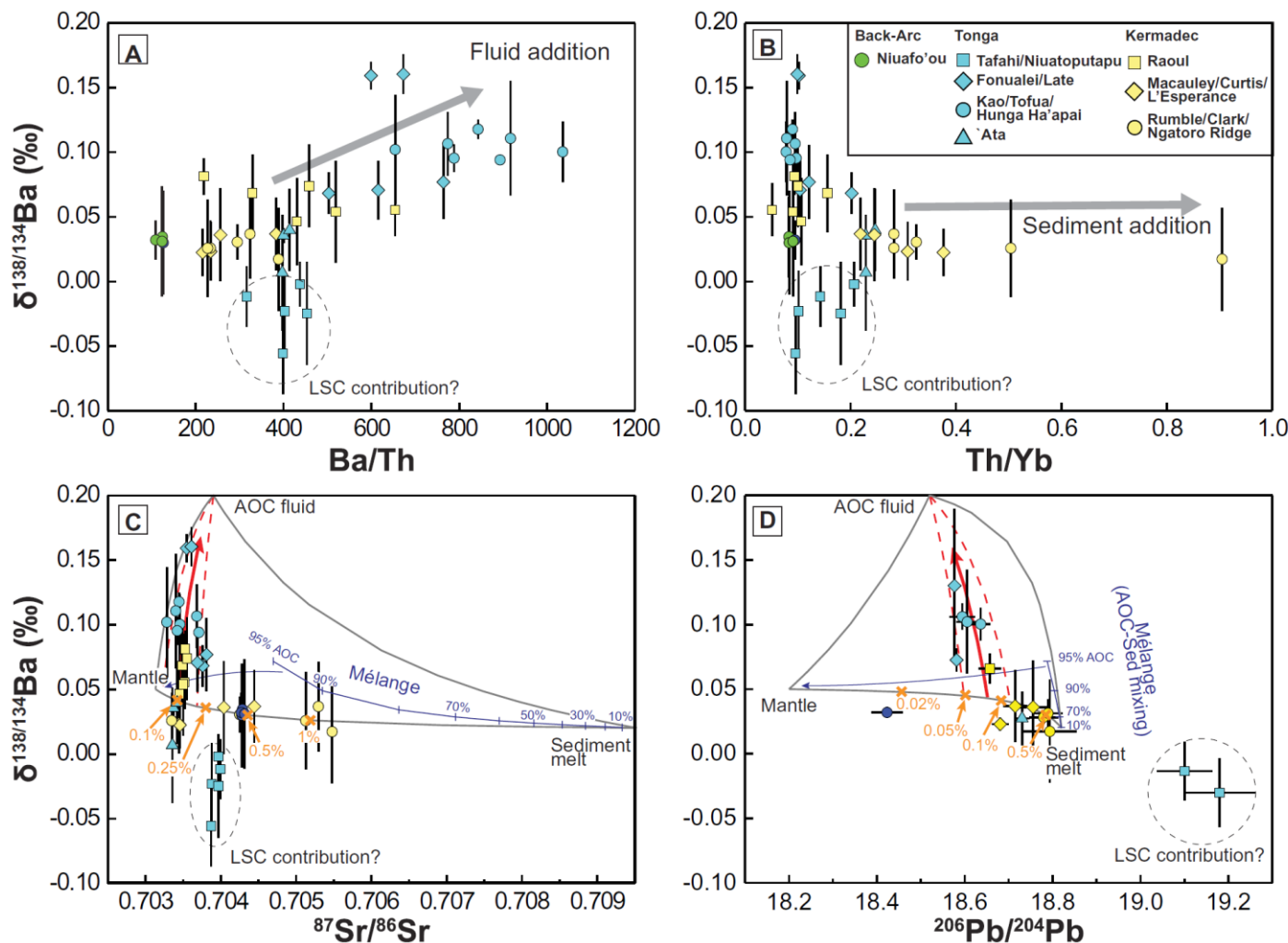
(e.g. Turner et al., 1997)



(Wu et al. 2020, Geology)

Ba同位素研究地幔不均一性及俯冲物质再循环

岛弧火山岩的Ba同位素研究:



- 识别出三个俯冲板片端元组分的加入 (沉积物组分 vs 蚀变洋壳流体 vs LSC组分) ;
- 混合模型显示沉积物熔体加入 (Kermadec arc lava) 和蚀变洋壳流体 (Tonga arc lava) 加入两个趋势;
- 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 (早) 和蚀变洋壳流体 (晚) 是分别加入到俯冲带地幔楔源区的;
- 混杂岩底辟熔融模型无法解释观测到的钡同位素变化及Ba-Sr-Pd同位素协变趋势;
- 为板片熔流体交代地幔楔模型提供了新的地球化学证据。

高温Ba同位素地球化学

- Ba同位素研究地幔不均一性及俯冲物质再循环
- Ba同位素研究陆壳岩浆过程及流体活动

Ba同位素研究陆壳岩浆过程及流体活动

大陆上地壳Ba同位素组成:

➤ 研究意义:

大陆上地壳是重要的地球化学端元

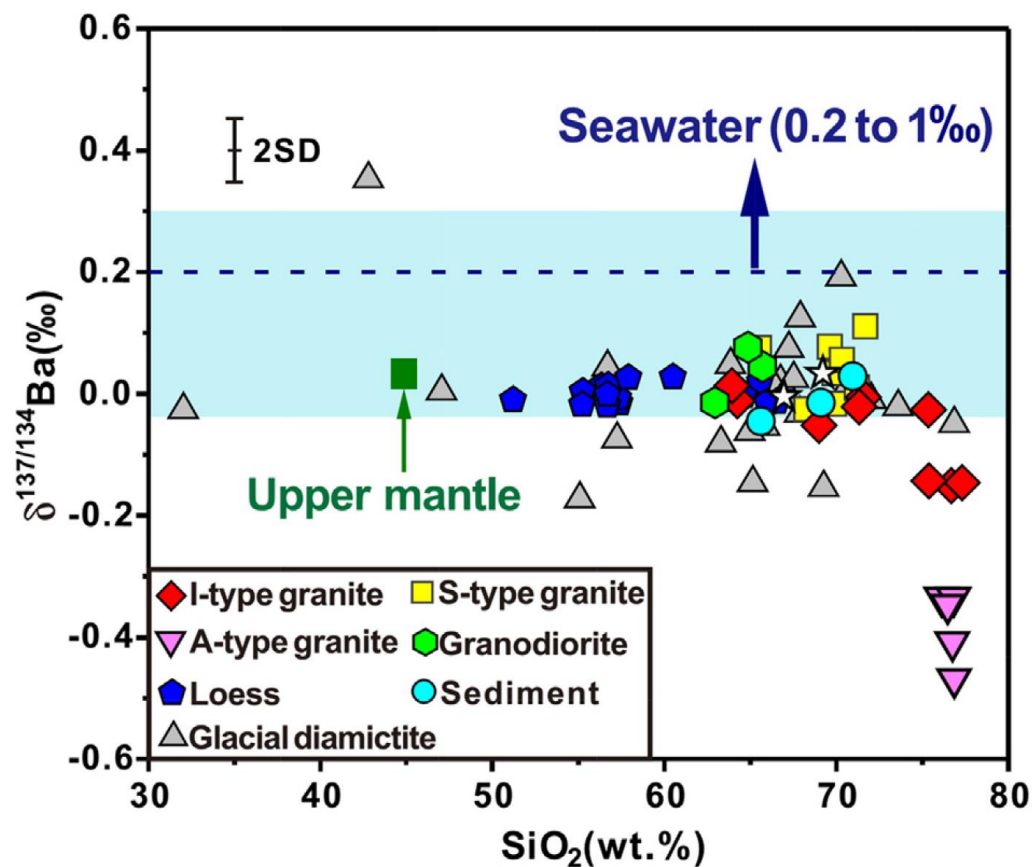
- 1) 研究大陆上地壳Ba同位素组成特征, 是研究全球尺度Ba循环和分异的必要参数
- 2) 可以为壳内过程Ba同位素的分馏行为提供制约

➤ 研究方法:

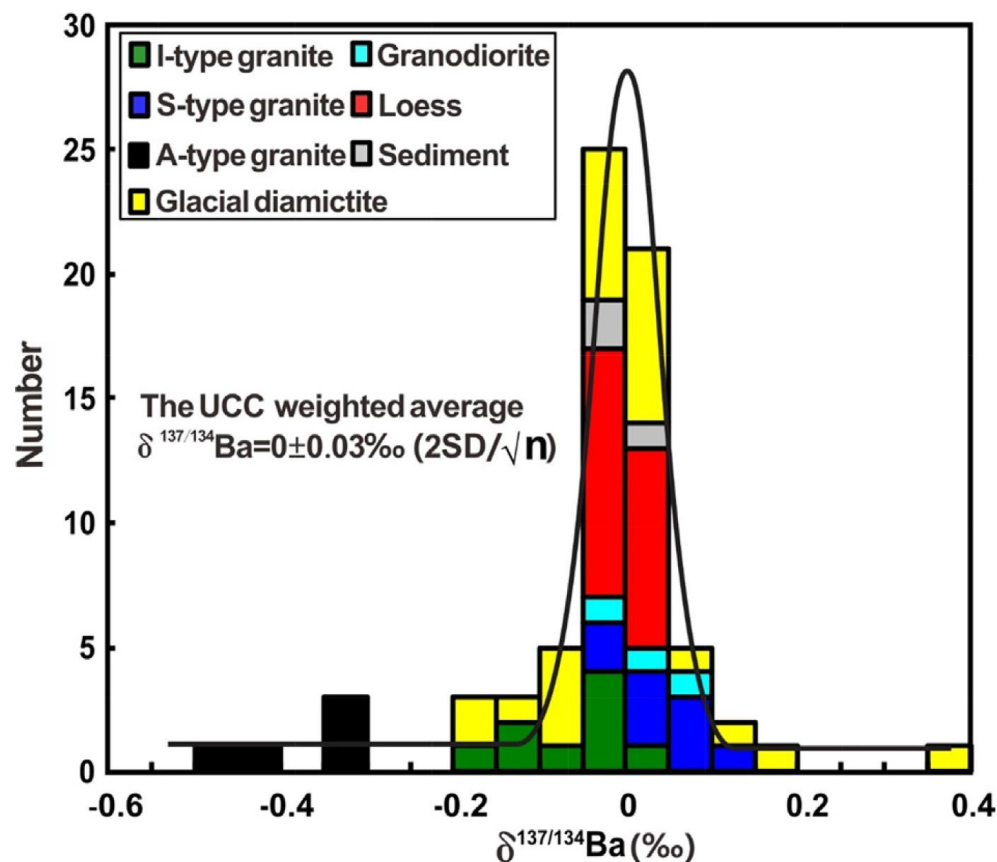
出露样品加权平均计算 (Rudnick and Gao 2003)

Ba同位素研究陆壳岩浆过程及流体活动

大陆上地壳Ba同位素组成:



上地壳Ba同位素组成具有显著不均一性



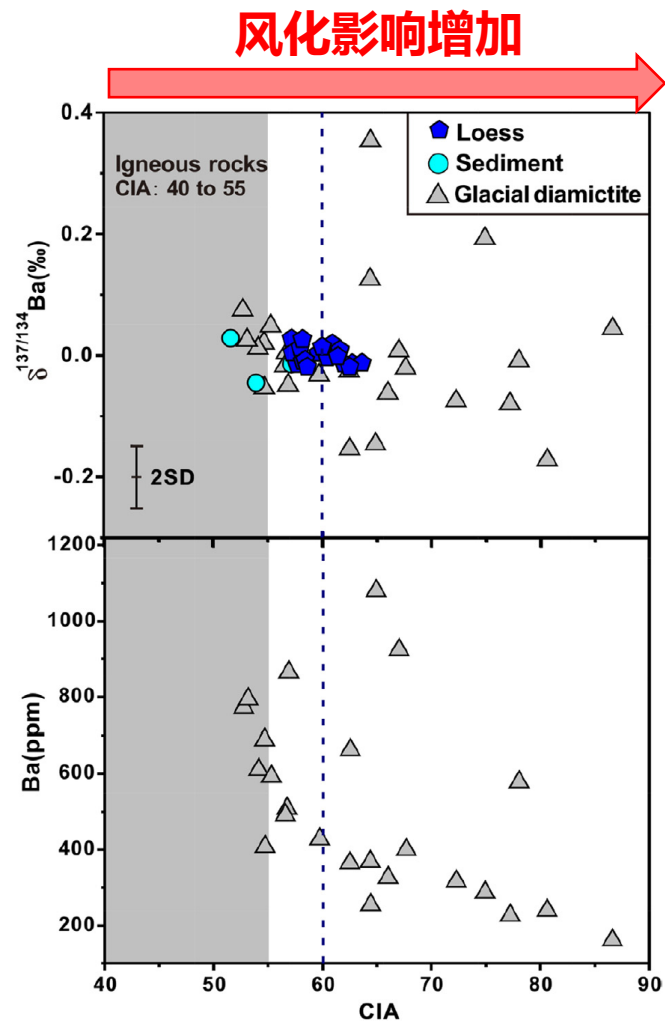
加权平均估计上地壳 $\delta^{137/134}\text{Ba}$ 为

$0.00 \pm 0.03\text{‰}$ ($2\text{SD}/\sqrt{n}$, $n=71$)

(Nan et al. 2018, GCA)

Ba同位素研究陆壳岩浆过程及流体活动

上地壳组成物质Ba同位素不均一性的原因：风化作用

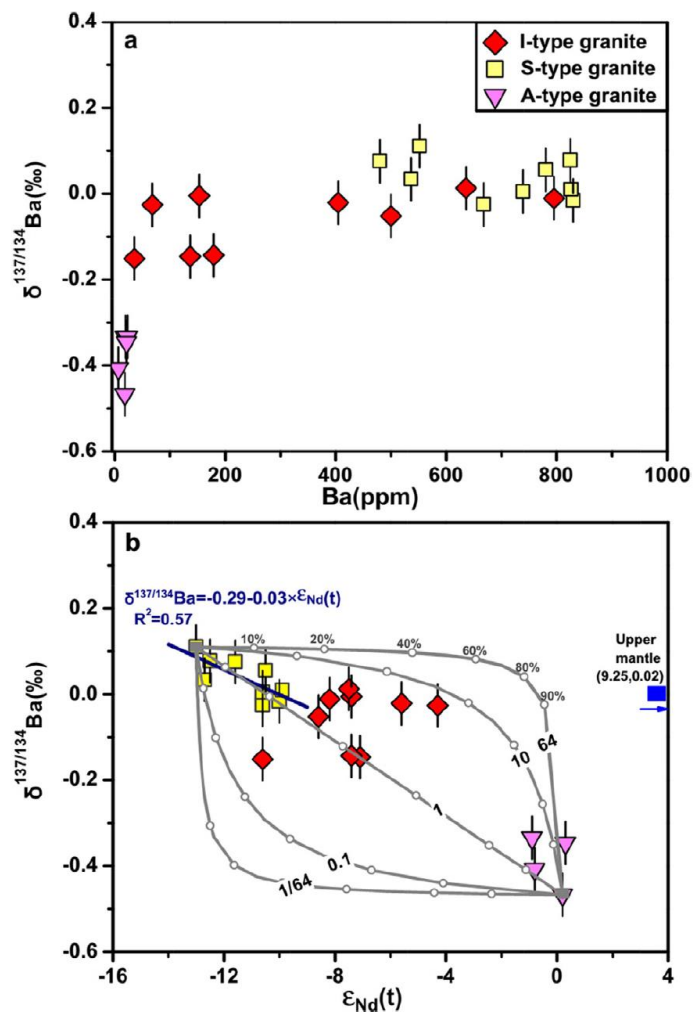


风化作用对沉积物Ba同位素组成有显著影响

$$CIA = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O)] \times 100$$

Ba同位素研究陆壳岩浆过程及流体活动

上地壳组成物质Ba同位素不均一性的原因：花岗岩化作用

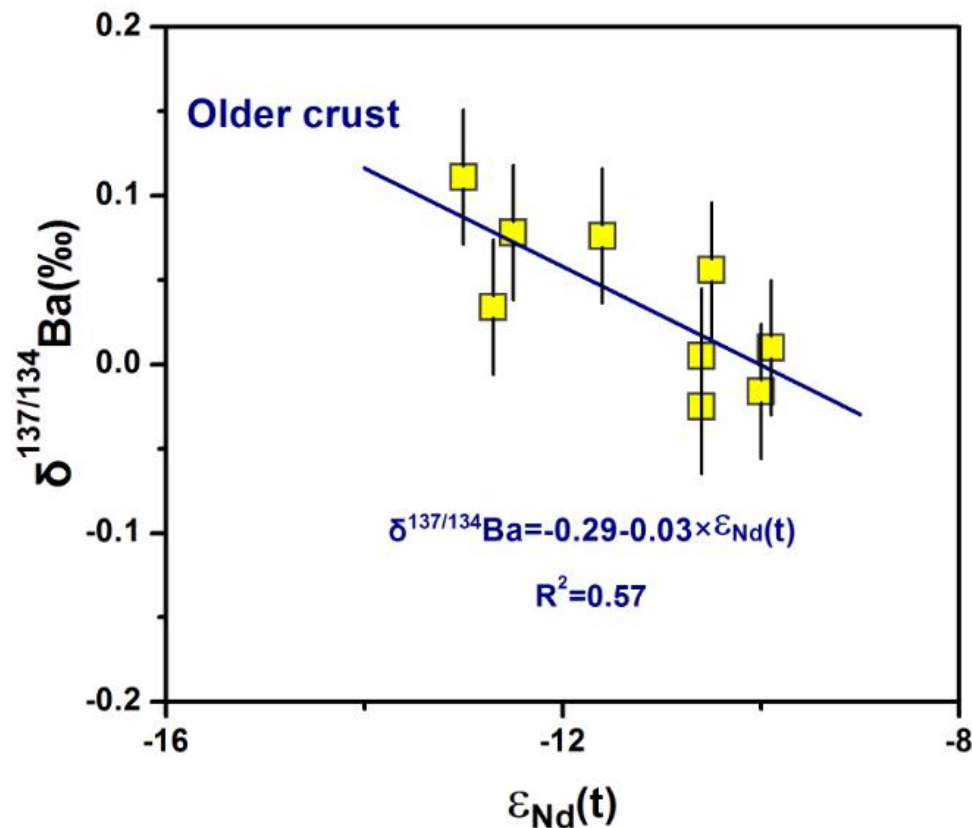


➤ 可能产生Ba同位素分馏的原因：

- 源区的不均一性
- 岩浆演化过程中分离结晶
- 流体作用

Ba同位素研究陆壳岩浆过程及流体活动

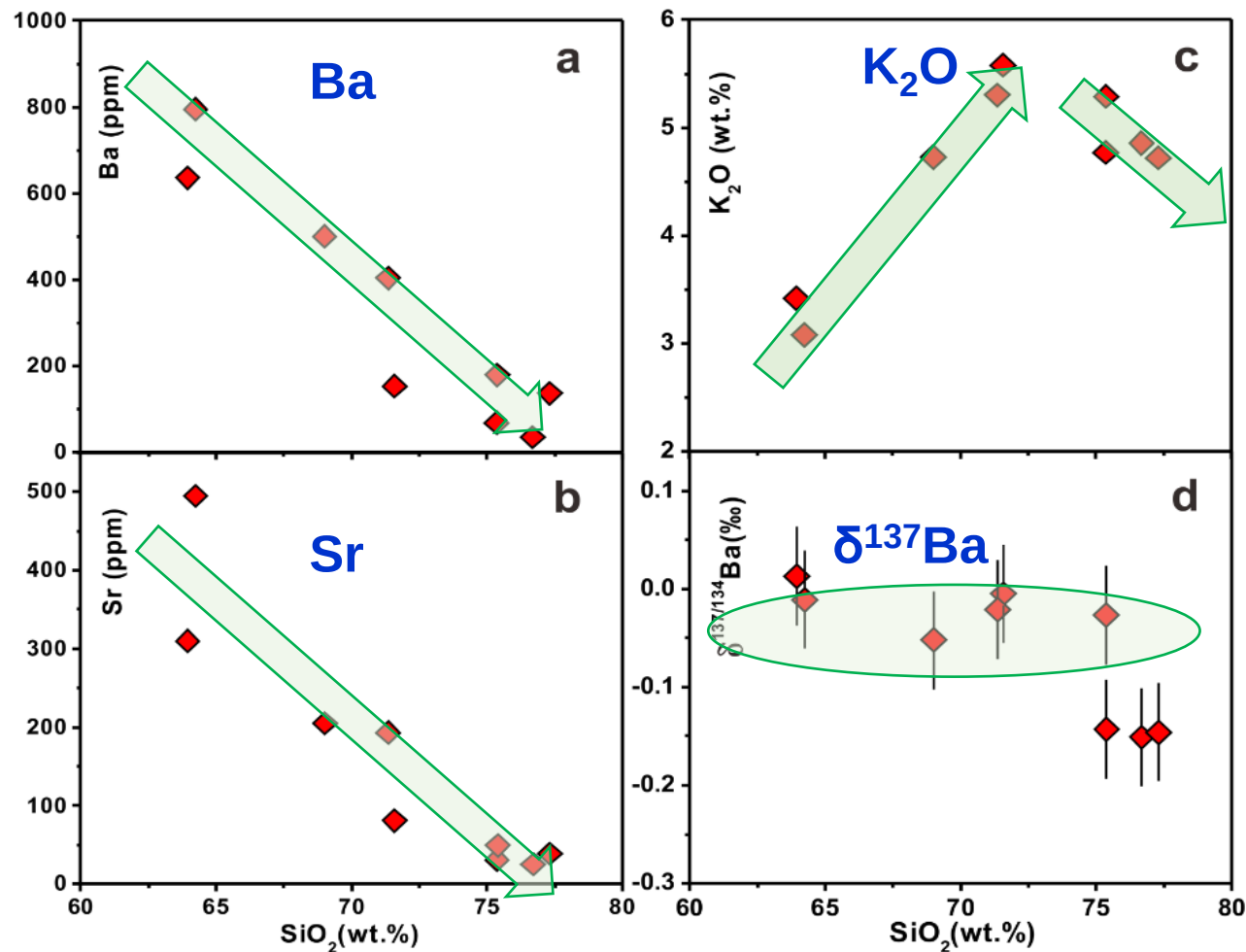
上地壳组成物质Ba同位素不均一性的原因：花岗岩化作用



混合作用造成S型花岗岩Ba同位素变化

Ba同位素研究陆壳岩浆过程及流体活动

上地壳组成物质Ba同位素不均一性的原因：花岗岩化作用



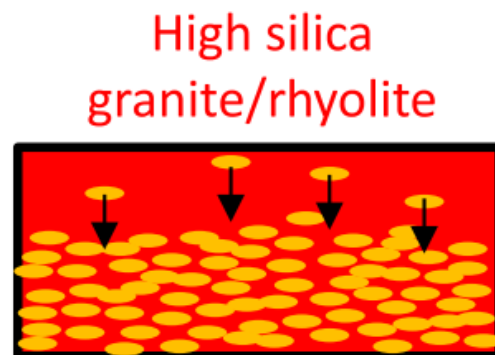
岩浆演化导致I型花岗岩Ba同位素分馏：演化后期富K的矿物(如黑云母和钾长石)的分离结晶

Ba同位素研究陆壳岩浆过程及流体活动

Ba同位素研究花岗质岩浆的晶体-熔体分离过程：

分离结晶作用是导致花岗岩成分多样性的重要机制，晶体-熔体分离是关键

花岗质熔体：高粘度，晶体-熔体分离过程如何实现？



Silicic cumulates
+ trapped HSG
melt

Remaining interstitial melt $\geq 20-30\%$

(Lee and Morton, 2015, EPSL)

“晶粥体”模型

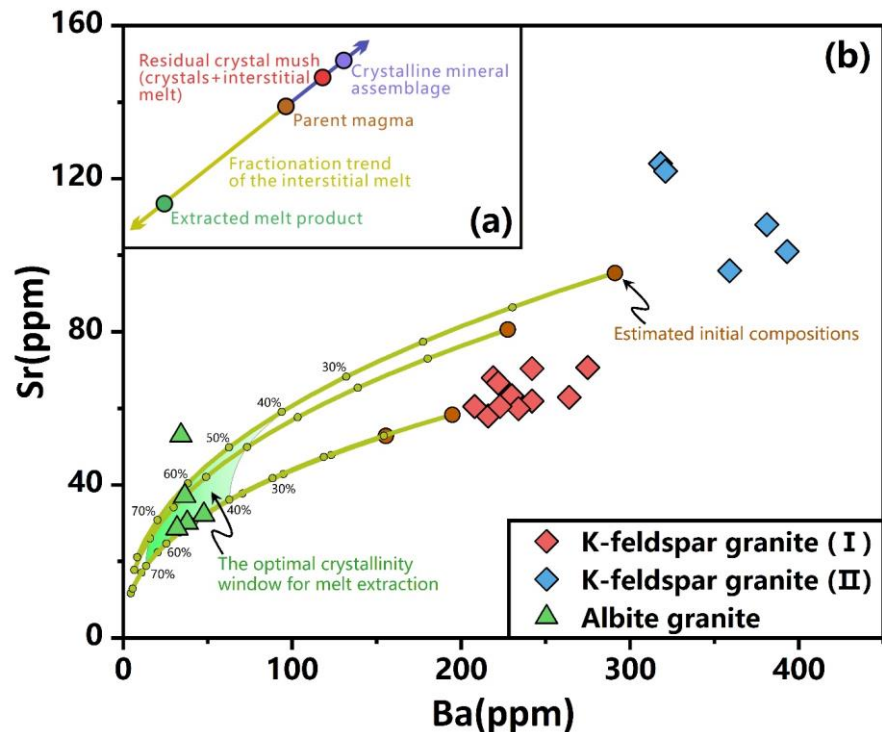
“晶粥混合物”：微量元素指标在
大多数花岗岩体中被掩盖

花岗岩全岩及单矿物的Ba同位素研究应该可以
为晶体-熔体分离过程提供新的地球化学制约

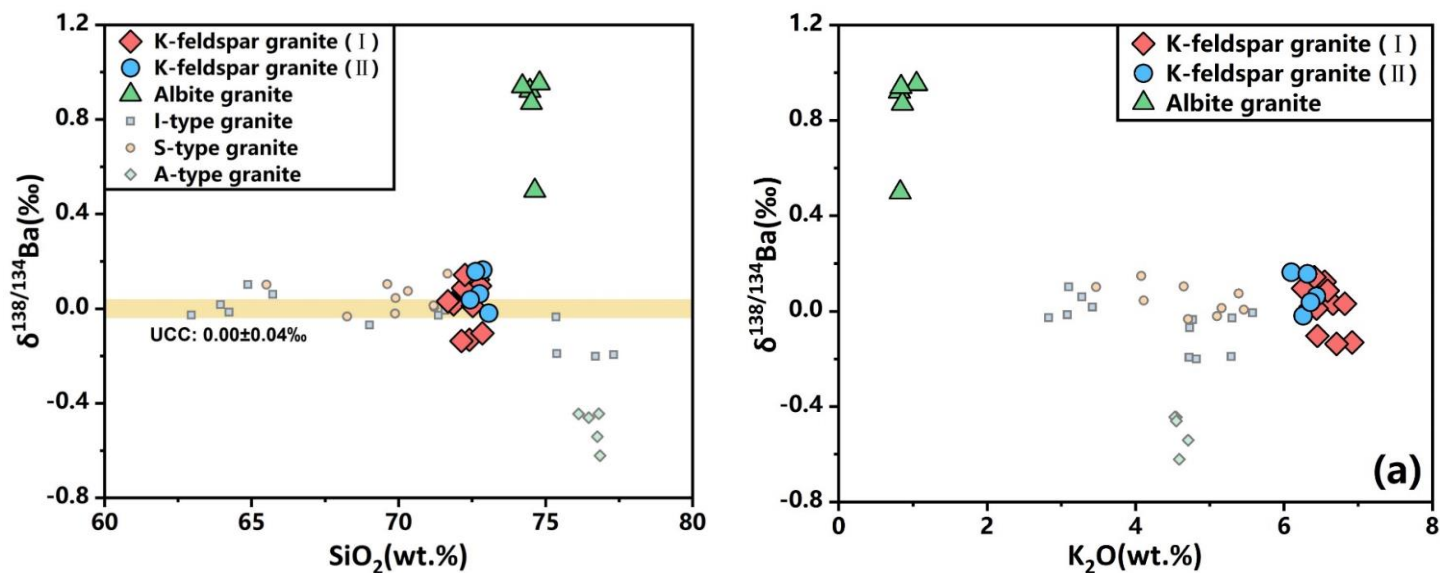
Ba同位素研究陆壳岩浆过程及流体活动

Ba同位素研究花岗质岩浆的晶体-熔体分离过程:

胶北回里淡色花岗岩(Li et al., 2017)



钠长石花岗岩代表钾长石花岗质岩浆
经过**晶体-熔体分离**形成的高Si产物



全岩Ba同位素组成变化指示花岗质岩浆的**晶体-熔体分离**过程

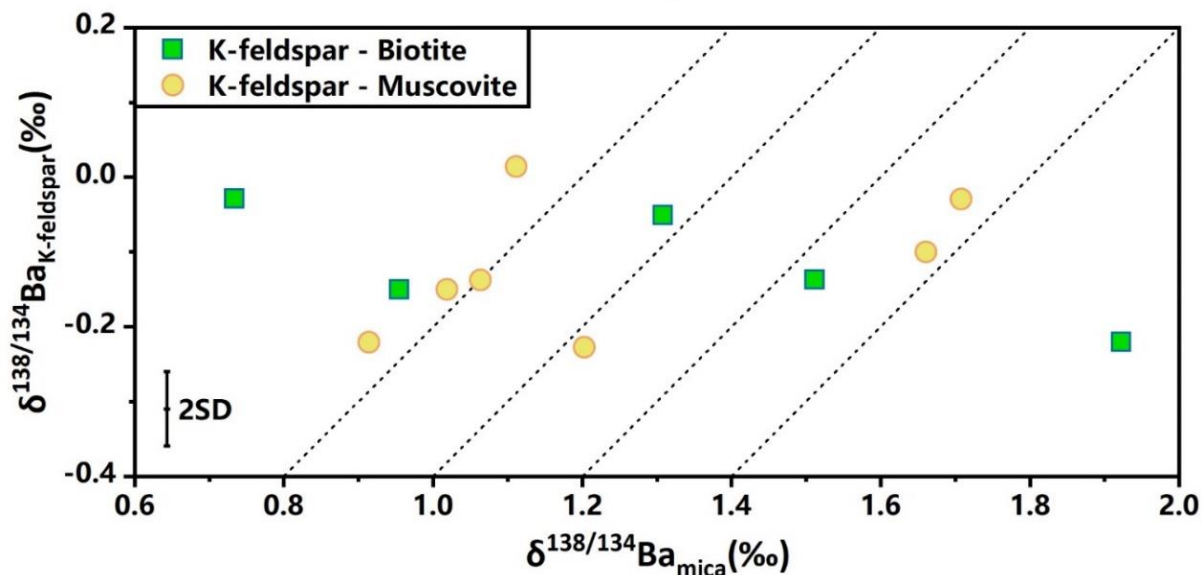
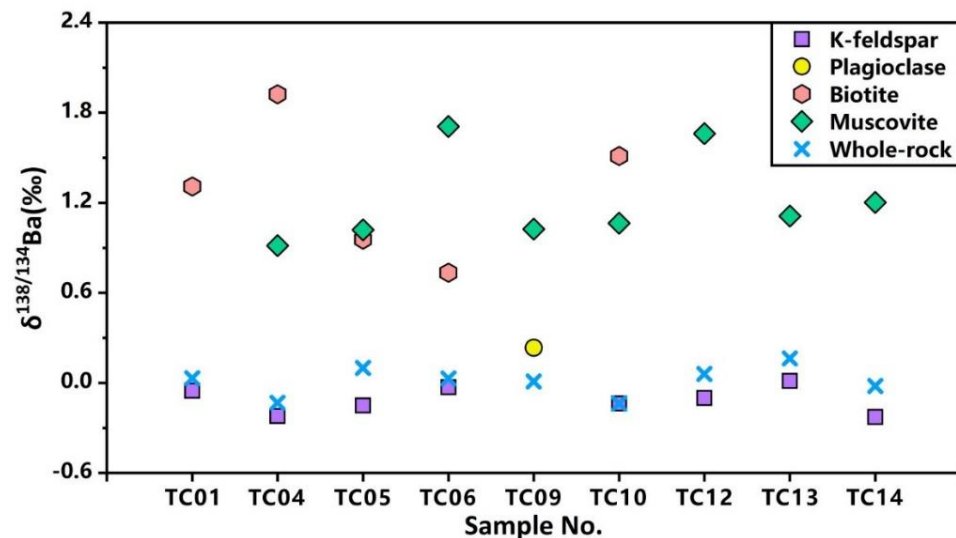
Ba同位素研究陆壳岩浆过程及流体活动

Ba同位素研究花岗质岩浆的晶体-熔体分离过程:

随晶体-熔体分离Ba同位素分馏方向
取决于**控制晶体相Ba含量的矿物种类**

矿物间Ba同位素不平衡

化学扩散无法解释, 矿物的Ba同位素反映了其在**不同阶段结晶时和共存熔体的分馏**



(Deng et al. in revision, GCA)

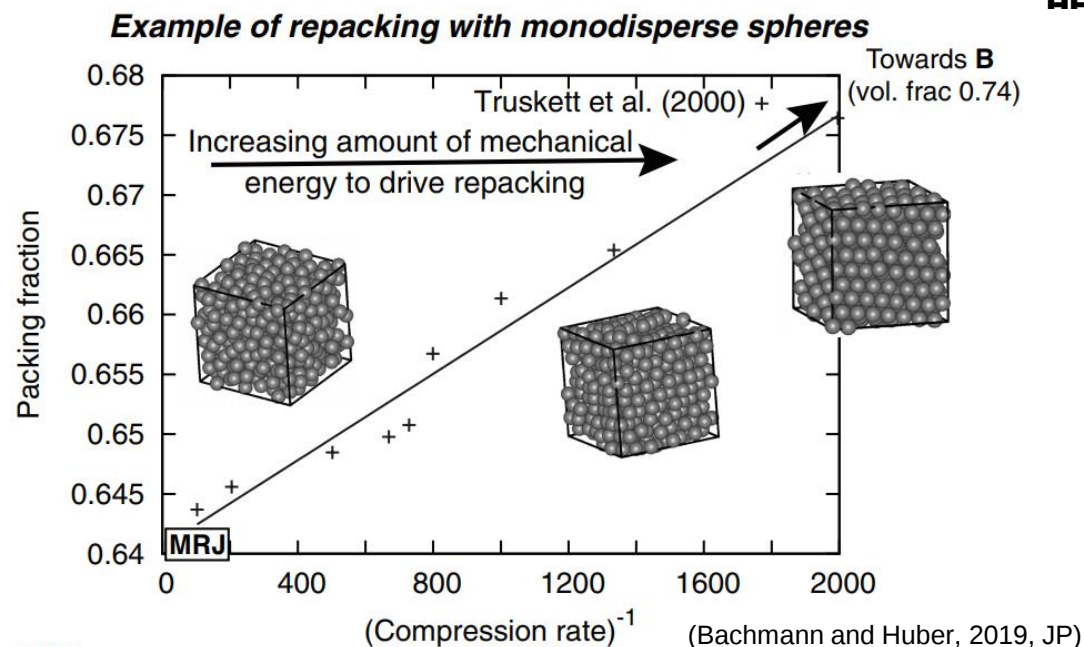
Ba同位素研究陆壳岩浆过程及流体活动

Ba同位素研究花岗质岩浆的晶体-熔体分离过程:

晶体-熔体分离的物理机制: 晶体沉降, 压实作用

晶体重新填充

晶体变形



晶体重新填充为Ba同位素组成不平衡的矿物的聚集提供了物理机制

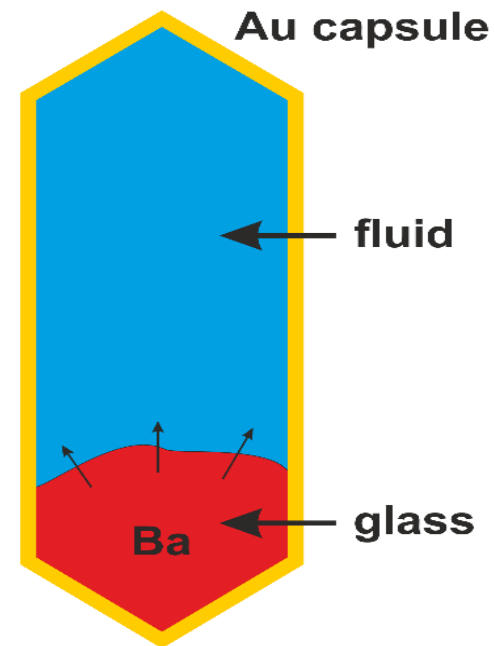
为晶体重新填充提供地球化学证据

(Deng et al. in revision, GCA)

Ba同位素研究陆壳岩浆过程及流体活动

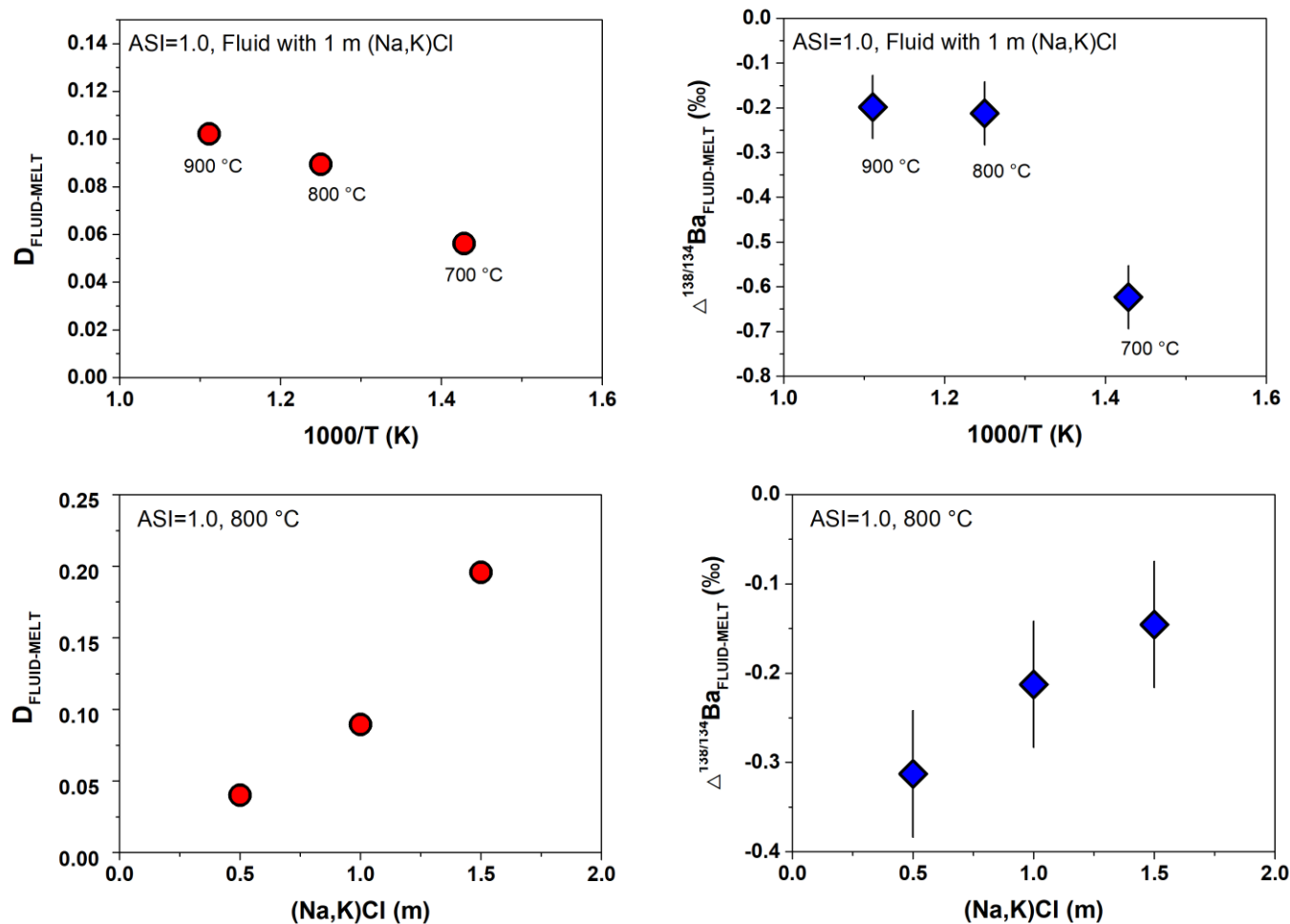
实验研究流体和硅酸盐熔体的Ba同位素分馏-对研究壳内流体活动的启示:

- 壳内岩浆活动普遍伴随着**流体出溶**:
 - 引起火山喷发
 - 伟晶岩的形成
 - 热液矿床的形成
- 实验研究流体和硅酸盐熔体Ba的分配及同位素分馏:
 - 实验条件: 700-900°C, 200 Mpa;
 - 不同成分的初始溶流体。



Ba同位素研究陆壳岩浆过程及流体活动

实验研究流体和硅酸盐熔体的Ba同位素分馏-对研究壳内流体活动的启示:



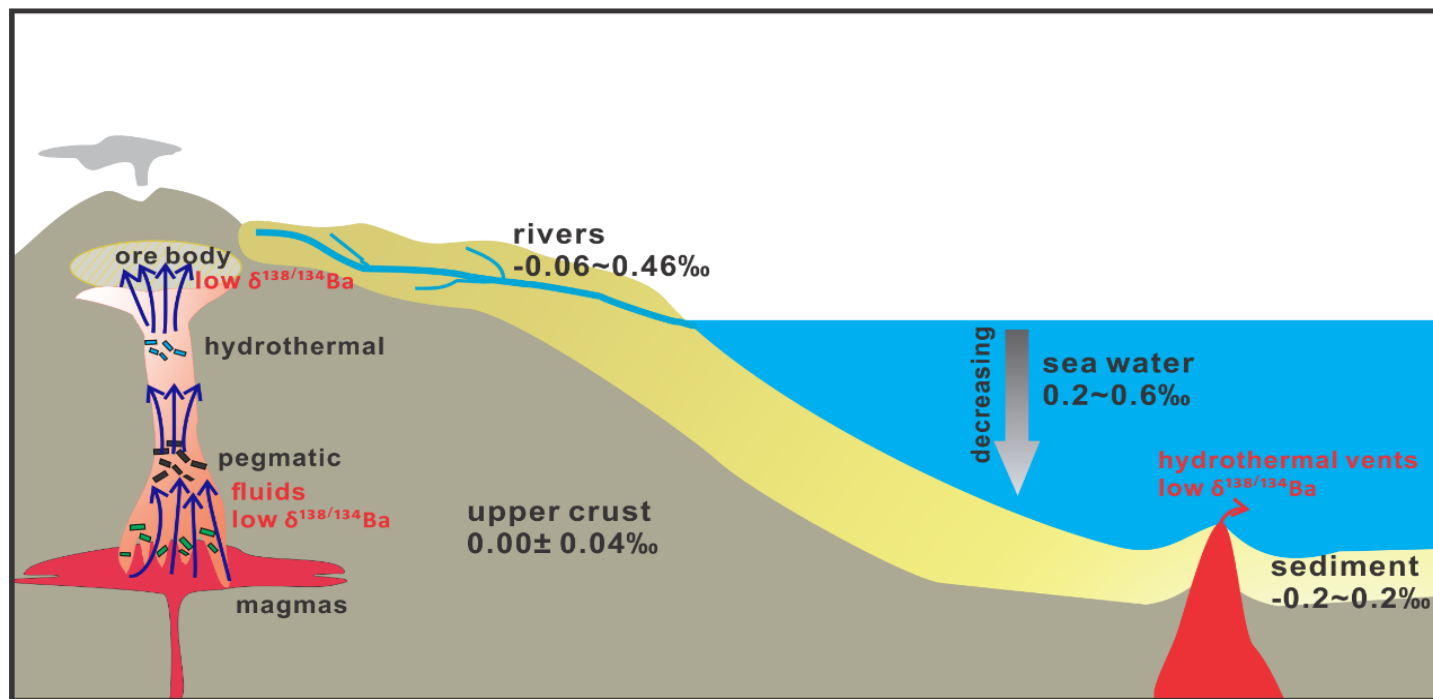
- 岩浆流体出溶过程Ba相对富集在硅酸盐熔体中;
- 流体相对于硅酸盐熔体富集**轻的Ba同位素**;
- 流体-硅酸盐熔体间的Ba同位素分馏和平衡温度、溶流体成分密切相关。

$$D_{\text{FLUID-MELT}} = C_{\text{FLUID}}/C_{\text{MELT}}, \quad \Delta^{138/134}\text{Ba}_{\text{FLUID-MELT}} = \delta^{138/134}\text{Ba}_{\text{FLUID}} - \delta^{138/134}\text{Ba}_{\text{MELT}}$$

(Guo et al. under review)

Ba同位素研究陆壳岩浆过程及流体活动

实验研究流体和硅酸盐熔体的Ba同位素分馏-对研究壳内流体活动的启示:



为利用Ba同位素示踪高分异花岗岩及伟晶岩的形成、热液矿床的流体活动、及评估洋底热液流体对海洋Ba同位素收支的影响提供了实验制约。

提纲

- Ba的元素地球化学性质
- Ba稳定同位素的分析方法
- 高温Ba同位素地球化学
- 低温Ba同位素地球化学

低温Ba同位素地球化学

➤ 表生地球化学循环过程的Ba同位素分馏

- 硅酸盐风化过程Ba同位素分馏
- 河水的Ba同位素组成及控制因素
- 大洋Ba循环及Ba同位素分馏

➤ 沉积物的Ba同位素记录及古海洋应用

- 大洋沉积物的Ba同位素记录
- 碳酸盐的Ba同位素研究
- 重晶石的Ba同位素研究

低温Ba同位素地球化学

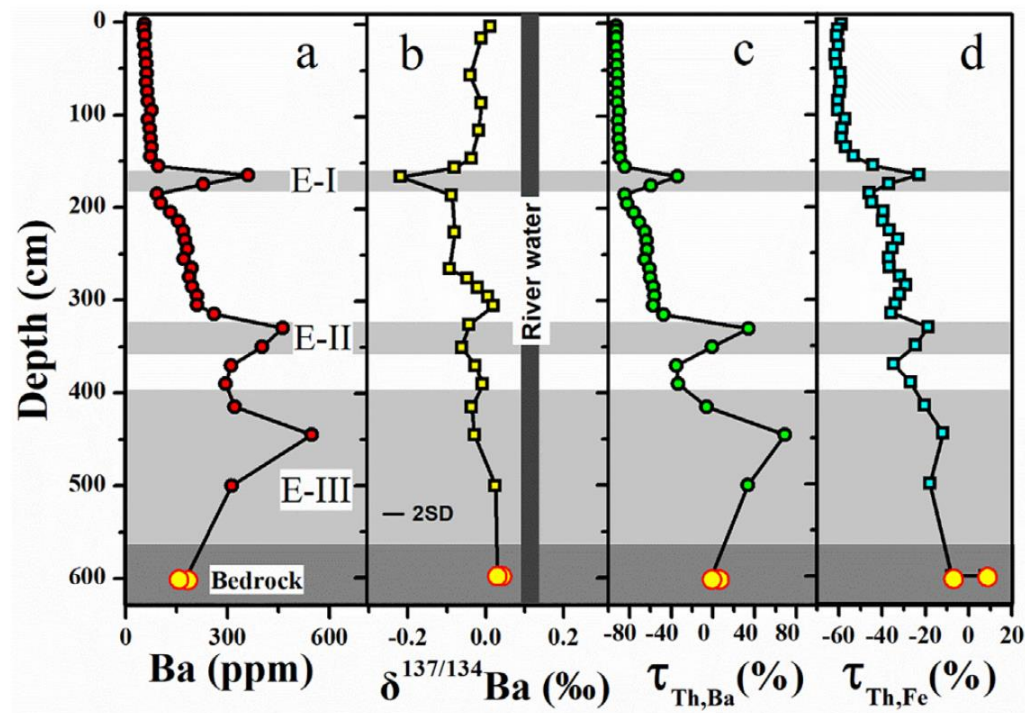
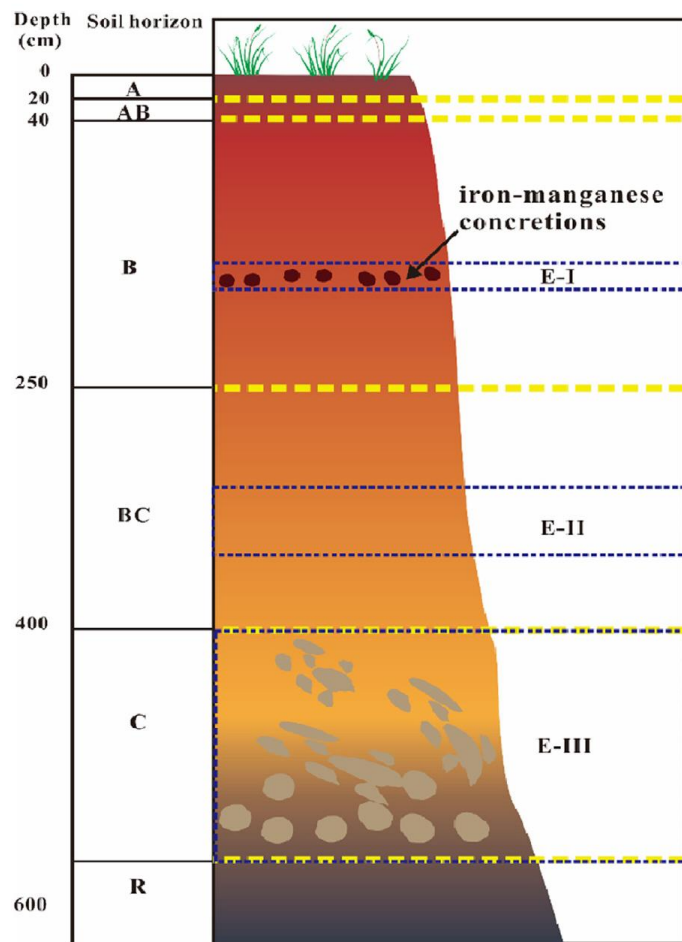
➤ 表生地球化学循环过程的Ba同位素分馏

- 硅酸盐风化过程Ba同位素分馏
- 河水的Ba同位素组成及控制因素
- 海洋Ba循环及Ba同位素分馏

➤ 沉积物的Ba同位素记录及古海洋应用

- 大洋沉积物的Ba同位素记录
- 碳酸盐的Ba同位素研究
- 重晶石的Ba同位素研究

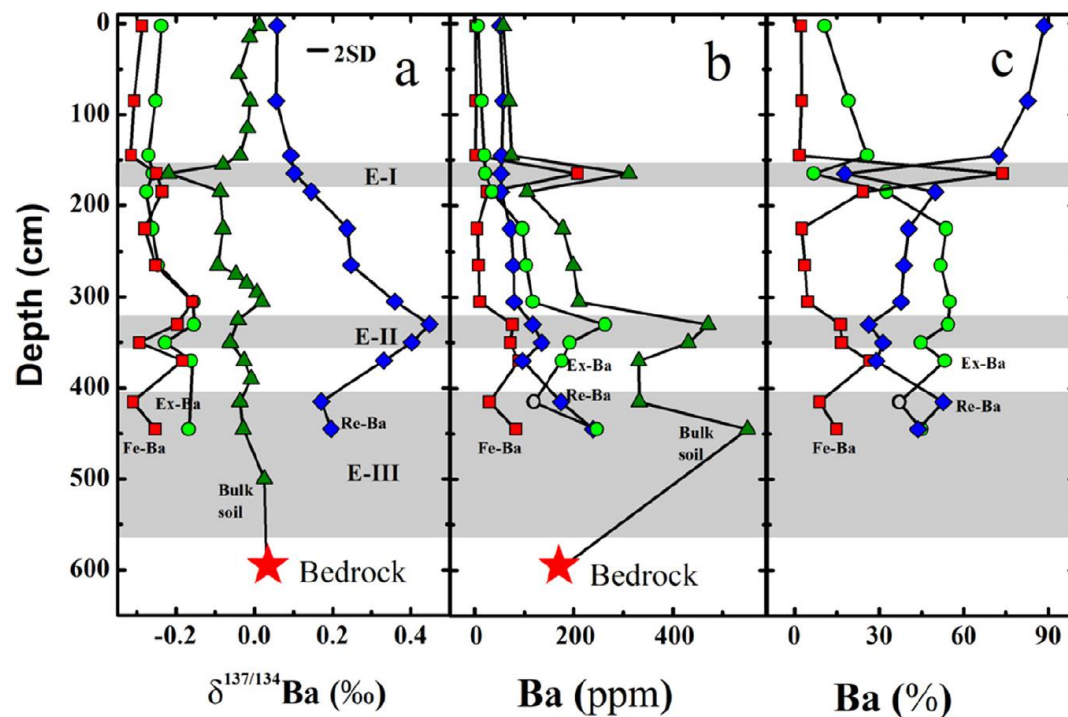
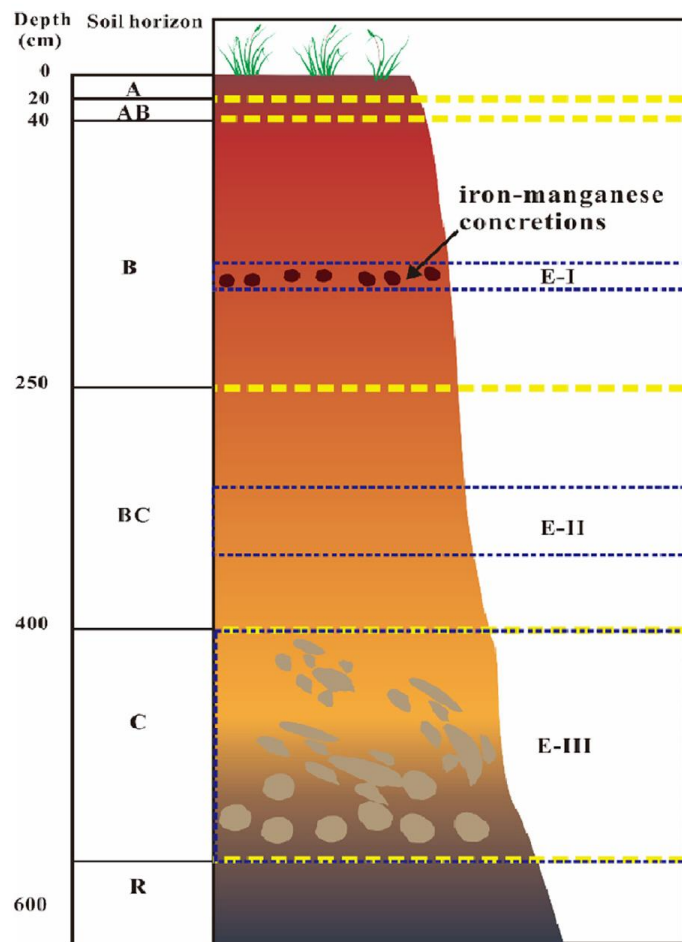
硅酸盐风化过程Ba同位素分馏



玄武岩风化剖面Ba同位素测量结果显示:

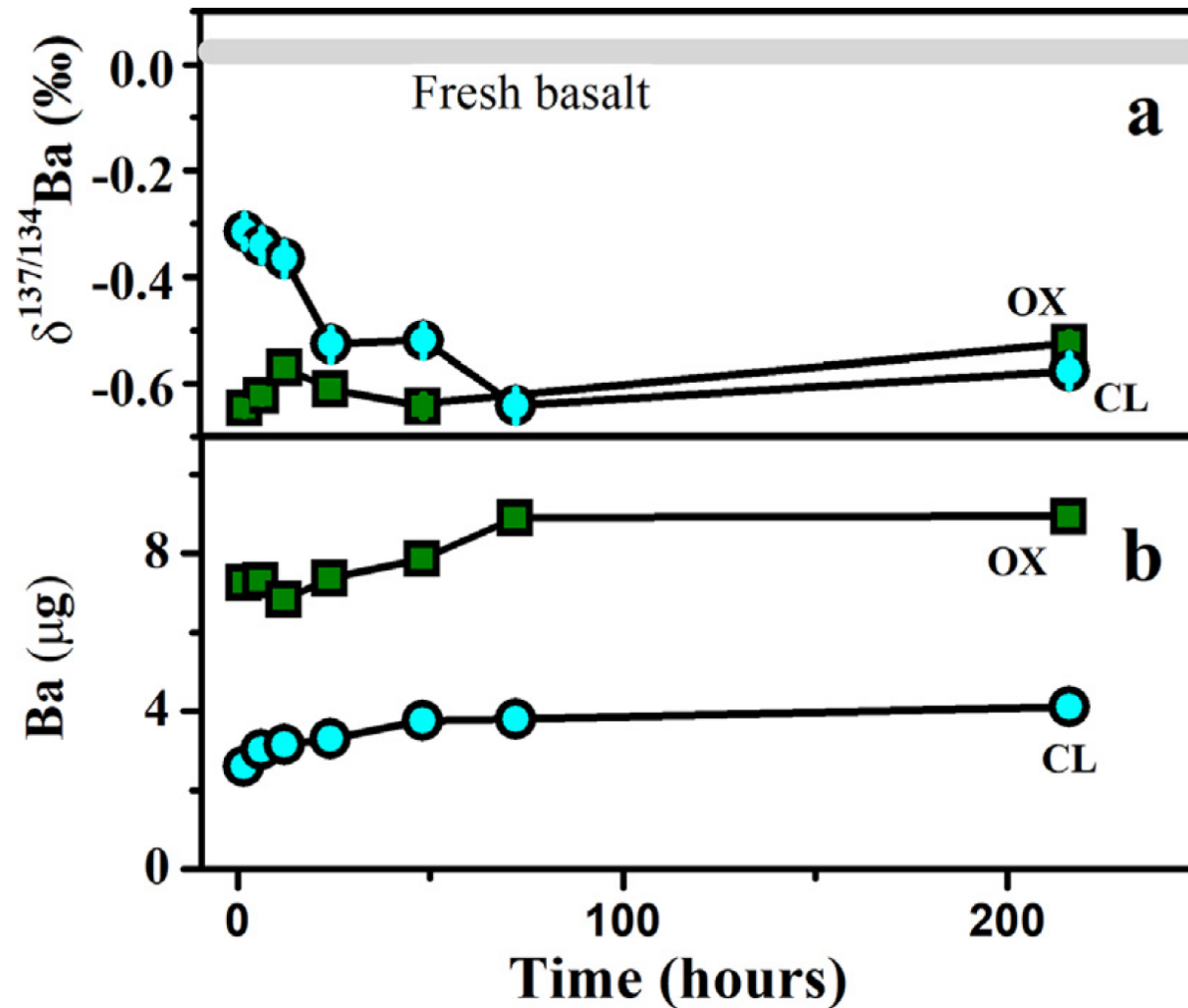
- 风化残留富集轻Ba同位素，重的Ba同位素被淋滤丢失（进入水圈）；
- 局部富集层更加富集轻Ba同位素，推测和Fe(-Mn)氧化物的沉淀有关。

硅酸盐风化过程Ba同位素分馏



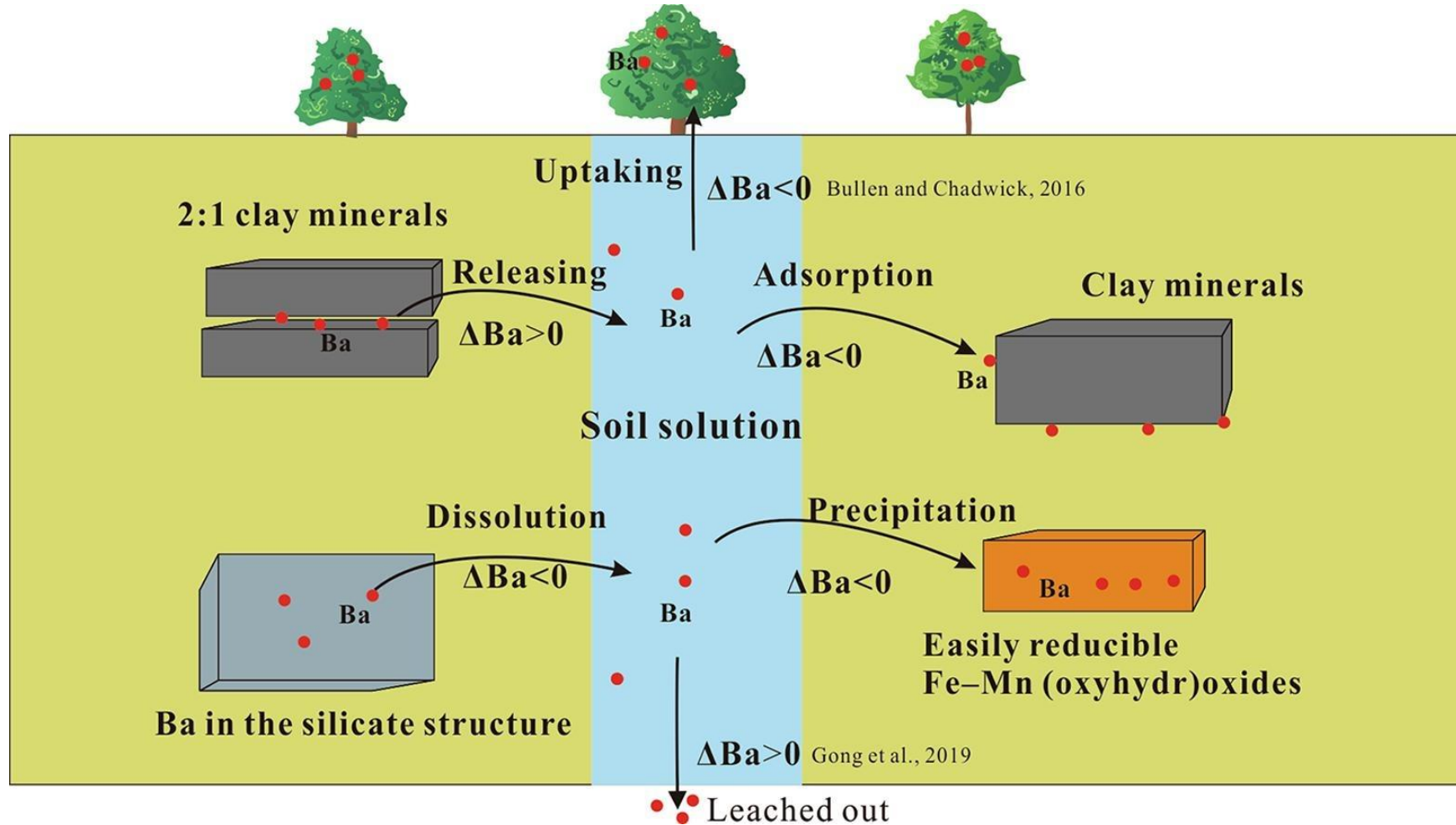
分步淋滤： 风化剖面的Ba同位素变化受到于原生矿物溶解、次生粘土矿物吸附-解吸附作用、和铁锰氧化物吸附作用的共同控制。

硅酸盐风化过程Ba同位素分馏



玄武岩的**草酸 (OX)**
和**盐酸羟胺 (CL)** 溶解
实验显示, 轻的Ba同位
素更易被淋洗出来

硅酸盐风化过程Ba同位素分馏



河水的Ba同位素组成及控制因素

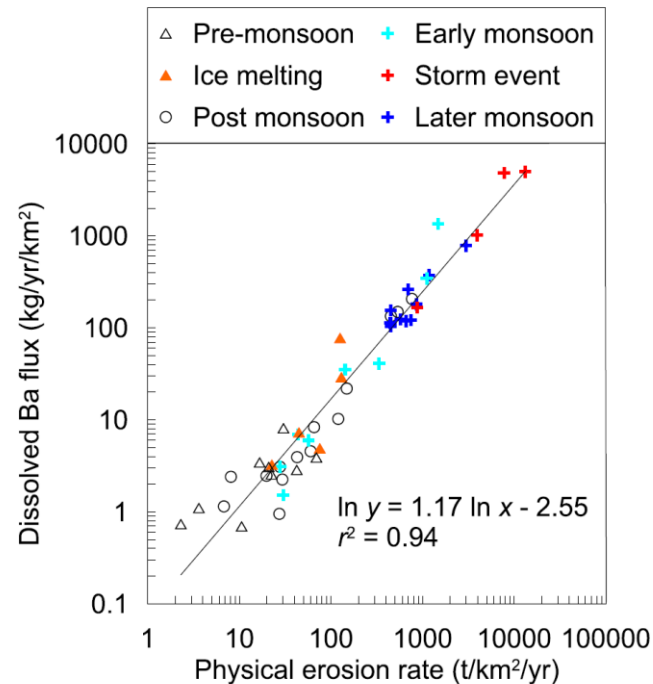
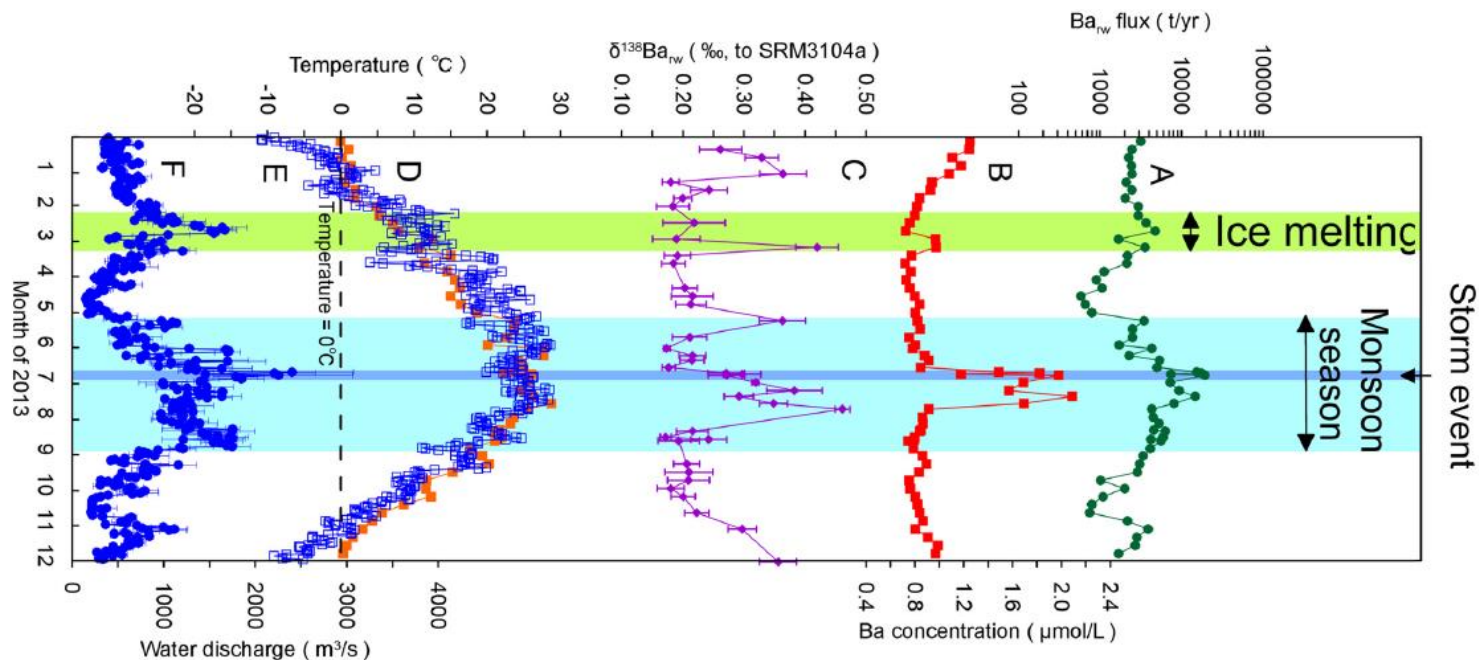
Dissolved barium (DBa) concentration and their stable barium isotopic composition ($\delta^{138/134}\text{Ba}_{\text{DBa}}$) data collected in various global rivers.

River	Location (°N, °E)	Sampling times	DBa (nmol kg ⁻¹)	$\delta^{138/134}\text{Ba}_{\text{DBa}}$ (‰)	2SD ^a (‰)	n ^b
Changjiang	31.8, 121.1	14 March 2015	419.6	0.19	0.01	3
			duplicate	0.19	0.06	4
Amazon	0.0, -51.0	13 November 2013	140.1	0.14	0.02	4
Yukon	65.9, -149.7	27 August 2009	1433.5	0.16	0.04	4
Pearl	23.0, 113.5	01 August 2012	204.5	0.19	0.08	4
			duplicate	0.15	0.04	3
Sepik	-4.2, 143.8	08 June 2013	46.7	0.24	0.04	4
Danube	48.4, 10.0	31 August 2009	242.1	0.13	0.06	3
Lena	72.4, 126.7	20 August 2011	87.6	0.32	0.04	4
Colorado	N.A. ^c	06 November 2009	1025.1	0.30	0.03	4

河水 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 变化范围为**0.1 ~ 0.3‰**，相比上地壳平均组成（~0 ‰）偏重

和风化剖面观测显示重Ba同位素淋滤进入水圈一致

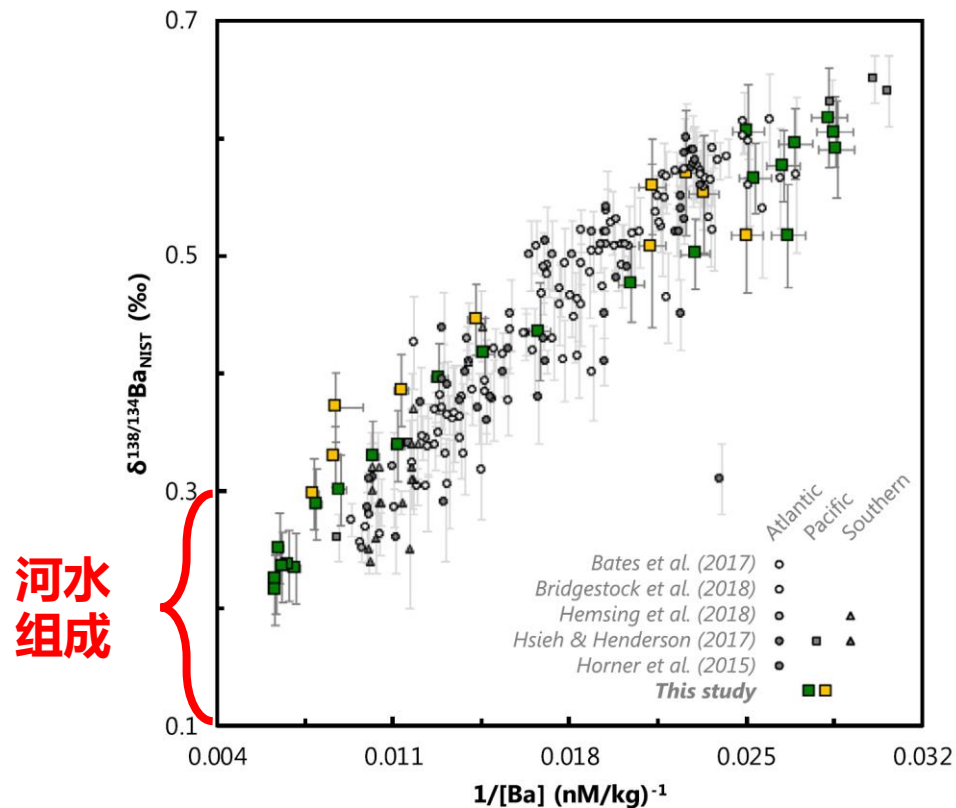
河水的Ba同位素组成及控制因素



河水Ba同位素组成随季节的变化

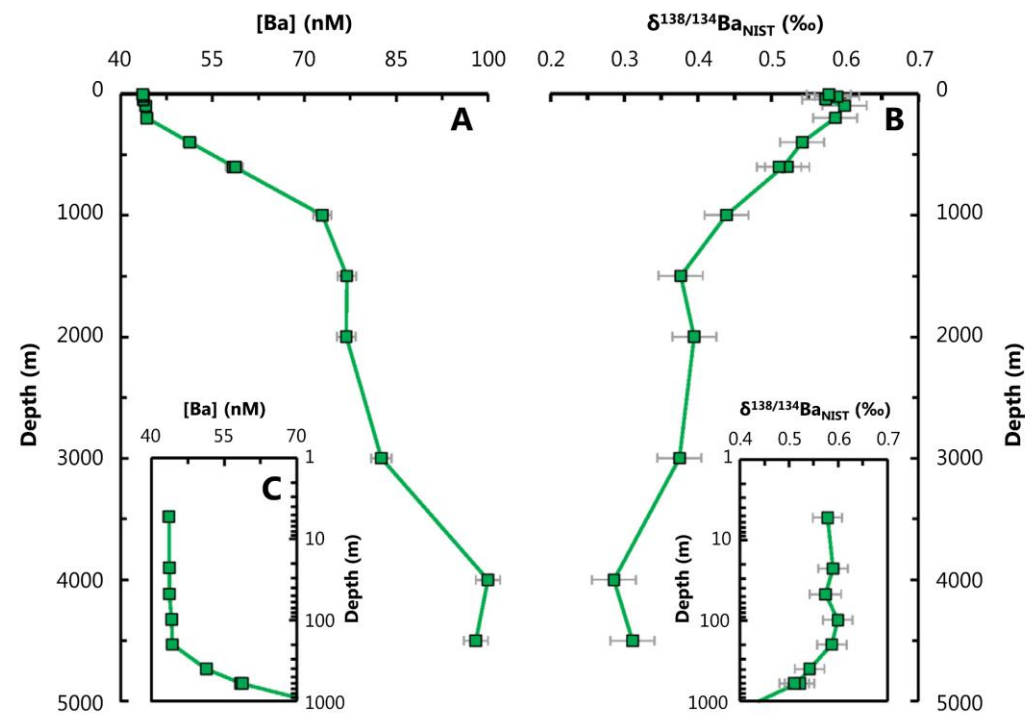
推测受控于河流悬浮颗粒物对Ba的吸附-解吸作用

海洋Ba循环及Ba同位素分馏



海水 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 变化范围为**0.2 ~ 0.7‰**

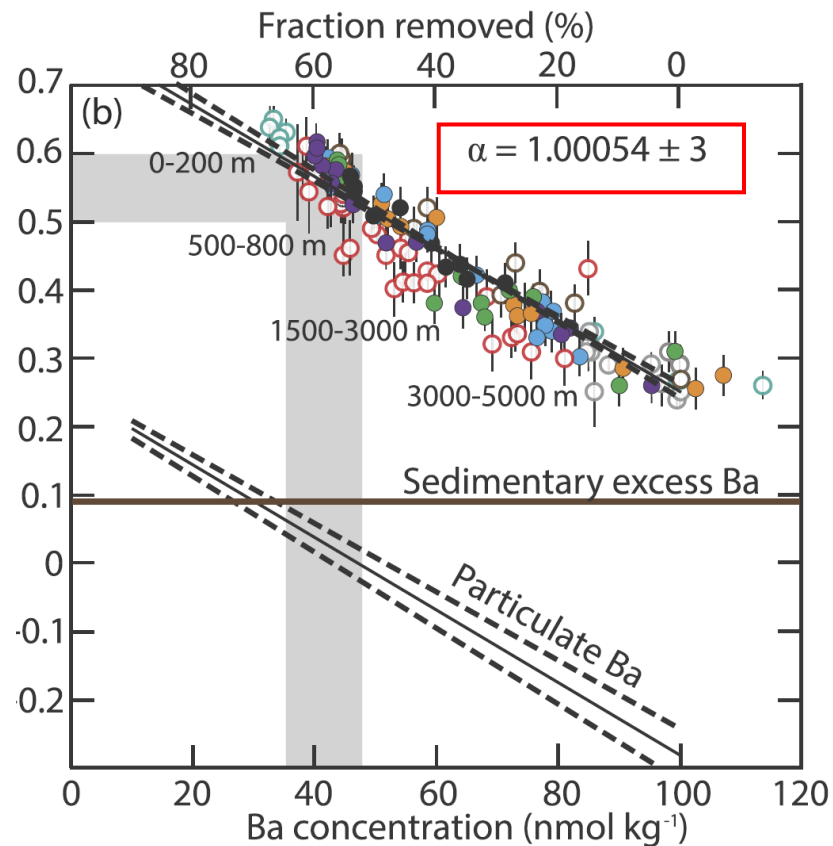
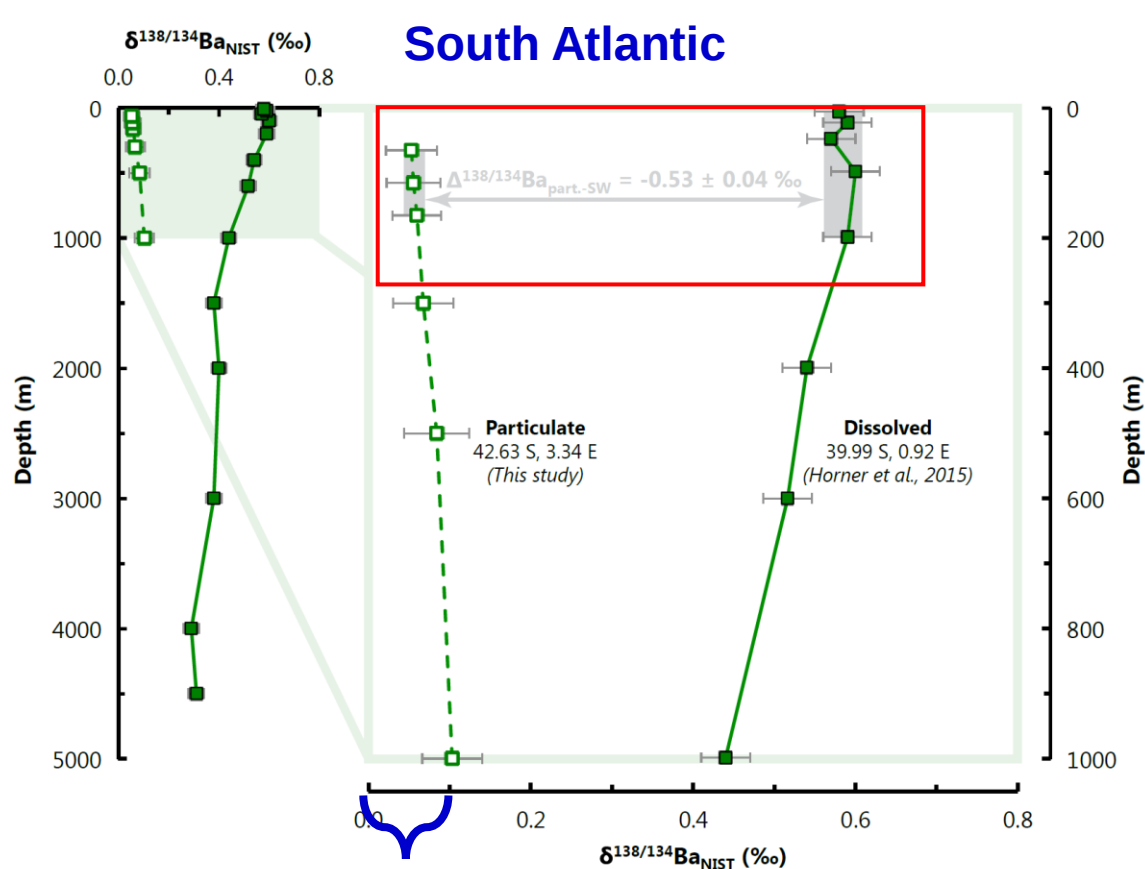
$\delta^{138/134}\text{Ba}$ 和 $[\text{Ba}]$ 具有很好的负相关关系



海水的Ba同位素组成的垂向不均一性

推测受控于生物成因重晶石的沉淀

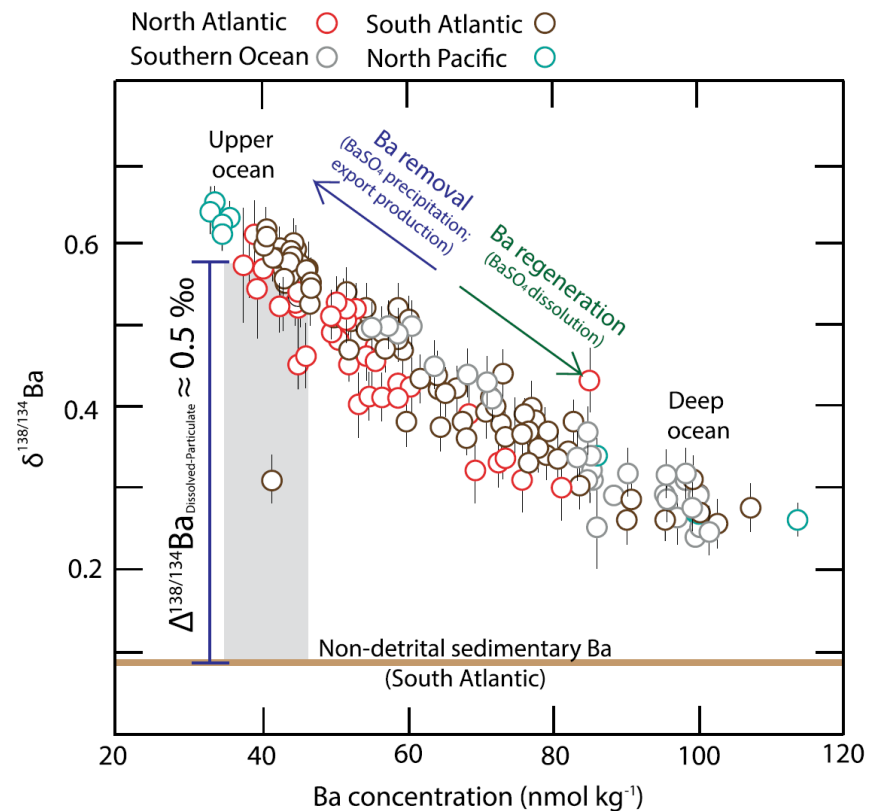
海洋Ba循环及Ba同位素分馏



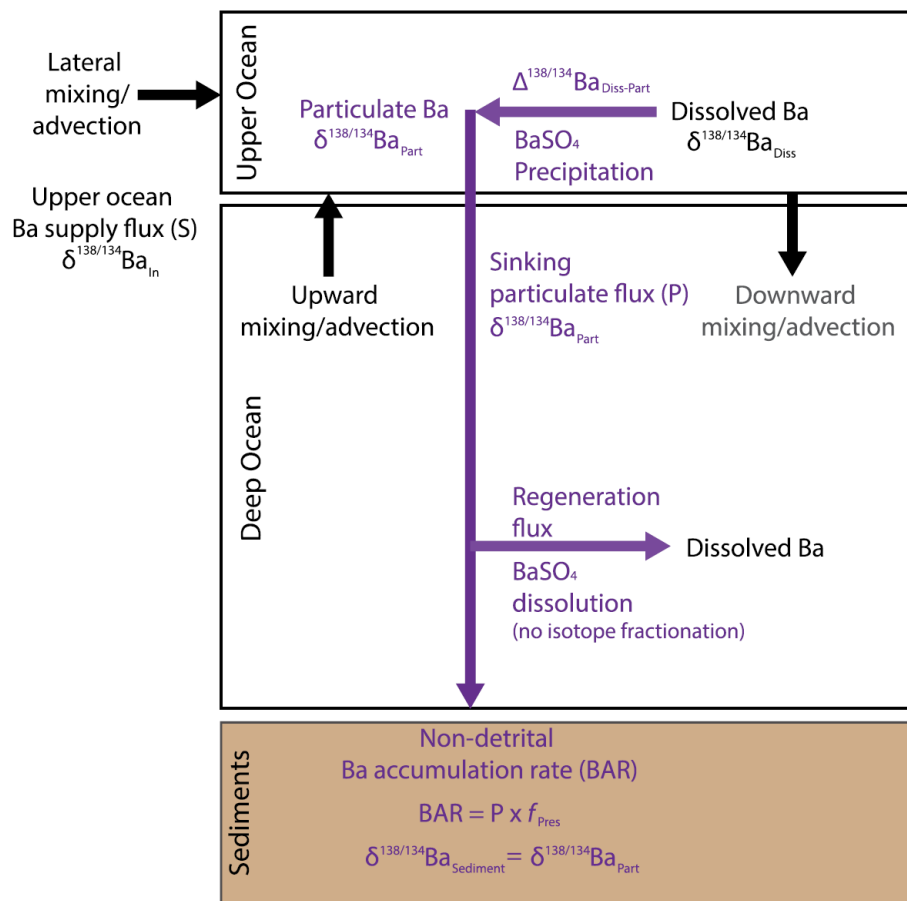
远洋重晶石 ($0.04 \pm 0.06 \text{ ‰}$, Crockford et al., 2019)

结合悬浮颗粒物和远洋重晶石的观测与分馏模型，证实了**生物成因重晶石的沉淀**是现代海水Ba同位素变化的首要控制因素

海洋Ba循环及Ba同位素分馏



现代大洋沉积物自生Ba主要来自**浅层水柱的输出**

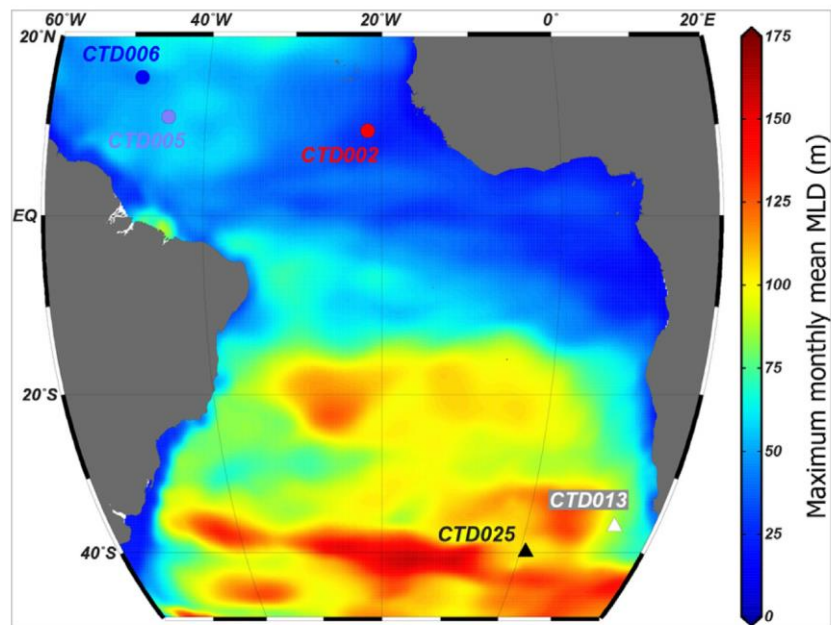


水柱中Ba循环及同位素变化

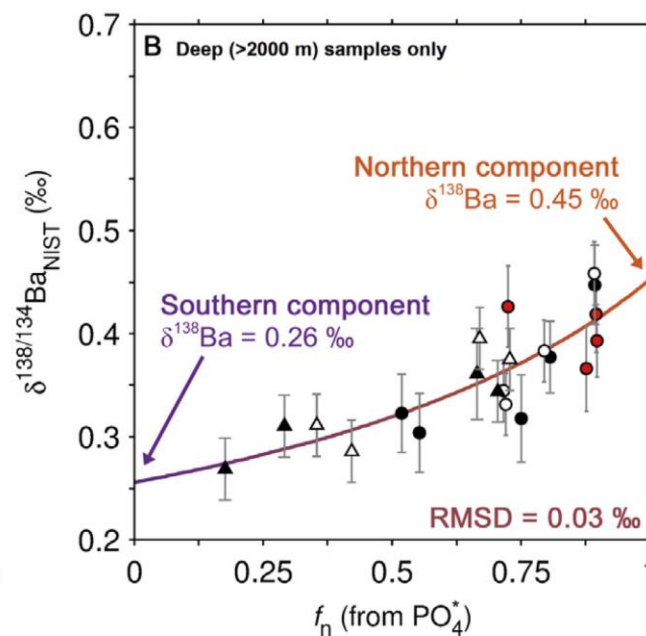
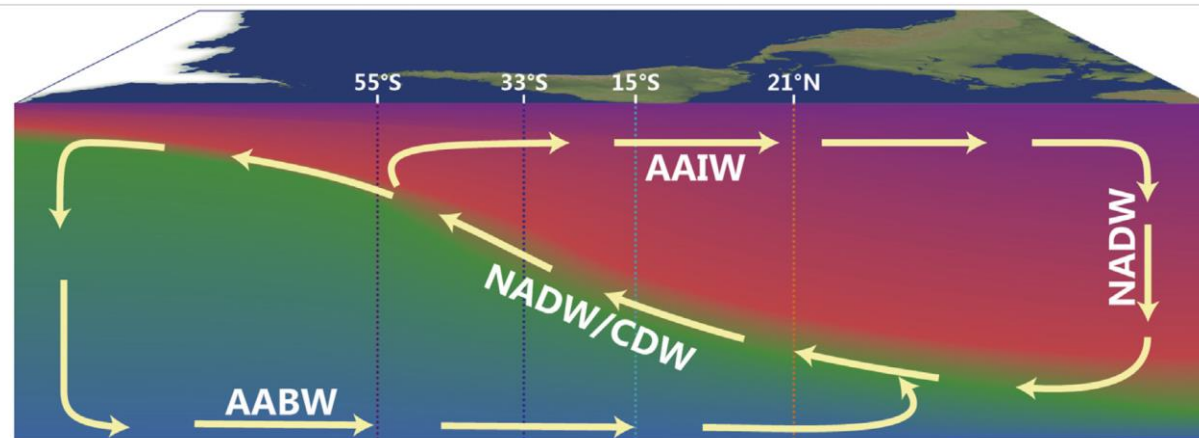
浅层海水主要受控于**重晶石**的输出

深层海水主要受控于**重晶石**的溶解

海洋Ba循环及Ba同位素分馏



海水的Ba同位素变化还
受到大洋循环的影响



低温Ba同位素地球化学

➤ 表生地球化学循环过程的Ba同位素分馏

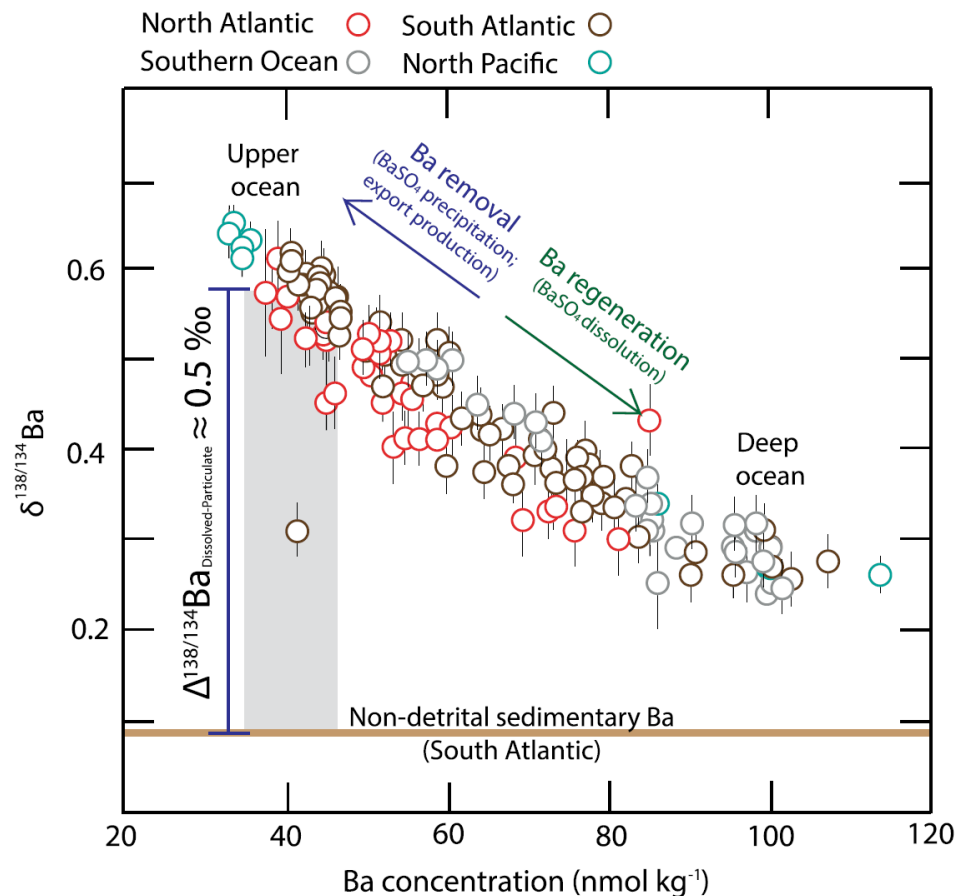
- 硅酸盐风化过程Ba同位素分馏
- 河水的Ba同位素组成及控制因素
- 大洋Ba循环及Ba同位素分馏

➤ 沉积物的Ba同位素记录及古海洋应用

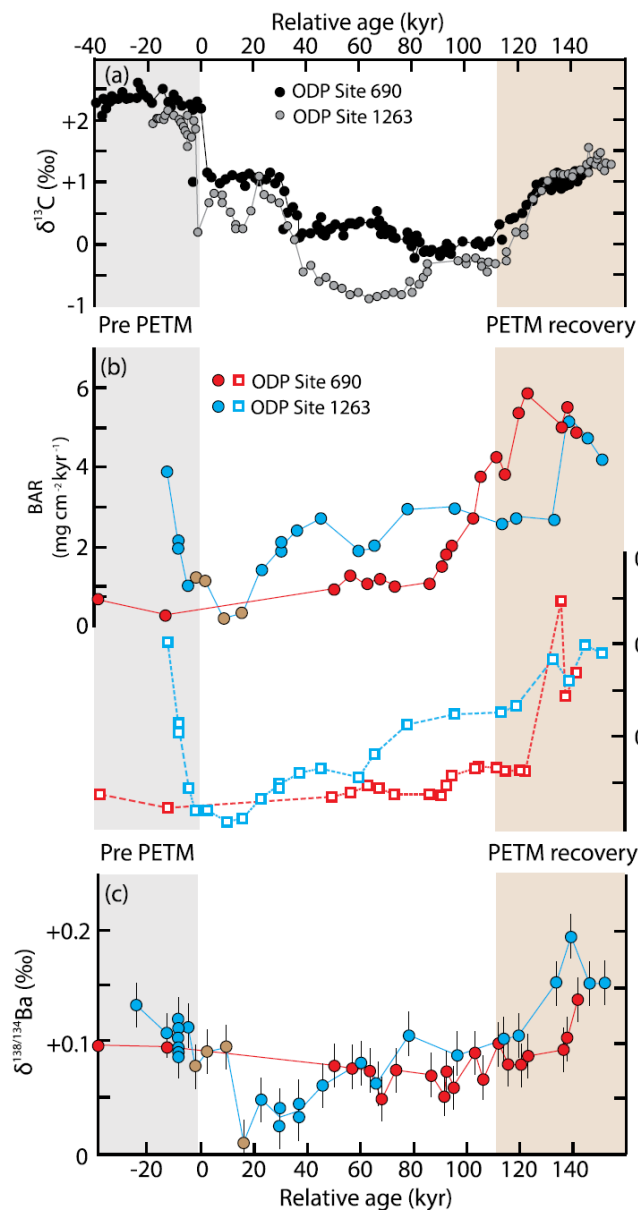
- 大洋沉积物的Ba同位素记录
- 碳酸盐的Ba同位素研究
- 重晶石的Ba同位素研究

大洋沉积物的Ba同位素记录

- 现代大洋沉积物自生Ba同位素记录了浅层海水的分馏特征，和局部海洋生产力密切相关；
- 如果这个特征能够在沉积记录中保存下来，利用沉积物的Ba同位素可以反演古海洋循环以及生产力变化。



大洋沉积物的Ba同位素记录



➤ 古新世-始新世极热事件 (PETM; ~56Ma) :

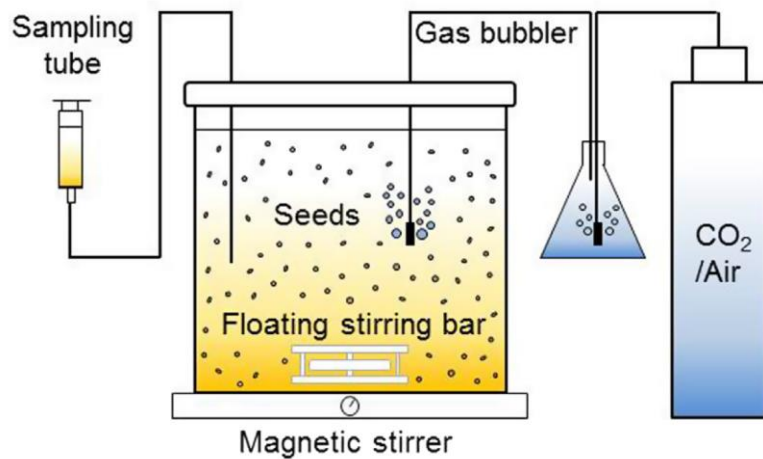
- 全球温度平均温度上升5~8°C, 底栖有孔虫大规模灭绝;
- 全球碳循环产生巨大扰动: 碳同位素负漂, 大气中大量碳输入;
- 持续大约10万年后恢复。

➤ 对大洋钻孔PETM段沉积物的Ba同位素观测显示:

- PETM恢复期Ba同位素相比PETM偏重;
- Ba同位素的变化和Ba的积累速率存在明显正相关, 排除了稀释效应和重晶石保存对Ba积累的影响, 认为反映了浅海生产力变化导致的Ba输出的变化;
- PETM恢复期**海洋生产力增加**驱动海洋的碳埋藏, 从而推动大气CO₂降低及温度下降。

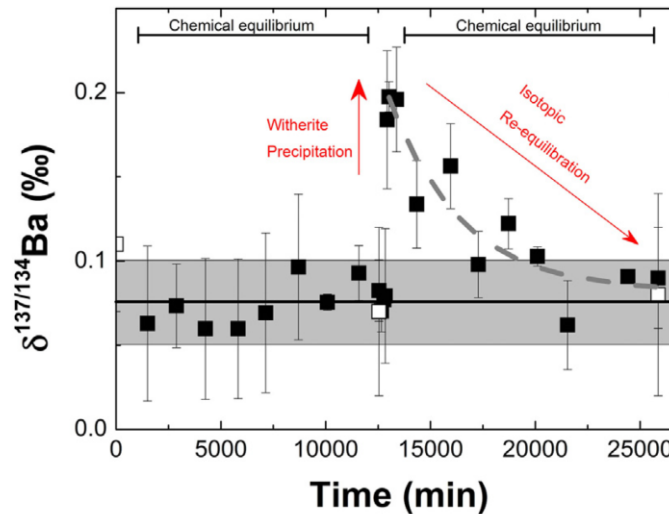
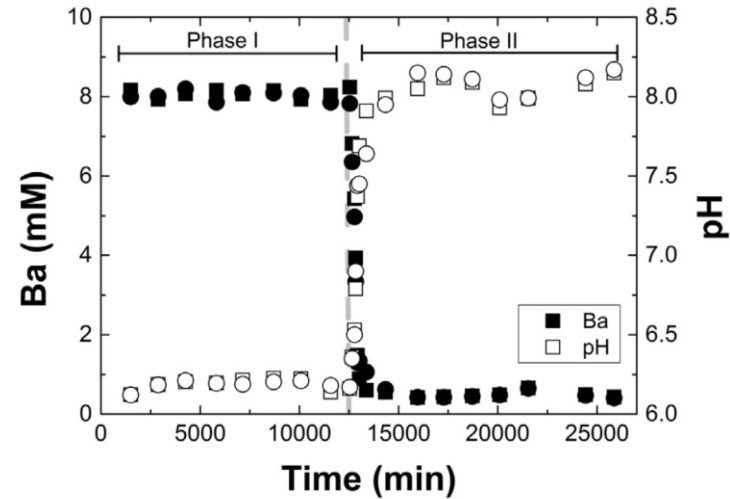
碳酸盐的Ba同位素研究

毒重石 (BaCO_3) 沉淀实验:



实验设置:

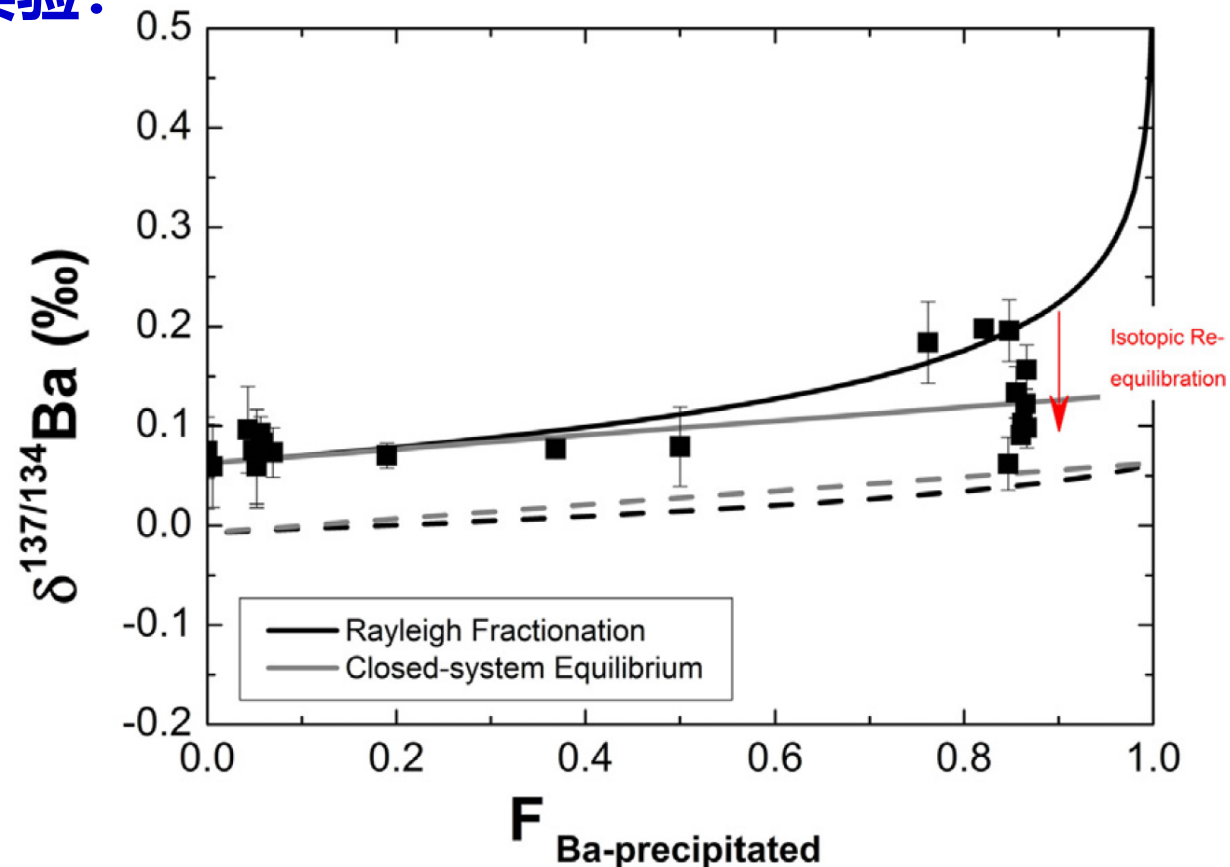
- Phase I 加入 CO_2 , 直到达到溶解平衡;
- Phase II 加入空气, 碳酸钡沉淀。



沉淀开始时同位素不平衡,
后续同位素交换达到再平衡。

碳酸盐的Ba同位素研究

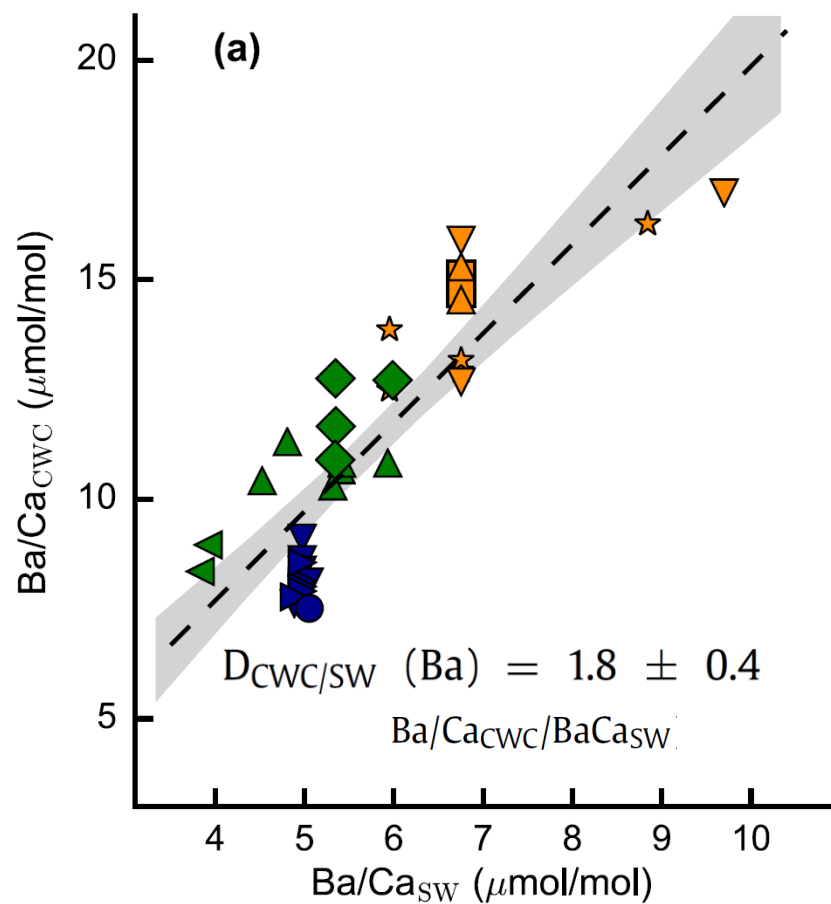
毒重石 (BaCO_3) 沉淀实验:



根据溶液中Ba同位素变化模拟得到 $\Delta^{138/134}\text{Ba}_{\text{BaCO}_3\text{-fluid}} = -0.07 \pm 0.04\text{‰}$

碳酸盐的Ba同位素研究

冷水石珊瑚 (cold-water corals) - 文石骨骼

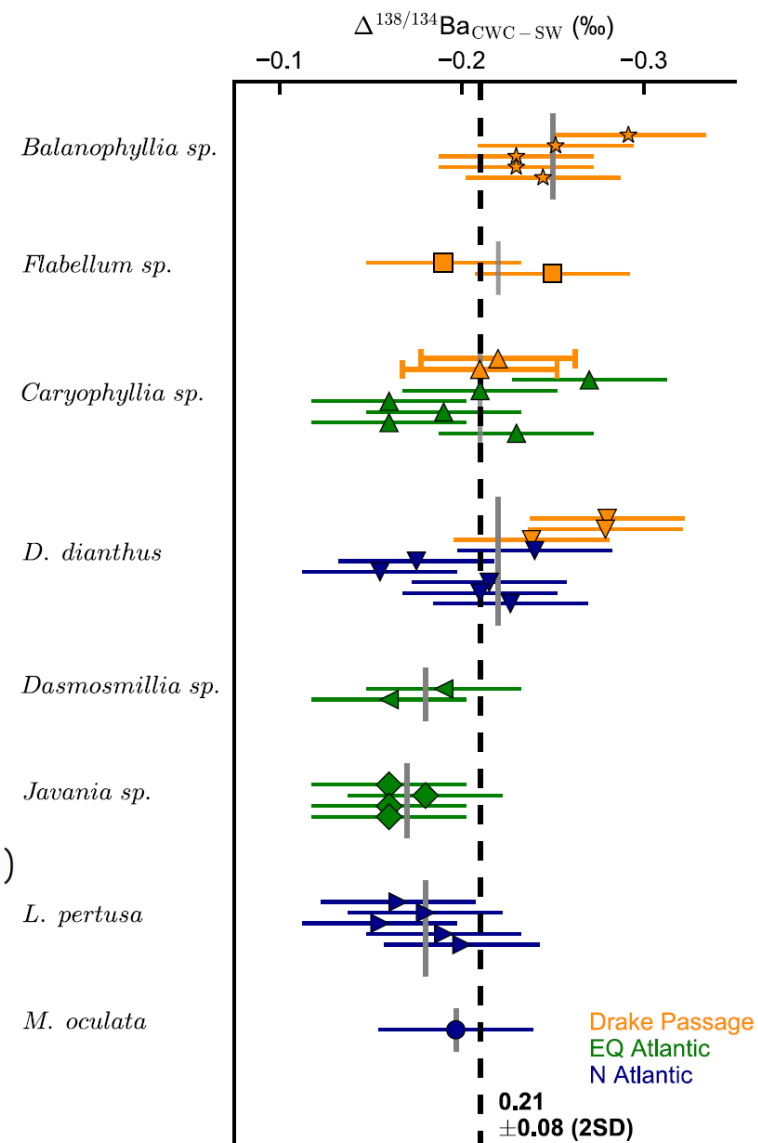


- 冷水石珊瑚的Ba/Ca比和周围海水Ba/Ca存在显著正相关:

$$D_{\text{CWC/SW}} = 1.8 \pm 0.4 \text{ (2SD)}$$

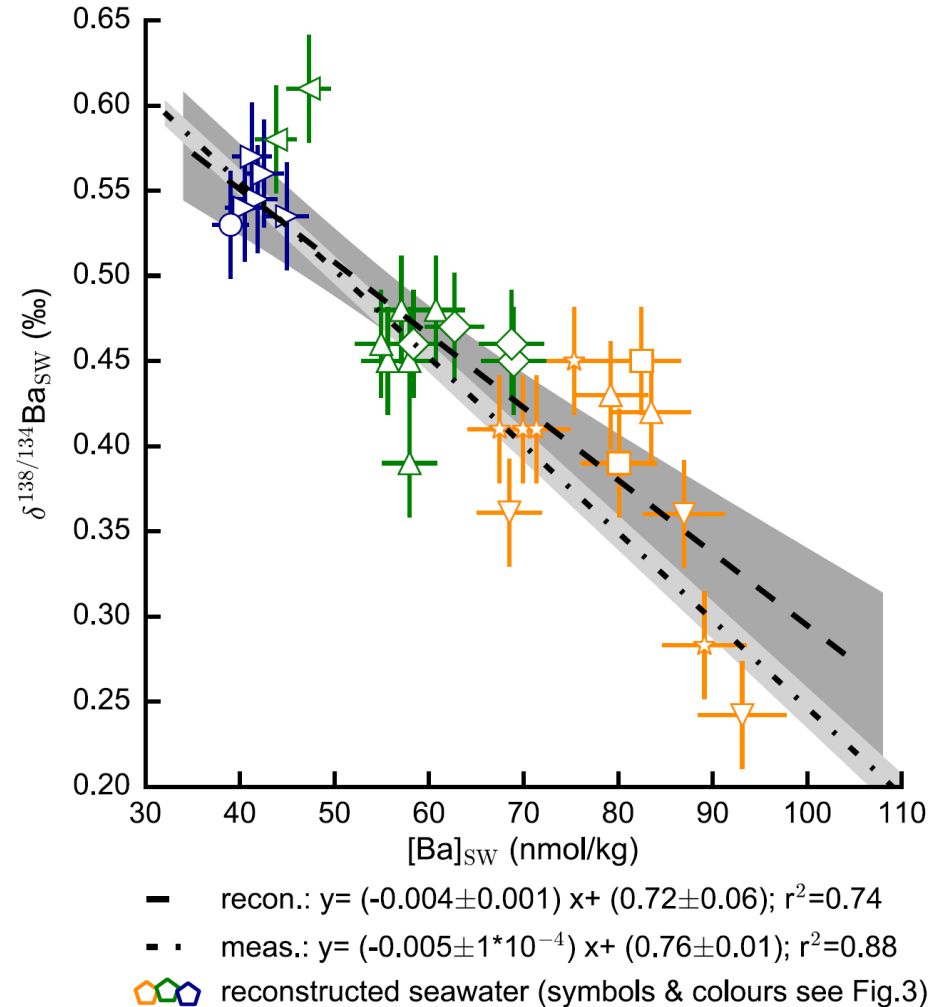
- 冷水石珊瑚和周围海水之间的Ba同位素分馏恒定:

$$\Delta^{138/134}\text{Ba}_{\text{CWC-SW}} = -0.21 \pm 0.08\text{‰} \text{ (2SD)}$$



碳酸盐的Ba同位素研究

冷水石珊瑚 (cold-water corals) - 文石骨骼

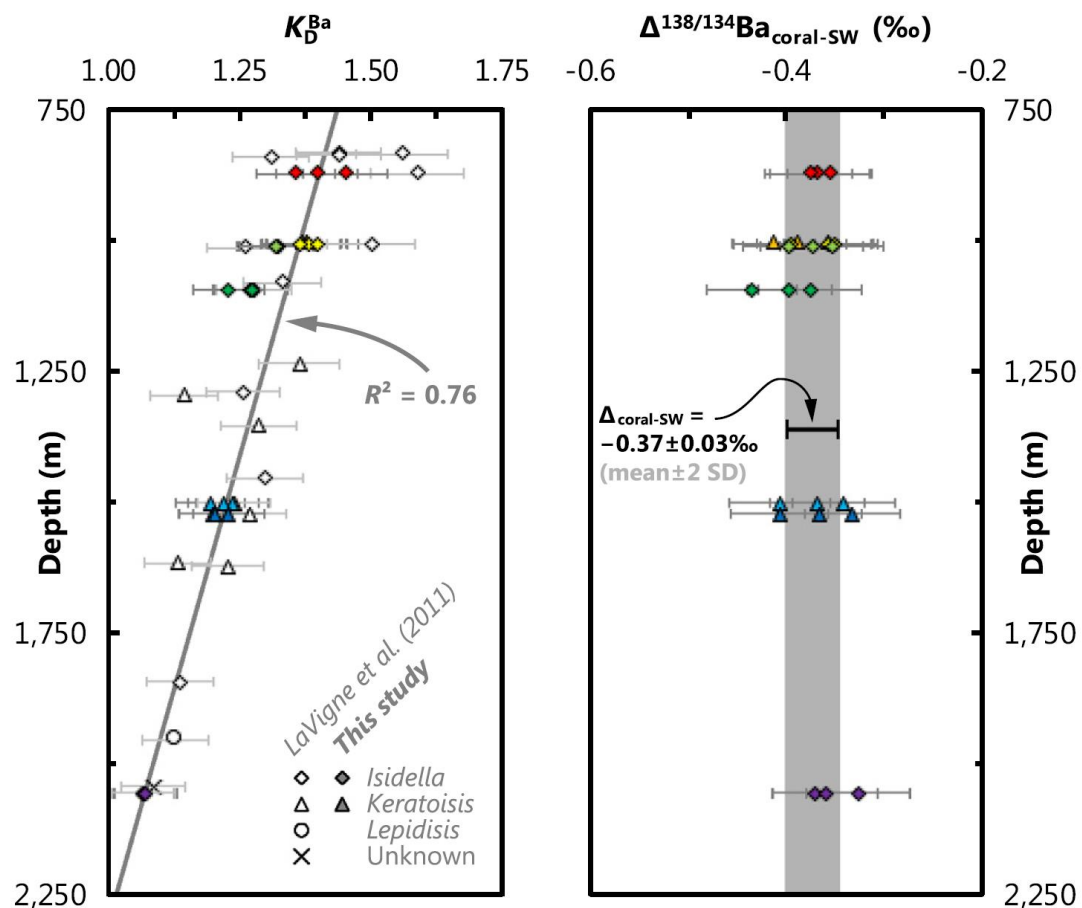


利用冷水石珊瑚重建的海水Ba含量和Ba同位素与海水特征一致

碳酸盐的Ba同位素研究

深海竹节珊瑚 (bamboo coral) - 高镁方解石骨架

$$K_D^{\text{Ba}} = (\text{Ba}/\text{Ca})_{\text{coral}} / (\text{Ba}/\text{Ca})_{\text{SW}}$$



- 深海竹节珊瑚的Ba/Ca受控于周围海水的Ba/Ca比, 且和水深相关:

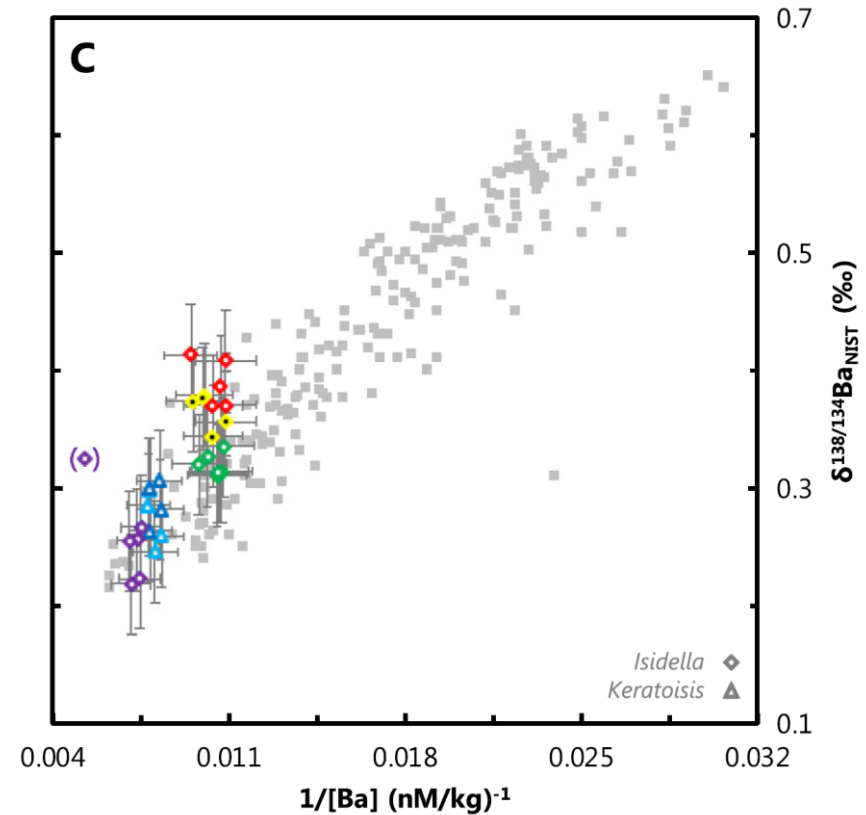
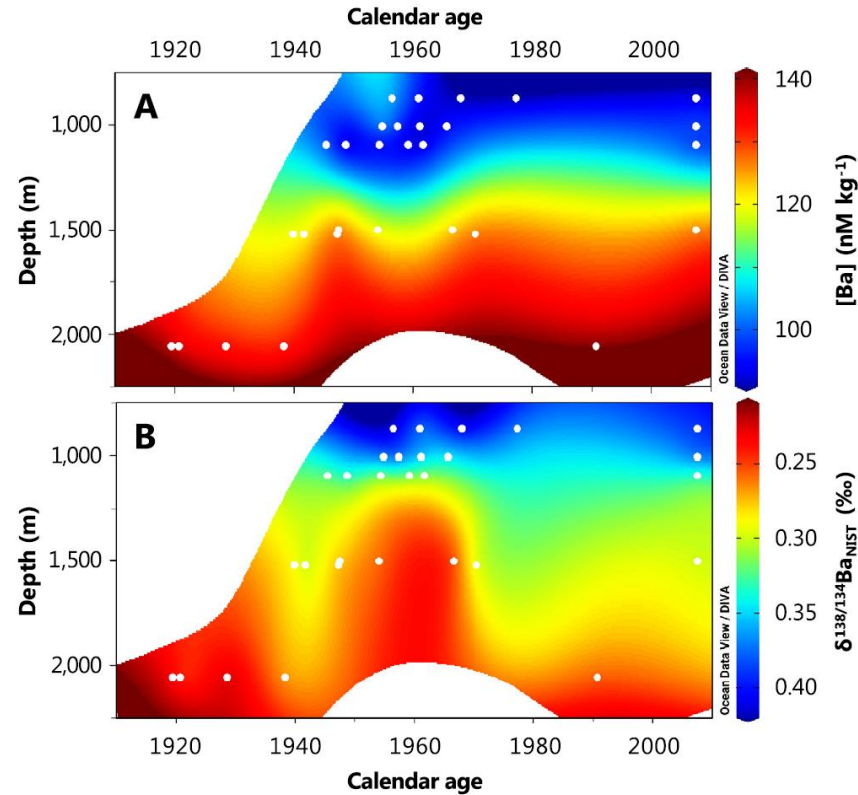
$$[\text{Ba}]_{\text{SW}} = 10.3 \times (\text{Ba}/\text{Ca})_{\text{coral}} / [1.64 - 0.28 \times z]$$

- 深海竹节珊瑚和周围海水之间的Ba同位素分馏恒定:

$$\Delta^{138/134}\text{Ba}_{\text{coral-SW}} = -0.37 \pm 0.03 \text{‰} (2\text{SD})$$

碳酸盐的Ba同位素研究

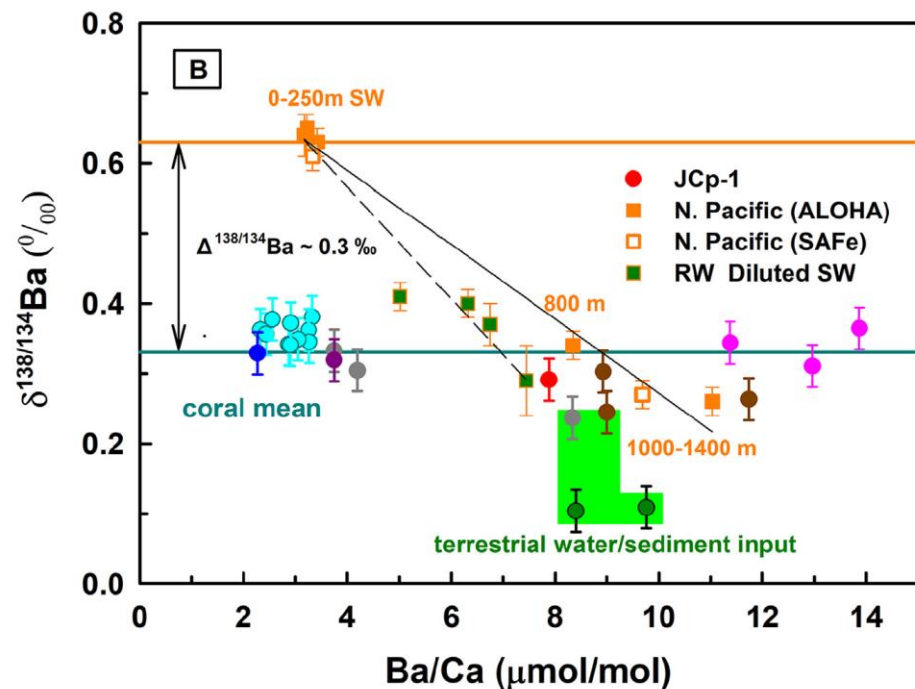
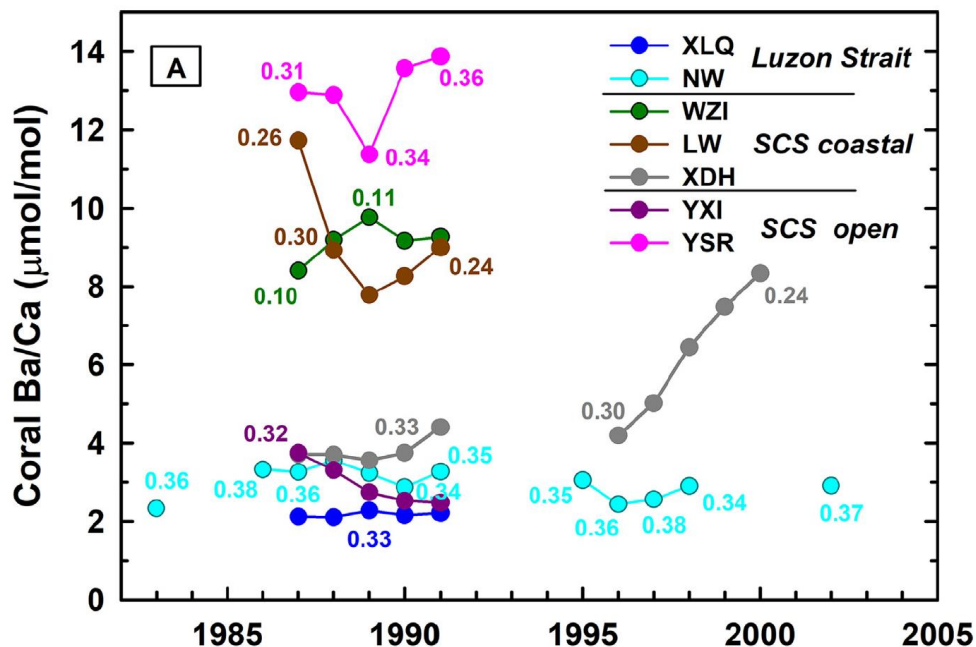
深海竹节珊瑚 (bamboo coral) - 高镁方解石骨架



重建了过去100年东北太平洋区域中等深度海水的Ba含量及
同位素变化，推测可能和洋流循环强度随时间变化有关

碳酸盐的Ba同位素研究

温水/浅海滨珊瑚 (*Porites corals*) - 文石骨骼



- 浅海滨珊瑚的Ba/Ca比具有很大变化范围，且和海水Ba含量和其它环境指标没有相关性，推测和其它含Ba相（毒重石）沉淀有关；
- 浅海滨珊瑚和浅层海水之间的Ba同位素分馏恒定： $\Delta^{138/134}\text{Ba} \sim 0.3$ ‰

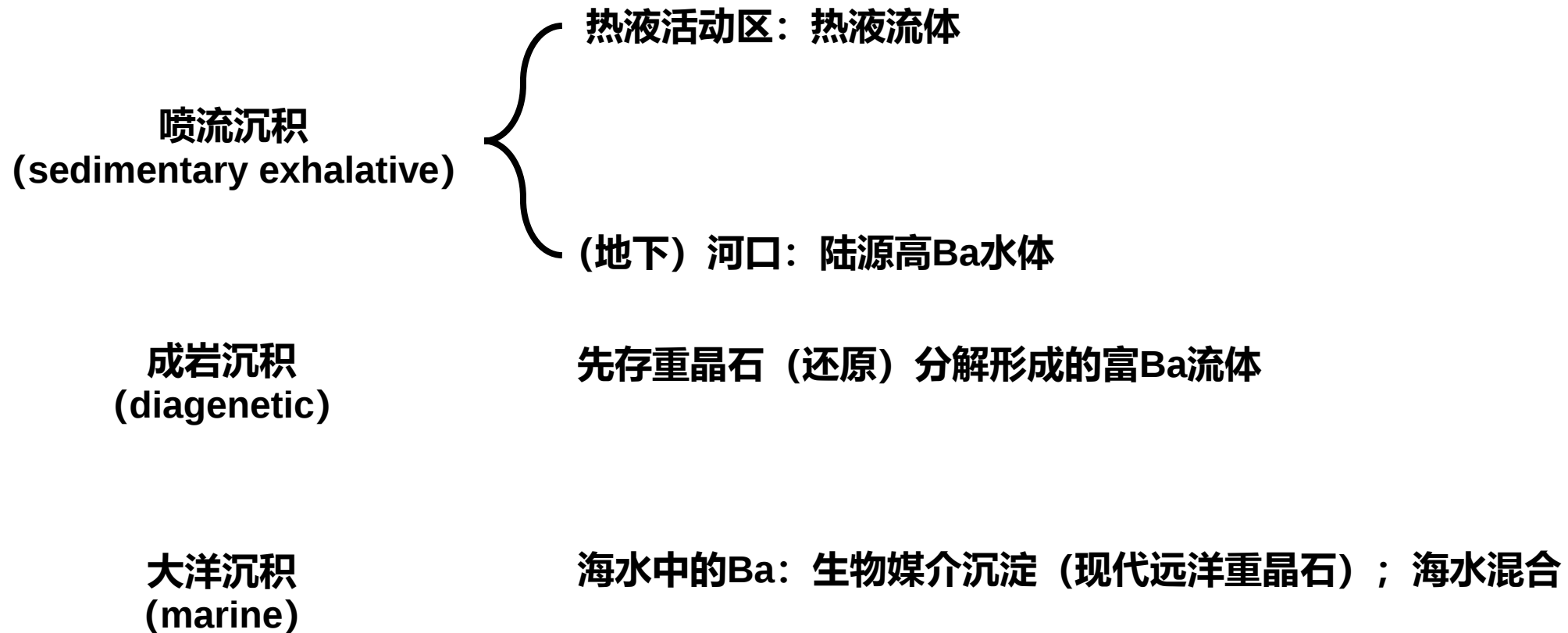
碳酸盐的Ba同位素研究

- 毒重石 (BaCO_3) 沉淀实验: $\Delta^{138/134}\text{Ba}_{\text{BaCO}_3\text{-fluid}} = -0.07 \pm 0.04\text{‰}$
- 温水/浅海滨珊瑚 (*Porites* corals) - 文石骨骼: Ba/Ca和海水没有相关性; $\Delta^{138/134}\text{Ba}_{\text{coral-SW}} \sim -0.3\text{‰}$
- 冷水石珊瑚 (cold-water corals) - 文石骨骼: $K_D^{\text{Ba}} = 1.8 \pm 0.4$; $\Delta^{138/134}\text{Ba}_{\text{coral-SW}} = -0.21 \pm 0.08\text{‰}$
- 深海竹节珊瑚 (bamboo coral) - 高镁方解石骨架: $K_D^{\text{Ba}} = 1 \sim 1.6$, 和深度有一定相关性;
 $\Delta^{138/134}\text{Ba}_{\text{coral-SW}} = -0.37 \pm 0.03\text{‰}$
- 未发现与海水温度等环境指标和珊瑚生长速度的相关性;
- 碳酸盐标样JCp-1三个实验室 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 测量结果在误差范围内一致: 0.25-0.30‰;
- 不同工作得到的 K_D^{Ba} 和 $\Delta^{138/134}\text{Ba}$ 的差别: 珊瑚种属? 矿物控制? ...分馏显著高于毒重石沉淀实验结果...
- 其它生物成因碳酸盐 (有孔虫, 碎碟...), 碳酸盐岩沉积记录?

为重建古海洋循环提供了新的工具

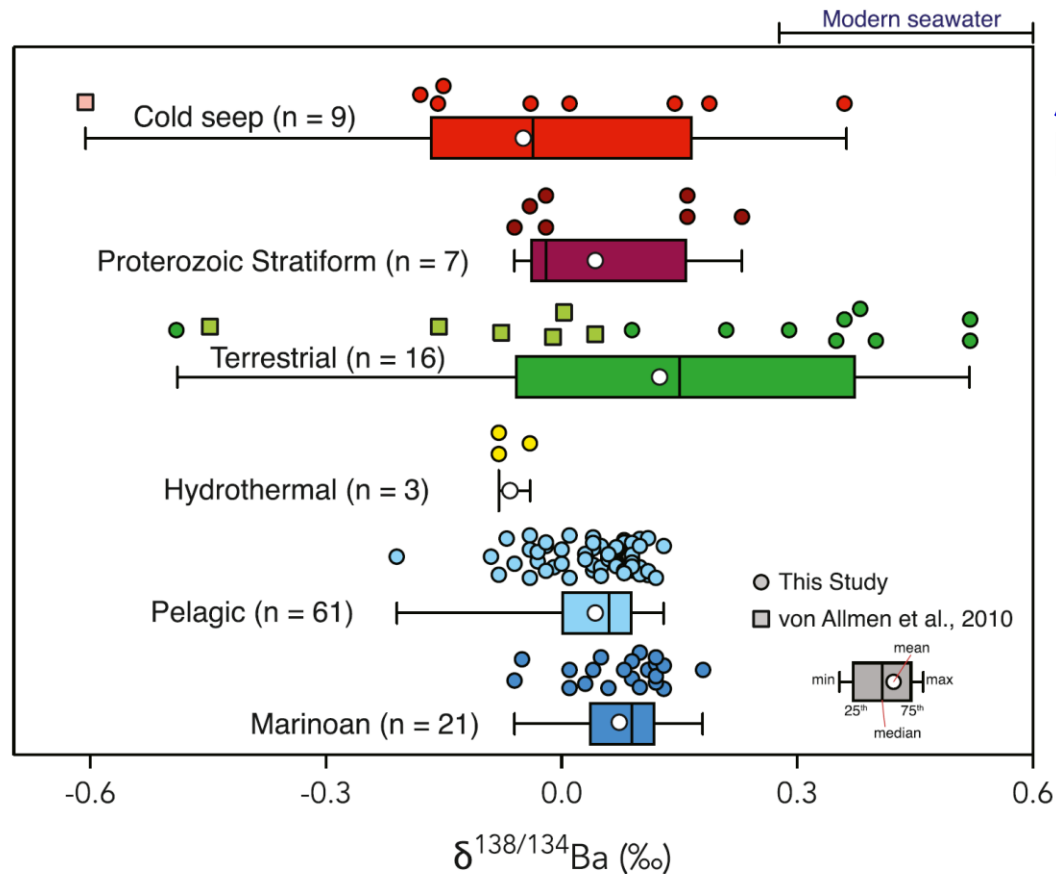
重晶石的Ba同位素研究

重晶石成因及Ba的来源:



重晶石的Ba同位素研究

不同成因现代重晶石的Ba同位素组成:



成岩沉积: 成岩再迁移可以导致富Ba流体同位素组成较大的变化

喷流沉积: 陆源水体Ba来源广, 迁移过程可能伴随分馏, 同位素组成变化大

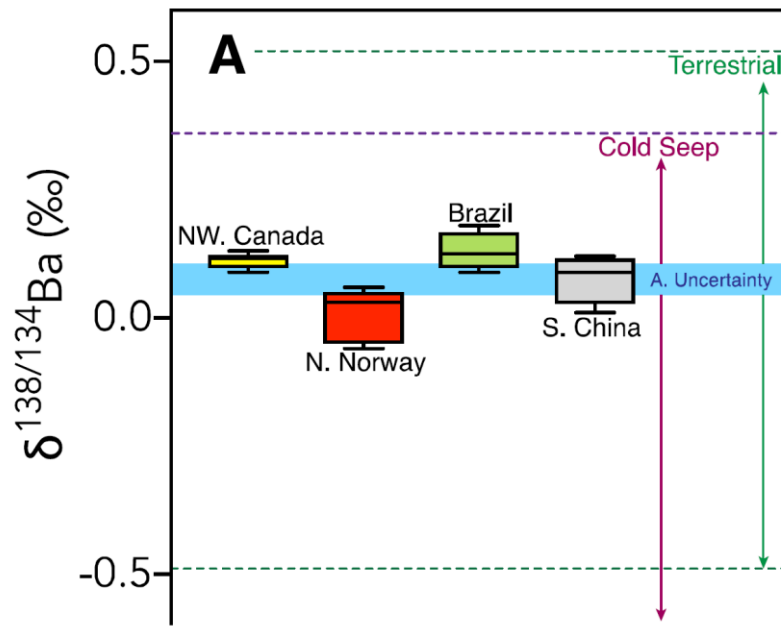
热液喷流沉积: 热液流体相对海水富集轻Ba同位素, 需要更多数据

现代大洋沉积: 浅层海水生物媒介沉淀, 浅层海水Ba同位素组成相对均一

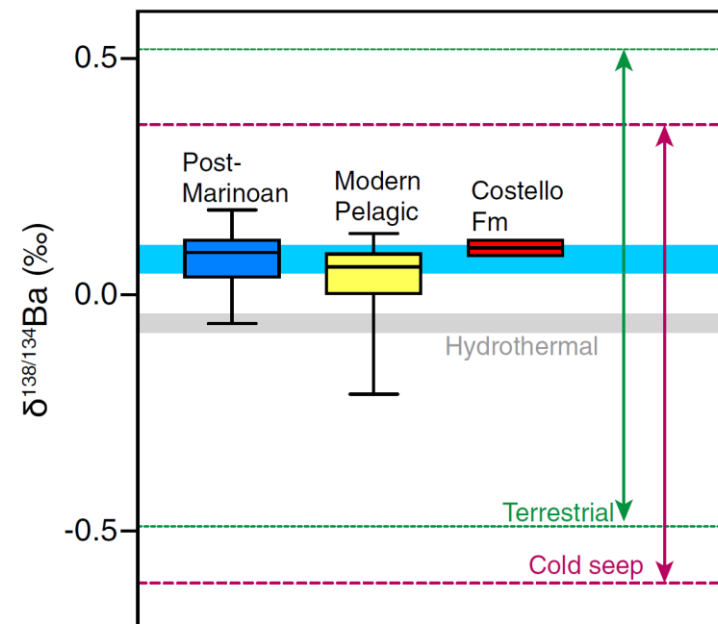
重晶石的Ba同位素研究

利用Ba同位素判别沉积档案中重晶石的形成机制和Ba来源:

Marinoan冰期后重晶石 (~635Ma)



后大氧化事件沉积记录中的重晶石晶体 (ca. 2018 Ma)

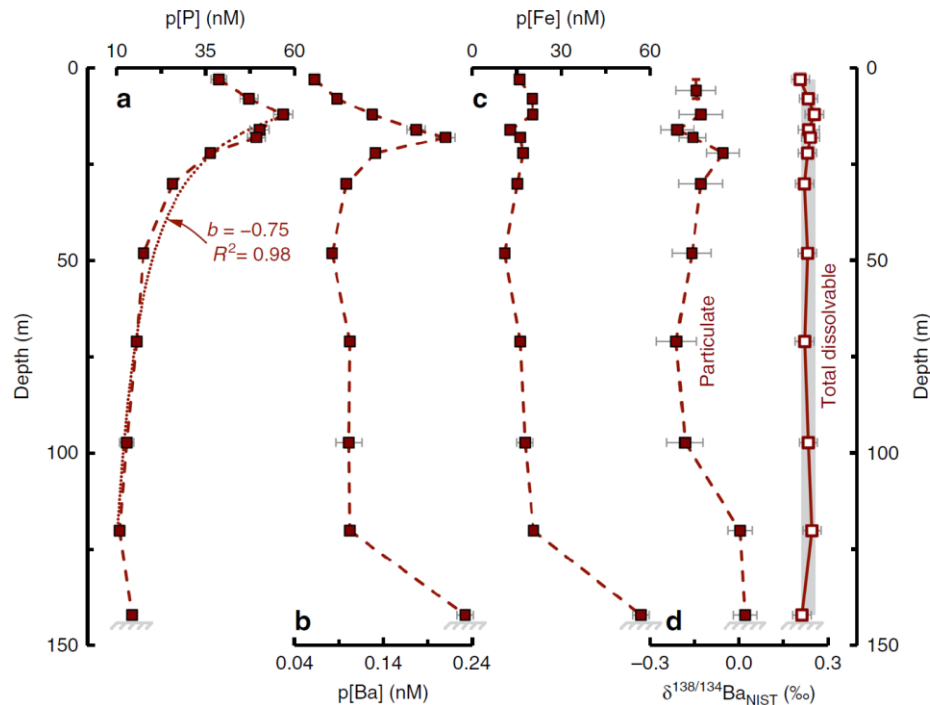


Ba同位素变化范围很小，需要一个巨大且均一的Ba源区：融冰期表层冰融水和深层海水混合导致硫酸钡饱和和大量沉积形成，其中Ba来源于深层海水。

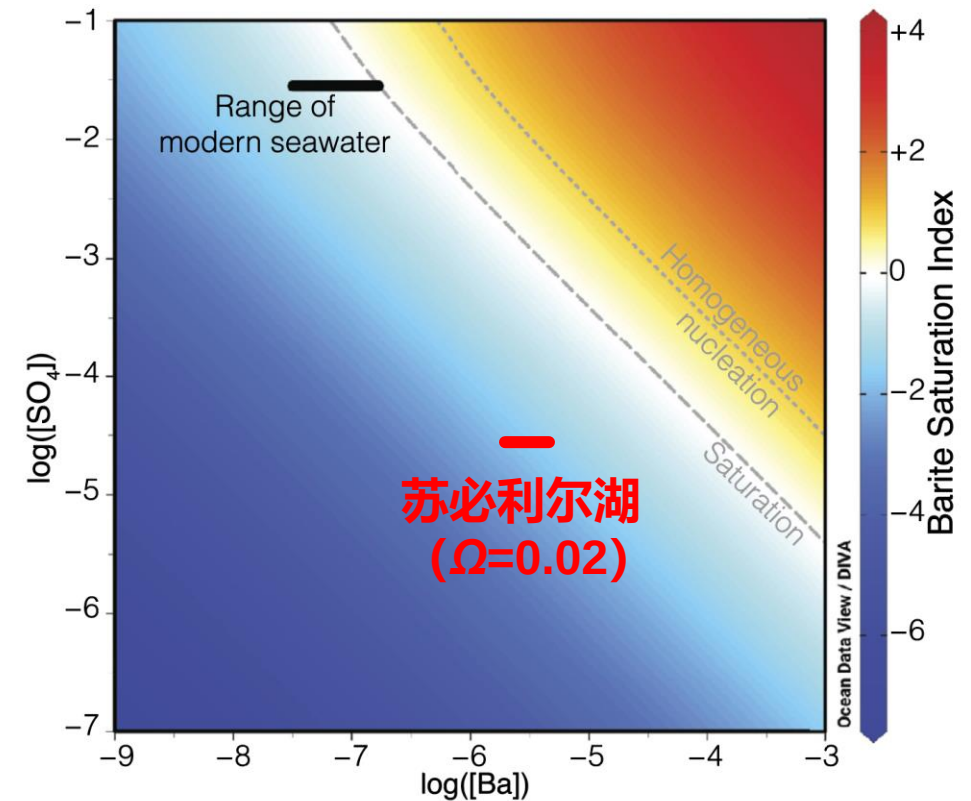
Ba同位素变化范围很小，均一的Ba源区：推测来自同时期海水。

重晶石的Ba同位素研究

低 SO_4^{2-} 环境下的重晶石成因研究：对早期海洋重晶石成因的启示



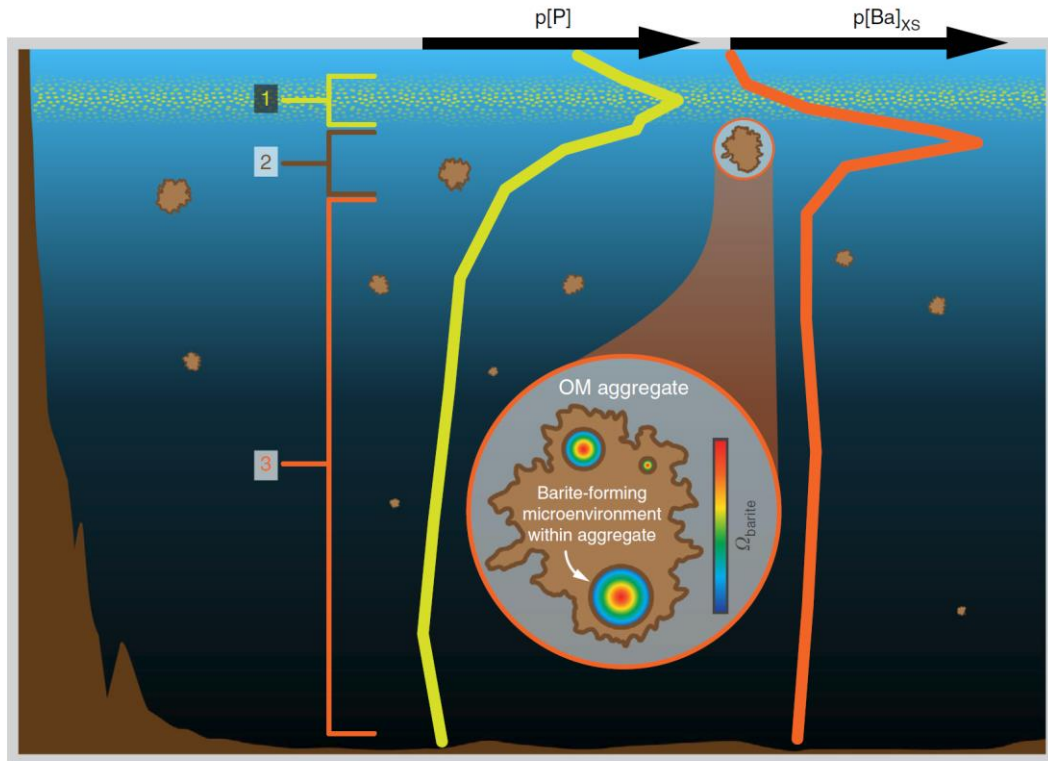
苏必利尔湖：浅层水体颗粒物中存在P和Ba的富集特征；浅层颗粒物自生Ba和溶解Ba的同位素分馏（ $-0.41 \pm 0.09\text{‰}$ ）和海洋中的分馏大体一致（ $\sim -0.5\text{‰}$ ）。



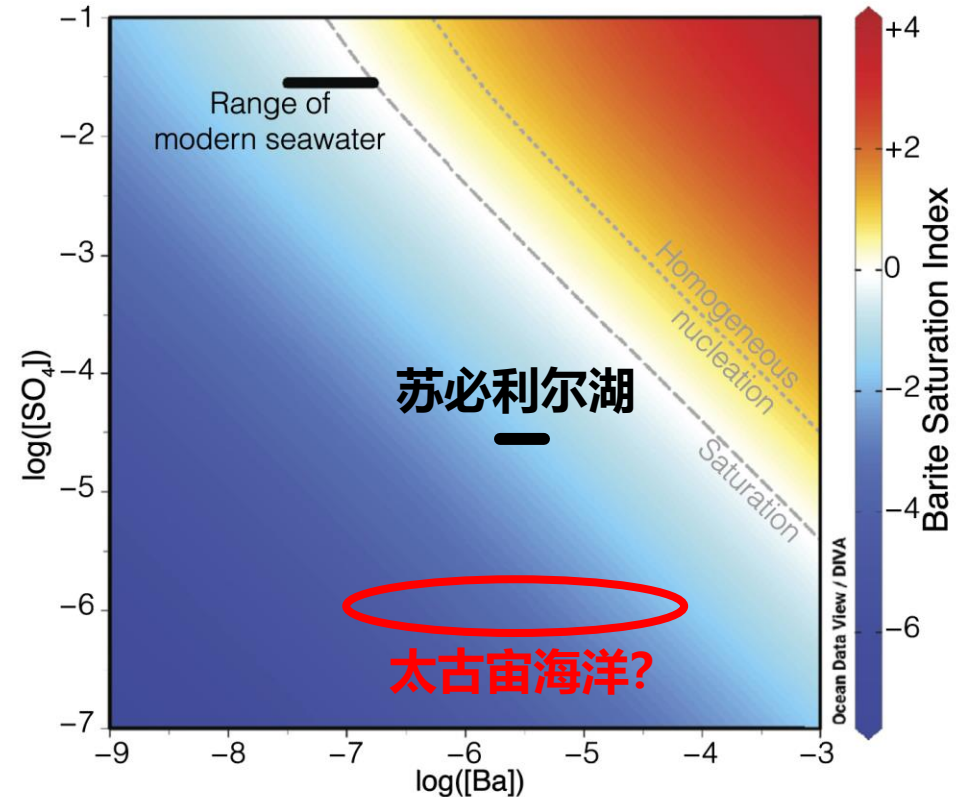
(Modified after Crockford et al. 2019, EPSL)

重晶石的Ba同位素研究

低 SO_4^{2-} 环境下的重晶石成因研究：对早期海洋重晶石成因的启示



低 SO_4^{2-} 环境下的重晶石沉淀和现代海洋类似：自养生物产生的有机质聚集体造成Ba和 SO_4^{2-} 的局部富集，其分解时造成局部硫酸钡饱和从而沉淀。



推论：太古宙海洋中的重晶石可能也是类似的形成过程

重晶石的Ba同位素研究

重晶石的Ba同位素可以为重晶石的成因和Ba的来源提供制约

生物成因重晶石的Ba同位素记录古海洋信息？

谢谢！