

ГЕОХИМИЧЕСКИЙ ЦИКЛ БАРИЯ В ОКЕАНЕ

© 2021 г. А. Ю. Леин^{а, *}, М. Д. Кравчишина^{а, **}

^аИнститут океанологии им. П.П. Ширшова РАН,
Нахимовский просп., 36, Москва, 117997 Россия

*e-mail: lein@ocean.ru

**e-mail: kravchishina@ocean.ru

Поступила в редакцию 03.11.2020 г.

После доработки 01.12.2020 г.

Принята к публикации 17.02.2021 г.

В статье рассматривается модель геохимического цикла бария в океане, основанная на некоторых собственных данных и материалах литературного обзора. Ион бария реагирует с сульфат-ионом различных флюидов (поровых вод, газово-жидких и метансодержащих холодных растворов, гидротермальных сульфат-сульфидных растворов рифтовых зон) с образованием диагенетического (аутигенного) труднорастворимого барита. Барий можно использовать как маркер уровня первичной продукции в современном и древнем океане. Анализ газово-жидких включений в баритах позволяет определять соленость и температуру первичных растворов, то есть восстанавливать физико-химические условия минералообразования. Основная цель данной работы – кратко рассмотреть океанский цикл бария и подчеркнуть его важность для дальнейших исследований генезиса барита в океане.

Ключевые слова: барий, барит, океан, диагенез, седиментация, метановые сипы, гидротермы.

DOI: 10.31857/S0024497X21040054

Необходимость изучения цикла бария возникла, во-первых, в связи с продолжением нашего исследования гидротермальных полей Срединно-Атлантического хребта (хребет Мона 71°–73° с.ш.), где были обнаружены баритовые зерна и кристаллы в осадках и в плюме в водной толще, а также крупные баритовые постройки [Eickmann et al., 2014; Steen et al., 2016; Кравчишина и др., 2019б; Клювиткин и др., 2020].

Кроме того, нам представляется, что научное сообщество недооценивает более высокий, по сравнению с речным стоком, вклад вулканогенного и гидротермального материала в отложения пелагиали [Страхов, 1975; Baker et al., 2004; Леин, Лисицын, 2020].

Один из острых дискуссионных вопросов геохимии океана – участие микроорганизмов в образовании соединений бария в водной толще океана и в плюмах над гидротермальными полями [Griffith, Paytan, 2012; Steen et al., 2016]. Во взвеси водной толщи морей и океанов обнаружены микросреды с активно протекающими микробными процессами циклов серы, углерода и метана [Dehairs et al., 1980; The Global ..., 1983; Bishop, 1988; Evolution ..., 1989]. Не исключен сходный механизм образования микросред с восстановительными процессами, с участием микроорганизмов и органического вещества (ОВ), при осаждении

BaSO₄ (кристаллов барита микронных размеров) в водной толще и в осадках, чему способствует высокая устойчивость барита в различных окислительно-восстановительных обстановках [Chow, Goldberg, 1960].

В настоящее время стали доступными для исследований “баритовые столбы”, образующиеся при разгрузке метансодержащих холодных сипов. При их образовании источником серы в сульфате бария служит, так же как и в гидротермальных растворах, сульфат-ион морской воды, но барий заимствуется из осадочных отложений при температуре и давлении, достаточных для образования углеводородов, которые, помимо метана и барита, также содержатся в разрезах этих отложений.

Таким образом, барит может служить индикатором различных морских обстановок.

Цель наших сегодняшних и будущих работ – создание количественной модели геохимического цикла бария в океане. Задачей настоящей статьи является рассмотрение проблем, связанных с разным содержанием бария и его потоками в океане.

В работе использовались образцы донных отложений и пробы растворов из коллекции Института океанологии РАН, Института минералогии

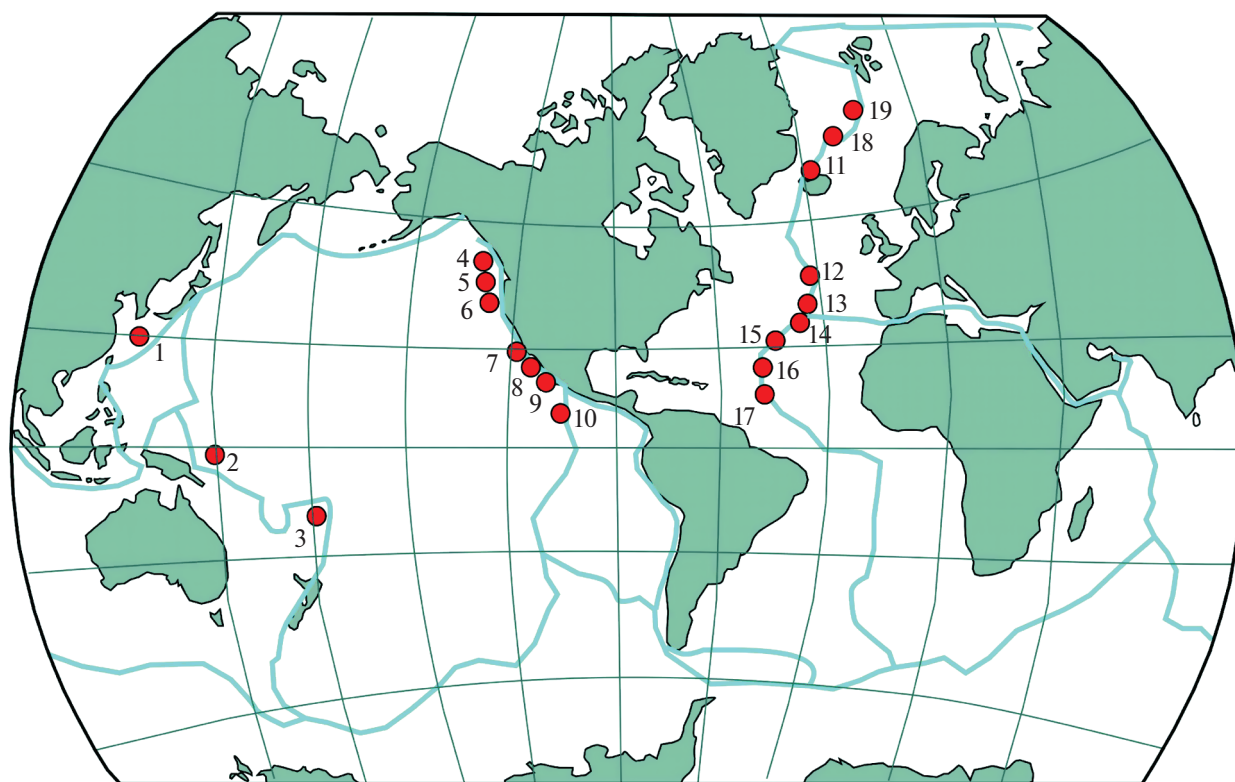


Рис. 1. Точки опробования бария в океане, по [Леин, Лисицын, 2020], с добавлениями.

1 – Окинава; 2 – гидротермальное поле Манус; 3 – гидротермальное поле Лау; 4 – хребет Эксплорер; 5 – хребет Хуан де Фука; 6 – хребет Горда; 7 – впадина Гуаймас; 8 – гидротермальное поле 21° ВТП; 9 – гидротермальное поле 13° ВТП; 10 – гидротермальное поле 9° ВТП; 11 – хребет Колбейнсей; 12–19 – гидротермальные поля САХ: 12 – Лаки Страйк, 13 – Менез Гвен, 14 – Рейнбоу, 15 – Брокен Спур, 16 – ТАГ, 17 – Снейк Пит, 18 – вулканическое поле Ян-Майен, 19 – Локи Каствл, хребет Мона.

УрО РАН и литературные данные. Коллекция ИО РАН (рис. 1) собрана при участии авторов статьи в девяти рейсах ИО РАН на НИС “Академик Мстислав Келдыш” с ПОА “Пайсис-VII” и “Пайсис-XI” (1986–1988 гг.) и ГОА “Мир-1” и “Мир-2” (1988–2005 гг.) на борту, а также в двух рейсах того же судна (2017 и 2019 гг.), но уже без обитаемых аппаратов на борту [Леин и др., 2016; Лисицын, Леин, 2018; Кравчишина и др., 2019а, б; Ключиткин и др., 2020; Леин, Лисицын, 2020].

ГЛАВНОЕ О БАРИИ

Барий имеет 56-й номер в Периодической системе Д.И. Менделеева, атомный вес 137.3 и два изотопа – ^{138}Ba и ^{134}Ba . Исследования изотопов бария и их распределения в природных объектах начались в 2000-х гг. В экспериментах по осаждению минералов выявлено значительное фракционирование изотопов бария в карбонатных минералах, магматических породах, морской воде и морских донных осадках [Böttcher et al., 2012; Miyazaki et al., 2014; Horner et al., 2015; Hsieh, Henderson, 2017; Bridgestock et al., 2018].

В водной толще Ва может присутствовать в двух формах: растворенной и взвешенной [Chow, Goldberg, 1960]. В речных водах он переносится в основном в составе взвешенного вещества. В устьевых областях рек (в зоне маргинального фильтра) барий проявляет тенденцию к десорбции из частиц взвеси [Coffey et al., 1997]. Это происходит в результате обмена иона бария (Ba^{2+}), связанного с взвесью, на другие ионы, находящиеся в высоких концентрациях в морской воде, что приводит к постепенному высвобождению бария из взвеси в водную толщу. Минувя область континентального стока, барий достигает морской среды, где вступает в реакции с другими химическими соединениями воды в геохимических и биогеохимических процессах [Dymond et al., 1992].

Ион бария (Ba^{2+}), содержащийся в различных флюидах (холодных метановых сипах и гидротермальных растворах на дне), может реагировать с сульфат-ионом океанской воды, образуя трудно-растворимый сульфат бария – барит (BaSO_4) [Monnin et al., 1999]. Кроме того, барит – один из немногих аутигенных минералов, образующихся в водной толще океана [Griffith, Paytan, 2012]. Ба-

рит может, во-первых, осаждаться в микросредах частиц взвеси вследствие высвобождения SO_4^{2-} при разложении ОВ микроорганизмами [Paytan, Griffith, 2007]. Это наиболее распространенный процесс образования барита в морской среде. Во-вторых, Ba^{2+} и SO_4^{2-} реагируют вследствие растворения целестина (SrSO_4) организмов, обогащенных Ва, таких как акантарии [Fisher et al., 1991]. В-третьих, высказывались предположения о том, что некоторые простейшие и водоросли способны к внутриклеточному осаждению барита [Stecher, Kogut, 1999]. Однако активное биологическое осаждение барита, очевидно, лишь незначительная часть в общем балансе морского барита [Paytan, Griffith, 2007].

Считается, что морской биогеохимический цикл бария контролируется осаждением частиц барита [Dehairs et al., 1980, 1990, 1991]. Регенерация растворенного бария в глубинных слоях океана, очевидно, связана с растворением барита в недонасыщенной барием морской воде.

В работе Т.Дж. Хорнера с соавторами [Horner et al., 2015] показано, что процессы окисления органического углерода, цикл бария и фракционирование изотопов бария в морской воде тесно взаимосвязаны. Кроме того, концентрации растворенных форм бария и кремния в морской воде имеют сильную линейную зависимость и поддерживаются глобальной циркуляцией в океане. Причины такой тесной корреляции еще недостаточно изучены, однако барий часто демонстрирует схожее с биогенными элементами распределение в водной толще [Chow, Goldberg, 1960; Dehairs et al., 1991]. В отличие от кремния, барий не является элементом минерального питания фитопланктона, а его концентрация в морской воде примерно в 1000 раз ниже [Chan et al., 1977]. Все растворимые соединения бария – хлорит, хлорат, перхлорат, нитрат, нитрит, фторит, йодид, бромид и сульфид – высокотоксичные.

Верхняя континентальная кора содержит в среднем 628 г/т Ва [Rudnick, Gao, 2014]. Кларковое содержание бария в морской воде составляет 2×10^{-6} мас. %, а в океанской – 5×10^{-6} мас. %, при среднем его содержании в земной коре – 0.047 мас. % (табл. 1). Время пребывания Ba^{2+} в океанской воде составляет 8.4×10^4 лет [Алексеевко, 2000]. В поверхностных водах Ba^{2+} мигрирует в виде легкорастворимого соединения BaCl_2 . В океанской воде ионы бария находятся в ассоциации с ионами К и Са. Концентрация растворенного бария в открытом океане изменяется от 20 нМ в поверхностных водах до 150 нМ – в глубинных, но редко опускается ниже 40 нМ [Horner et al., 2015]. В приповерхностных слоях Мирового океана концентрация растворенного бария относительно постоянная (35–45 нМ) за исключением

Таблица 1. Средние величины содержания Ва (мас. %) в породах земной коры ([Goldshmidt, 1933], цитирование по [Алексеевко, 2000])

Ультраосновные	Основные	Карбонатные	Глины
4×10^{-5}	3.3×10^2	1.9×10^2	2.3×10^1

Примечание. Талассофильность Ва (отношение величин кларкового содержания Ва в земной и океанской коре) составляет 3×10^{-5} мас. %.

районов, подверженных влиянию рек или мощных апвеллингов [Hsieh, Henderson, 2017]. Относительно равномерное распределение бария в морской воде верхней части океана свидетельствует о том, что его извлечение происходит значительно медленнее по сравнению с его поступлением и смешиванием. Следовательно, соотношение изотопов бария в приповерхностных слоях океана регулируется общим балансом этого элемента в масштабах всего бассейна, а не региональными или краткосрочными процессами [Hsieh, Henderson, 2017].

Барий в водной толще и в осадках в основном относится к литогенным компонентам. Но в конце 1990-х гг. и в наши дни получены доказательства образования его соединений в не насыщенной барием водной толще в восстановительных микросредах с высоким содержанием разлагающегося ОВ и активными микробными процессами [Bishop, 1988; Dehairs et al., 1980, 1990; Griffith, Paytan, 2012]. Установлены важные связи между реминерализацией $\text{C}_{\text{орг}}$, осаждением барита и фракционированием изотопов бария в морской воде. Изменение изотопного состава бария в водной толще связано, прежде всего, с круговоротом частиц барита, а не круговоротом $\text{C}_{\text{орг}}$, хотя образование барита само по себе опосредовано микробной активностью, связанной с реминерализацией ОВ [Horner et al., 2015].

Таким образом, в общем пуле бария выделяются литогенный и биогенный (или избыточный – рассматривается как доля Ва, которая не поступает с терригенным стоком). Биогенный барий донных осадков рассчитывается по отношению к другим элементам, которые находятся только в литогенной фазе (Al, Ti и др.). Чаще всего в качестве литогенного элемента используют Al, рассчитывая избыточный Ва согласно формуле [Dymond et al., 1992]:

$$\text{Ba}_{\text{избыточный}} = \text{Ba}_{\text{общ}} - (\text{Al}_{\text{общ}} (\text{Ba}/\text{Al})_{\text{литогенный}}).$$

Весовое отношение Ва к Al (Ba/Al)_{литогенный} в верхней континентальной коре колеблется от 0.0040 до 0.0075 [Dymond et al., 1992; Gingele, Dahmke, 1994; Hayes et al., 2021]. Показано, что в пелагиали Атлантического океана образуется 0.5–1.0 мг/см² биогенного бария (избыточного)

Ba, ассоциированного с ОВ) в 1000 лет [Hayes et al., 2021]. На шельфе (глубина <200 м) преобладает литогенный барий. Вариабельность изотопного состава Ba в осадках в основном отражает изменения относительного вклада литогенных и биогенных источников Ba, при этом изотопный состав биогенного Ba ($\delta^{138/134}\text{Ba}$) в отложениях открытого океана составляет примерно +0.1‰ [Bridgestock et al., 2018].

Поскольку вертикальные потоки взвешенных форм бария и $C_{\text{орг}}$ тесно связаны в водной толще, предполагается, что по распределению биогенного (или избыточного) бария в осадках можно судить о первичной продукции океана в прошлые геологические эпохи [Dymond et al., 1992; Paytan et al., 1996; Paytan, Griffith, 2007; Bridgestock et al., 2018; Hayes et al., 2021]. Например, избыточный Ba является подходящим показателем продуктивности в Южном океане, поскольку его концентрация в значительной степени отражает распределение продукции биогенного кремнезема [Nürnberg et al., 1997]. Сохранность барита в отложениях, в которых не происходит сульфат-редукция, высока по сравнению с другими маркерами палеопродуктивности. Поэтому скорость накопления морского барита является одним из наиболее перспективных маркеров для оценки экспорта углерода и реконструкции биогеохимических процессов в океане. Однако применение бария в качестве показателя (проху) палеопродуктивности ограничено вследствие существующей неопределенности в отношении сохранности BaSO_4 и темпов накопления донных отложений [Bridgestock et al., 2018; Hayes et al., 2021]. Поскольку барит составляет лишь очень небольшую часть общего осадка (<1%), точный расчет темпов накопления барита требует корректной оценки скорости накопления массы валового осадка. Более того, степень сохранности барита зависит от степени насыщения морской и иловой воды по отношению к бариту и скорости седиментации, которые еще недостаточно исследованы [Paytan, Griffith, 2007].

Стоит напомнить, что по расчетам В.М. Гольдшмидта [1933], на 1 кг океанской воды приходится 600 г выветрившихся магматических пород за всю геологическую историю Земли. Среди химических элементов, содержащихся в породах и осадках дна океана, абсолютный разброс (>1000 г/т) величин содержания у Ba самый высокий (5750 г/т), даже при сравнении с близкими по талассофильности элементами: Sr (2000 г/т), Th (1750 г/т) и U (1300 г/т).

Ионы бария Ba^{2+} содержатся в малых количествах практически во всех организмах, причем в различных тканях может быть неодинаковое их содержание. Например, в золе одного и того же растения, полученной из зерна, стебля и корней

содержалось бария соответственно 320, 780 и 420 г/т. В человеческом организме содержание Ba^{2+} в среднем 9.2 г/т [Алексеенко, 2000].

КРАТКАЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БАРИТА

Барит – минерал из класса природных сульфатов, часто содержит примесь Sr и кристаллизуется в ромбической сингонии. Кристаллы барита таблитчатые или призматические, хорошо образованные, размером от 1 мм до нескольких десятков сантиметров, нередко образуют сростки (розы, друзы, шетки и др.) декоративного облика (рис. 2). Встречается также барит в виде плотных пластинчатых и зернистых масс, зональных конкреций. Кристаллы обладают стекляннным до смолистого блеском, твердость по шкале Мооса – 3–3.5; плотность – 4500 кг/м³. В состав барита часто входят редкоземельные элементы. В малых количествах барит присутствует в различных природных обстановках [Локшин, Воскобойников, 1996].

Встречается барит в океане, главным образом, в низко- и среднетемпературных гидротермальных образованиях, в конкрециях и металлоносных осадках (табл. 2). Различные способы образования барита в морской среде находят отражение в различных размерах кристаллов и морфологии минерала [Paytan et al., 2002].

Считается, что для барита характерна малая дальность миграции. Скорость растворения барита в морской воде зависит от размерности минеральных частиц, но в целом она значительно более низкая, чем, например, растворимость карбонатов. Растворимость частиц диаметром 0.1–0.5 мкм выше на 80% [Перельман, 1989]. Водная толща является недонасыщенной по отношению к бариту. Известны образования барита по остаткам морских организмов (раковины, корненожки, кораллы и др.). Рассеянный аутигенный барит в осадках образует микроразмерные кристаллы размером 0.01–0.05 мм и кристаллические агрегаты размером от 0.5 до 5 мм. В расчете на бескарбонатное вещество содержание барита достигает более 2 мас. % в районах океана, сочетающих в себе высокую биологическую продуктивность, гидротермальную активность и при этом медленную скорость оседания частиц (менее 1 см в год) [Гурвич, 1998], что наблюдается, например, на гидротермальных полях хребта Мона [Кравчишина и др., 2019б].

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ БАРИТОВ В ОКЕАНЕ

В океане можно выделить два основных генетических типа барита: I – седиментационный, II – диагенетический.

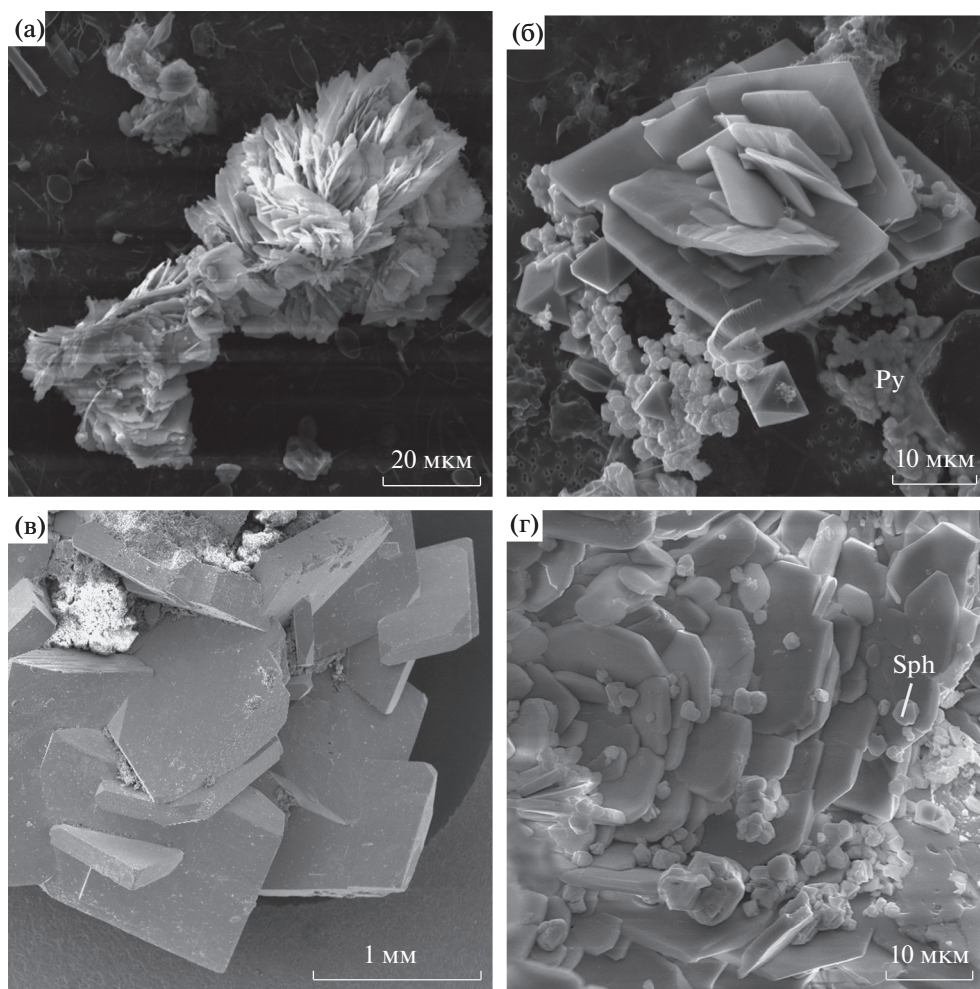


Рис. 2. Микрофотографии кристаллических форм барита в осадочном веществе плюма (а, б) и донных осадках (в, г) гидротермальных полей южной части хребта Мона, по [Кравчишина и др., 2019; Ключиткин и др., 2021]; а – в осадочном веществе поля Троллвегген, б – в осадочном веществе поля Сориа Мориа, в, г – в составе среднетемпературной минеральной (барит-халькопирит-сфалерит-пиритовой) ассоциации донных осадков поля Троллвегген.

Седиментационный барит I типа

Барит – один из немногочисленных минералов, который образуется во взвеси и накапливается в осадках. Вопрос об источниках Ba^{2+} и

$QUOTESO_4^{2-}$ в барите решается с помощью анализа изотопного состава серы сульфат-иона и определения величины отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$. Кроме того, источник Ba^{2+} часто устанавливается

Таблица 2. Содержание Ва (г/т) в осадках пелагиали Северо-Восточной Пацифики (СВП) и железо-марганцевых корках за пределами кальдеры г. Осевой (хребет Хуан де Фука), по данным авторов и литературы [Бутузова, Лисицына, 1979; Feely et al., 1990]

г. Осевая, образцы Fe–Mn корок	Ba*, г/т	СВП, станции ТБД	Горизонт, см	Ba**, г/т	СВП, станции ТБД	Горизонт, см	Ba***, г/т
1	1.014	655	0–5	0.73	670–674	0–30	0.68–116
2	6.431	674	5–10	0.58	612	0–30	4.6
3	214	670	10–20	0.98	643	0–30	10.0
4	168	673	20–22	1.06	670	0–30	0.08–5.36
			22–28	1.15			

Примечание. * [Feely et al, 1990]; ** [Бутузова, Лисицына, 1979]; *** данная работа, анализы выполнены в ГЕОХИ РАН.

в результате анализа тектонической, общей геологической и биологической обстановок с привлечением данных изучения химии и петрологии минералов. Особенно много загадок кроется в механизме образования барита в водной толще океана.

В последние годы появились биогеохимические исследования, посвященные анализу механизмов формирования барита в водной толще океана [Martinez-Ruis et al., 2019; Carter, 2020]. Разработаны технические возможности получения большого количества взвешенного вещества, что позволяет детально проанализировать процессы формирования взвеси и, в том числе, определить причины тесной связи барита взвеси с обогащенными ОВ агрегатами и бактериальными внеклеточными полимерными соединениями (EPS – extracellular polymeric substances) [Martinez-Ruis et al., 2018, 2019]. По мнению авторов вышеупомянутой работы, бактериальные пленки связываются с фосфатными группами в клетках и в EPS, что способствует образованию насыщенного барием микросред (локальных участков с высокой концентрацией бария) и осаждению бария в виде барита. Наглядно продемонстрировано, что морской барит образуется из исходно аморфной фазы, обогащенной фосфором, которая связывает Ва морской воды, а затем, в результате замещения фосфатных групп сульфатом, эта аморфная фаза превращается в кристаллы барита на границе редокс-зоны. Такие кристаллы барита имеют обычно округлую или эллипсоидальную форму, а их размеры варьируют от 200 нм до 2 мкм [Martinez-Ruiz et al., 2019].

Следовательно, установлена тесная связь между бактериальной продукцией и обилием богатых барием частиц в водной толще. EPS играет главную роль в формировании барита в не насыщенной барием толще океанской воды, в частности, в повышении первичной продукции и в деструкции ОВ в мезопелагической зоне, которые повлекут за собой более широкое “производство” EPS. Это, в свою очередь, будет способствовать биоаккумуляции Ва и созданию локальных участков, насыщенных барием, что приведет к его осаждению в виде частиц барита. Но как отмечают авторы статьи [Martinez-Ruis et al., 2019], механизм, лежащий в основе осаждения барита в не насыщенной барием морской воде, до конца не изучен.

Таким образом, нельзя отрицать, что седиментация барита тесно связана с микробными процессами и с величиной первичной продукции (ПП) в океане, которая извлекает фосфор, необходимый микроорганизмам, участвующим в образовании EPS, и, соответственно, морского седиментационного барита.

Тонкодисперсный и тонкокристаллический седиментационный барит повсеместно присут-

ствует в металлоносных осадках. Барит осаждается из водной толщи почти одновременно с оксидами Fe и Mn. Основным источником седиментационного барита служит материал речного стока, образованный, главным образом, за счет выветривания (разрушения) осадочных, гидротермальных и магматических пород континентов и океанов (см. табл. 1).

Диагенетический (флюидный) барит II типа

Поровые воды. Диагенетические процессы с участием поровых вод приводят к образованию железомарганцевых конкреций, корок и линз, в которых также присутствует барит. Эти образования характерны для внутренних и окраинных морей, пелагиали океана и глубоководных красных глин. В последних Fe–Mn-конкреции образуют сплошные покровы на дне (“бульжные мостовые”).

Вопрос об источнике бария в пелагиали Тихого океана впервые был поставлен в работах [Arrhenius, Bonatti, 1965; Böstrom et al., 1973; Dean, Schreiber, 1978]. В 1979 г. на этот вопрос частично ответили Г.Ю. Бутузова и Н.А. Лисицына [1979]. По их представлениям, барит является вулканогенным образованием в пелагиали, что обосновано результатами изучения осадков восточной части трансокеанского профиля, на северном продолжении Восточно-Тихоокеанского поднятия (ВТП). Изученные станции были расположены в ~800 км от мексиканского побережья, вблизи вулканических островов Ревилья-Хихедо (см. табл. 2). Осадки – пелитовые, окисленные (Eh = 500–600 мВ), темного красно-коричневого цвета. Ранее на глубине 35 см в осадках аутигенный барит был обнаружен в виде идиоморфных удлиненных призматических кристаллов, а также содержался в микростяжениях с гидроокислами Fe и Mn [Бутузова, Лисицына, 1979]. Позднее присутствие барита было подтверждено автором настоящей работы с помощью рентгенодифракционного анализа в поверхностном слое (0–30 см) осадка в пелагиали ВТП (см. табл. 2).

В Fe–Mn-конкрециях, корках и прожилках также наблюдался хорошо раскристаллизованный барит [Arrhenius, Bonatti, 1965; Lalou et al., 1979].

Барит – один из наиболее распространенных аутигенных минералов глубоководных осадков океана. Помимо ВТП, он был обнаружен в осадках Атлантического и Индийского океанов – как в относительно молодых, так и в более древних отложениях. Так, в осадках нижнего мела на континентальной окраине северо-западной Африки были обнаружены розетки, линзы и пластины кристаллических агрегатов барита в составе микрораскристаллического известняка (сложенного в основном чистым кальцитом) и в мергелях, обогащенных ОВ [Dean, Schreiber, 1978]. В этих отло-

жениях, так же как и во взвеси, было установлено, что барит ассоциируется с зонами высокого содержания ОВ и связан с заметным увеличением солености поровой воды. Авторы цитируемой работы доказывают, что изученный барит явно диагенетический, образованный в окислительных или слабо восстановительных условиях на границе вода—осадок [Dean, Schreiber, 1978].

Сипы. Разгрузка холодных метансодержащих газовой-водных растворов (сипов) широко распространена на дне океана в пределах континентальной коры и на границе континентальной и океанической коры, т.е. на шельфе и континентальном склоне [Леин, Иванов, 2009]. Аутигенный барит может образовываться из этих восстановленных растворов при их смешении с окисленной морской водой, содержащей SO_4^{2-} .

Гигантское скопление такого барита было обнаружено во впадине Дерюгина в Охотском море на глубинах 1470–1480 м [Астахова и др., 1987; Деркачев и др., 2000; Кулинич, Обжиров, 2003]. Барит встречается в виде мономинеральных (96.5%) травертиноподобных образований, в барито-кремнистых корках (80%), в виде цемента в полимиктовых песчаниках (59%) и даже в составе 20-метровых столбов (25–80% BaSO_4). Источник бария в этих образованиях до сих пор дискусионен. По А.Н. Деркачеву с коллегами [2000], барит образован при “ремобилизации первоначально биогенного бария” из нижележащих горизонтов осадочной толщи при благоприятных тектонических и гидрологических условиях. По данным Р.Г. Кулинич и А.И. Обжирова [2003], признаки флюидной деятельности, эмиссия метана и высокий тепловой поток в восточной части впадины Дерюгина могут быть проявлением остаточных постмагматических низкотемпературных процессов в пределах вулканогенно-осадочной депрессии, а барит-карбонатное минералообразование – вторичным результатом этих процессов. Следует добавить, что даже редкие находки барита, пропитанного битумами, наряду с присутствием парагенного метана, свидетельствуют, по нашему мнению, об источнике бария, который связан с катагенетическими изменениями осадочных отложений при *PT*-условиях, благоприятных для генерации углеводородов. Общая продуктивная площадь оценивается в 16 км², а ресурсный потенциал составляет 5–10 млн т. Ценность баритовой залежи – 353 млн долл. [Aloisi et al., 2004; Блохин и др., 2017]. Формирование баритовой залежи продолжалось 49 тыс. лет [Greinert et al., 2002]. Месторождение оказалось крупнейшим всех известных залежей на континенте. Сохранение залежи на протяжении 49 тыс. лет служит показателем устойчивости барита в океанской среде.

При высокой скорости поступления (100 см/год) “холодных” газовой-водных растворов на дно происходит быстрое осаждение барита с образованием баритовых построек. При медленной скорости сипа (<5 см/год) осаждение барита происходит в верхних нескольких метрах осадков, с образованием микрокристаллических фаз и конкреций [Aloisi et al., 2004].

Гидротермы. Горячие флюиды участвуют в образовании гидротермальных полей. Барит присутствует во взвеси плюма над ними, в сульфидных постройках и, возможно, в металлоносных осадках [Леин и др., 1988, 2018; Богданов и др., 2015; Масленников и др., 2019; Ключиткин и др., 2021; Lukashin et al., 1999; Eickmann et al., 2014 и др.].

Глубоководные гидротермальные поля в рифтовых зонах срединно-океанических хребтов (СОХ) были впервые обнаружены в 1979 г. [Corliss et al., 1979]. На дно полей разгружаются сульфидсодержащие рудоносные горячие (от 90 до 360°C) растворы, в составе которых, помимо рудных компонентов, присутствуют и нерудные, в том числе Ba^{2+} (табл. 3, 4). При контакте растворов с SO_4^{2-} морской воды барий выпадает из растворов в виде барита и входит в состав окружающих осадков, гидротермальных построек и плюма над ними. Часто кристаллы барита содержат включения флюидов, сохраняющих газовый и химический состав и температуру растворов, из которых они образовались. Таким образом, барит служит индикатором температуры и солености гидротермальных растворов [Наумов и др., 1991; Кравчишина и др., 2019б].

Барий и барит в осадочном веществе гидротермального плюма и за его пределами. Взвесь (рассеянное осадочное вещество) над активными гидротермальными полями содержит осадочный и гидротермальный материал, который поднимается со дна в составе плюма. Первые исследования потока и состава осадочного вещества с помощью седиментационных ловушек для сбора и анализа взвеси были выполнены на севере кальдеры г. Осевой (хребет Хуан де Фука) [Feely et al., 1990]. Температура гидротермального раствора была ниже 189°C. Частицы барита размером от 5 до 700 мкм обнаружены в небольшом количестве в составе ловушечного материала, наряду с обильными частицами сульфидов металлов (черные курильщики) и ангидрита (белые курильщики). Величины валовых потоков осадочного материала составили 743 и 576 мг/м²/сут на расстоянии 1 и 15 м соответственно от источника Инферно [Feely et al., 1990].

На гидротермальном поле Брокен Спур (Срединно-Атлантический хребет (САХ)) величина вертикального потока бария достигала 0.66 мг/м²/сут вблизи активного “черного курильщика” Голова Сарацина (табл. 5). Доля ба-

Таблица 3. Химический состав типичного гидротермального раствора (end member). Осредненные данные “черных курильщиков” ($T_{\text{флюида}} = 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$) в сравнении с химическим составом морской воды, по [Van Dover, 2000]

Соединение/ элемент	Единица измерения	Гидротермальный флюид	Морская вода	Минимальный фактор обогащения флюидов
H ₂ S	мМ	3–12	0	–
H ₂	мМ	0.05–1	0	–
CH ₄	мкМ	25–100	0	–
Mn	мкМ	360–1140	0	–
Fe	мкМ	750–6500	0	–
Be	мкМ	10–40	0	–
Zn	мкМ	40–100	0.01	4000
Cu	мкМ	10–40	0.007	1500
Ag	нМ	25–40	0.02	1250
Pb	нМ	10–360	0.01	1000
Co	нМ	20–220	0.03	650
Si	мМ	15–20	0.05	300
Al	мкМ	5–20	0.02	250
Ba	мкМ	10–40	0.15–0.14	66
Cs	нМ	100–200	2	50
Li	мкМ	410–1320	25	16
Rb	мкМ	10–30	1	10
CO ₂	мМ	5–15	2	25
Ca	мМ	10–55	10	1
Sr	мкМ	90	85	1
B	мкМ	450–560	415	1
As	нМ	30–450	30	1
Se	нМ	1–75	2	0.5
P	мкМ	0.5	2	0.25
Mg	мМ	0	50	0
SO ₄	мМ	0–1	30	0
Alk	мМ	±0.1	2	0

Таблица 4. Концентрация бария в первичных (end member) флюидах гидротермальных полей Срединно-Атлантического хребта, по [Богданов и др., 2006] с добавлениями

Поле	Базальты MORB			Горячая Азорская точка		Серпентиниты	
	Брокен Спур	Снейк Пит	ТАГ	Лаки Страйк	Менез Гвен	Логачев	Рейнбоу
$T_{\text{флюида}}, \text{ }^{\circ}\text{C}$	360	341	363	185–324	271–284	353	365
Ba, мкМ	>21	>4.3	>19	6–78	>12	>4.5	>67

рия в общем потоке составила 0.04%, поскольку в осадочном веществе преобладали кристаллы сульфидов. Более высокие потоки бария на ст. 2 (2.4 км от источника), в отличие от железа, цинка и фосфора, связаны с более активным осаждением барита из нейтрального плюма. При переносе гидротермального плюма в водной толще к югу от

источника поток бария уменьшался многократно [Лукашин и др., 2000].

Потоки бария из разных горизонтов плюма имеют разные величины, что иллюстрируется данными по ловушечным пробам гидротермальных полей, в частности, сегмента Эндевор хребта Хуан де Фука (северная периферия ВТП) (табл. 6).

Таблица 5. Содержание и поток бария в осадочном веществе гидротермального плюма над полем Брокен Спур (САХ), по [Лукашин и др., 2000; Lukashin et al., 1999]

Станция расстояние от источника, м	Координаты с.ш. и з.д.	Глубина, м	Горизонт, м	Расстояние от дна, м	Ва, мас. %	Валовый поток, мг/м ² /сут	Поток Ва, мг/м ² /сут
Ст.1 3.0	29°10.1' 43°10.3'	3030	3029	0.9	0.037	1800	0.66
Ст.2 2400	29°08.6' 43°10.9'	3011	2973	38	1.58	6.5	0.10
			2701	310	1.20	3.5	0.04
			2451	560	0.22	3.3	0.007
Ст.3 4023	29°07.6' 43°10.9'	3040	3007	33	0.43	6.3	0.027
			2810	230	0.54	6.7	0.036
			2530	510	0.70	5.8	0.040
			580	2460	0.075	47.0	0.035

Максимальная величина потока наблюдалась в близлежащем ко дну горизонте (151 мкг/см²/год) и в 19 раз превышала поток бария в фоновом районе [Гурвич, 1998]. Однако уже вблизи верхней границы нейтрального плюма поток бария уменьшался в ~2 раза. По данным [Dymond, Roth, 1988], в составе плюма идентифицировано два типа кристаллов барита: 1) размером <8 мкм, доля которых составляла 20% и 2) размером >8 мкм – 80%. Изотопный состав S и Sr в более мелких частицах барита отражал современный изотопный состав морской воды, а в более крупных частицах барита – приближался к составу чистого (mantle derived) гидротермального флюида.

Значительное количество Sr, как правило, присутствует в кристаллах барита в виде изоморфной примеси [Кравчишина и др., 2019б; Ключиткин и др., 2021; Dean, Schreiber, 1978; Dymond, Roth, 1988]. Предполагается, что комбинация изотопного анализа S и Sr, а также изучение морфологии кристаллов позволит установить генезис барита в разных обстановках осадконакопления [Payton et al., 2002].

Барит гидротермальных полей характеризуется соотношением изотопов Sr, часто занимающим промежуточное положение между современной величиной, установленной для морской воды, и изотопным составом в чистых гидротермальных флюидах [Albarède, 1981]. Нерадиогенный Sr, так же как Ва, выщелачивается из океанической коры (базальта), а когда флюиды взаимодействуют и смешиваются с морской водой, богатой SO₄²⁻, может осаждаться барит [Kusakabe et al., 1990]. Отношение изотопов S в этом барите такое же, как в современной морской воде, или может быть ниже, что зависит от вклада серы гидротермального генезиса вследствие окисления H₂S [Payton et al., 2002]. Так или иначе, выпадение

барита в осадок приурочено к редокс-барьеру и имеет механизм образования, сходный с механизмом диагенетического преобразования.

Как показано выше, величины потоков вещества и бария значительно варьируют на разных гидротермальных полях рифтовых зон [Гурвич, 1998; Ключиткин и др., 2021; Lukashin et al., 1999]. Высока также временная изменчивость потоков, например, почти в 70 раз за 16 сут экспозиции ловушек на поле Рэйнбоу [Khripounoff et al., 2001].

Следует добавить, что скорость растворения барита в морской воде, так же как сфалерита (часто парагенного бариту) и ангидрита, зависит от размера его частиц (от 2 до 100 мкм) (табл. 7, 8).

Барий в растворах глубоководных гидротермальных полей рифтовых зон океана. Барий – широко распространенный элемент на нашей планете, однако концентрации его очень невелики, и исключения довольно редки. Здесь имеются в виду скопления бария в месторождениях барита и целестино-барита на континентах, а также в сульфидно-баритовых гидротермальных и сиповых залежах-постройках на дне океанов и морей.

Таблица 6. Поток бария из нейтрального плюма на гидротермальном поле сегмента Эндевор хребта Хуан де Фука, по [Гурвич, 1998]

Расстояние от источника, м	Поток Ва, мкг/см ² /год
21 м над дном, 4 м от источника	151
Нижняя граница плюма	22
Верхняя граница плюма	77
200 м выше плюма	7.8
Фоновый район	7.8

Таблица 7. Скорость растворения и приблизительное время полного растворения барита, сфалерита, ангидрита в морской воде в зависимости от размера частиц [Feely et al., 1987]

Минерал	Скорость растворения, см/с	Время, необходимое для полного растворения				
		2 мкм	10 мкм	30 мкм	50 мкм	100 мкм
Барит	2.0×10^{-11}	58 дней	289 дней	2.4 года	4 года	7.9 года
Сфалерит	2.4×10^{-11}	48 дней	241 день	2.0 года	3.3 года	6.6 года
Ангидрит	2.5×10^{-9}	11.7 часов	2.3 дня	7 дней	12 дней	23 дня

Значительное количество Ва содержится в отложениях пелагиали и, особенно, в красных глинах и металлоносных осадках, занимающих огромные площади на океанском дне. Источник бария сравнительно однозначен только на гидротермальных полях. В осадочных отложениях дна океана источником бария может служить сток с континентов (терригенный, абразионный и эоловый материал), вулканогенный, гидротермальный и сиповый материал.

До открытия глобальной рифтовой системы и зон активной дефлюидизации земной коры, главным образом на границе шельф–континентальный склон, основным поставщиком осадочного материала в океан считался речной сток [Страхов, 1975]. С появлением учения о лавинной седиментации А.П. Лисицына [1988] стало очевидно, что терригенный материал, поступающий в океан с речным стоком, почти полностью оседает на шельфе и в меньшей степени — на континентальном склоне, как правило, не достигая пелагиали, где, наряду с остатками морской биоты, очень медленно накапливается тончайший глинистый материал, источник которого до сих пор остается дискуссионным.

Усредненные концентрации элементов в химическом составе типичного гидротермального раствора (350°) СОХ в сравнении с морской водой даны в монографии К. Ван Довер [Van Dover, 2000] (см. табл. 3). Средние значения концентрации бария в горячих растворах “черных курильщиков” составляют 10–40 мкМ, а в морской воде

Таблица 8. Элементный состав барита (мас. %) из осадков гидротермального поля Троллвегген, хребет Мона [Кравчишина и др., 2019]

Образец	Ba	Sr	Ca	Fe	S	O	Сумма
1	57.60	1.99	0.26	0.44	14.68	24.53	99.5
2	55.58	3.20	0.21	0.7	15.44	20.53	101.4
3	57.69	1.33	4.0	0.51	14.62	25.52	99.7
4	57.19	2.03	4.0	0.93	15.13	25.95	101.2
5	56.03	2.79	4.0	0.60	14.84	23.80	98.1
6	58.28	1.18	4.0	0.57	14.66	25.47	100.5
Среднее	57.06	2.09	0.24	0.63	14.85	25.30	100.2

его концентрации в 66 раз меньше (0.14–0.15 мкМ). Концентрация бария в первичных (end member) горячих растворах на изученных нами гидротермальных полях САХ и ВТП варьирует от 1.64 до 789 мкМ (табл. 9, 10), в зависимости от глубины дна и температуры раствора, а также от состава исходных магматических пород (кислых, базальтов или ультраосновных) [Леин, Иванов, 2009; Богданов и др., 2015].

Концентрации основных катионов металлов также более высокие в растворах (особенно Zn^{2+} — в 4000 раз больше) по сравнению с морской водой (см. табл. 3). Сульфиды цинка наиболее часто сопутствуют бариту в гидротермальных отложениях рифтовых зон. Растворы разных участков рифтовых зон СОХ, даже те, что связаны с базальтами MORB, различаются, в том числе по концентрации в них бария. Например, в растворах гидротермальных полей в районе Азорской горячей точки (САХ), где по сравнению с полями САХ, удаленными от горячей точки, несколько иной химический состав базальтов, меньшая глубина и более низкая температура самих растворов, концентрация бария выше [Богданов и др., 2015]. Горячие растворы гидротермальных полей в серпентинитах САХ тоже отличаются по составу от растворов “черных курильщиков” с базальтами MORB. Концентрации бария в изученных растворах различаются в 18 раз (см. табл. 4).

Гидротермальные поля, помимо рифтовых зон СОХ, обнаружены и в рифтах задуговых бассейнов [Богданов и др., 2006]. Здесь на химический состав гидротермальных растворов влияют “континентальные массы”, что отличает их от рифтов СОХ, удаленных от континентов. Для них характерна более низкая температура (“серые и белые курильщики”) и отчетливая цинковая специализация. Эти факторы сказываются на увеличении в растворах концентрации бария (см. табл. 4). В рифтах задугового спрединга растворы образуются не только в ассоциации с базальтами и андезитами, но и с кислыми вулканитами (дацитами и риолитами).

Содержание бария в гидротермальных рудах заметно варьирует. Анализ содержания барита в рудных столбах различных полей в Тихом океане показал, что на отдельных полигонах присутству-

Таблица 9. Среднее содержание бария (г/т) в сульфидных и сульфат-сульфидных постройках “курильщиков” на гидротермальных полях САХ, по [Масленников и др., 2019]

Гидротермальное поле	Спайр		Трипл Чимней		ТАГ постройка “Мир”	Менез Гвен	Рейнбоу			Логачев	Лаки Страйк	Снейк Пит	
	Образец	4797-М2-3	4797-М2-7	4796-5г	4796-3	4329-М1-2	4582-3	4412-М1-GA	481913g	4819-М1-25g	Gt-13	4383-М1-7В	4330-М2-2
Основные минералы*	Sph	Gt, Py	Sph	Sph	Chp, Py, Gt	Py, Sph	An	Gt, Bo, Dig	Gt	Chp	Py	Chp	Sph, Py
Ва, г/т	0.659	18.93	0.305	0.713	23.15	2567	46.6	27.2	748	0.165	4.87	1.43	0.127
Число проб	11	10	8	12	8	5	6	9	7	2	9	11	6

Примечание. Минералы: Py – пирит, Sph – сфалерит, Chp – халькопирит, Gt – гетит, An – ангидрит, Dig – дигенит, Bo – борнит. Анализы выполнены методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой при содействии лазерной абляции (ЛА ИСП МС).

Таблица 10. Среднее содержание бария (г/т) в сульфидных и сульфат-сульфидных трубах “курильщиков” на гидротермальных полях ВТП, по [Масленников и др., 2019]

Гидротермальное поле	г. Осевая	Галапагосский центр			9°50' (восточная часть ВТП)				
	Образец	AS-2090-1	GR-1648-7	GR-11-51-1	4658-3-2	4631-М2-2.3	4679	4668-4.2	4625-13.3
Основные минералы	Chp	Py	Py, Chp, Dig	Py, Chp	Chp, Sph, Py	Sph	Py, Sph, Chp	Gt	
Ва, г/т	1.433	4.12	0.145	0.07	0.256	6.64	0.03	0.42	
Число проб	9	6	9	11	8	7	4	5	

Примечание. Обозначения минералов приводятся в табл. 8. Анализы выполнены методом ЛА ИСП МС.

Таблица 11. Содержание бария (г/т) в сульфидных и сульфат-сульфидных трубах “курильщиков” на гидротермальных полях задугового спрединга, Тихий океан, по [Масленников и др., 2019]

Гидротермальное поле	Бассейн Пакманус	Манус	Хребет Пуаль, Восточный Манус	Северный Манус, поле Венский лес	Северный Лау	Центральный Лау
Образец	55U07CU-8-3d-11	2255-М1-1	107CH55g	2255-МС-2	2226-3г	2231-10
Основные минералы	Py, Chp	Py, Sph	Py	Py, Gt	Sph, Py	Py, Sph
Ва, г/т	177	242	4.4	20.8	0.39	2.30
Число проб	6	5	4	4	6	8

Примечание. Обозначения минералов приводятся в табл. 8. Анализы выполнены методом ЛА ИСП МС.

ет от 242 до 0.1 г/т бария (см. табл. 10, табл. 11). Такое различие объясняется, в первую очередь, расположением изученных полей на разных глубинах океана, что влияет на давление и температуру растворов. Существует зависимость состава гидротермальных образований от состава исходной магматической породы и других факторов. Содержание многих макро- и микроэлементов в рудных постройках зависит от их возраста. Например, содержание бария в реликтовой постройке “Мир” было выше, чем в активных постройках гидротермального поля ТАГ.

В гидротермальных постройках САХ в направлении от 14° с.ш. к 23° с.ш. наблюдается уменьшение содержания металлов и рост нерудных ком-

понентов на фоне изменения глубины океана [Богданов и др., 2015].

Для большинства известных выходов на дно восстановленных флюидов – гидротермальных и сипов – характерно присутствие микробных матов [Леин, Иванов, 2009]. Гидротермальное поле из многочисленных активных и потухших баритовых столбов высотой до 1 м с низкой температурой флюида ~20°С было обнаружено в 50 м от “черных курильщиков” ($T_{\text{флюида}} = 320^{\circ}\text{C}$) гидротермального поля Локи Кастрл (73°30' с.ш. и 8° в.д., хребет Мона) [Eickmann et al., 2014]. Низко- и высокотемпературные постройки этого поля имеют все признаки участия микроорганизмов в формировании их минерального состава и газо-жидкого состава флюидов, теряющих температуру [Pedersen

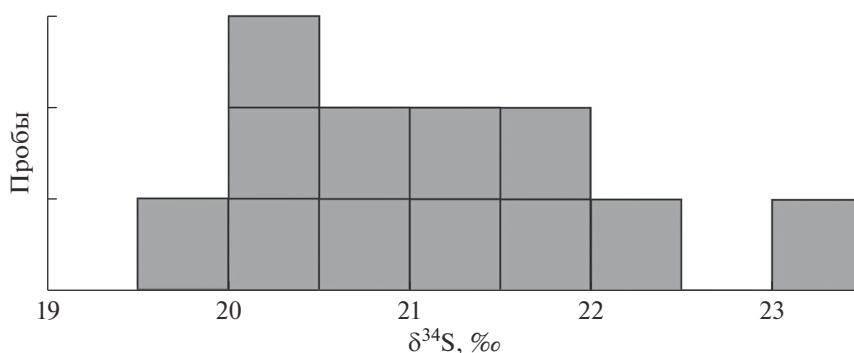


Рис. 3. Изотопный состав серы сульфата барита на гидротермальном поле г. Осевой хребта Хуан де Фука [Леин и др., 1988]. Число квадратов обозначает число проанализированных проб.

et al., 2010; Jaeschke et al., 2012; Eickmann et al., 2014].

Образование низкотемпературной области поля и баритовых столбов стало результатом взаимодействия между высокотемпературными, обогащенными H_2 и CH_4 гидротермальными растворами и морской водой, модифицированной при восстановлении микробного сульфата в поверхностном слое осадка. Соотношения изотопов Sг в баритовых столбах указывают на то, что первоисточником барита являются высокотемпературные гидротермальные флюиды. Однако микробное восстановление сульфата в баритовых отложениях, по-видимому, играет ключевую роль в ремобилизации накопленного барита, который впоследствии повторно осаждается с образованием построек [Eickmann et al., 2014]. Такой тип баритовых отложений может встречаться и на других активных гидротермальных полях СОХ, а подобный механизм образования барита может быть более распространенным, чем считалось ранее.

Об участии морской воды в образовании барита свидетельствует изотопный состав серы SO_4^{2-} барита. Значения $\delta^{34}S$ (19.5–21.5 ‰) (рис. 3) указывают на изотопный состав SO_4^{2-} современной океанской воды [Lein, 1985]. Увеличение значений $\delta^{34}S$ до 34‰ в барите свидетельствует об активном процессе сульфат-редукции в настоящее время [Eickmann et al., 2014].

На гидротермальных полях южной части хребта Мона (71° с.ш., САХ) в осадках и плюме обнаружен барит, однако он не образует построек. В работе [Lanzen et al., 2011] было показано, что диффузные потоки гидротермальных флюидов обогащались растворенным метаном вследствие активности метаногенных бактерий (метаногенеза), распространенных под поверхностью осадка. В элементном составе барита помимо Ва, S, О и Sг содержатся также Са и Fe (см. табл. 8).

Совершенно особые баритовые образования обнаружены вокруг теплых диффузных источников в кальдере г. Осевой (хребет Хуан де Фука – минерализованные трубки бентосных животных (вестиментифер, полихет и др.)).

Ниже приводятся данные по содержанию бария в трубках “курильщиков” на гидротермальных полях осевых рифтовых зон САХ и ВТП (см. табл. 9–11) из коллекции Института минералогии УрО РАН, содержащей гидротермальные трубы из всех океанов, кроме Северного Ледовитого. Образцы собраны членом-корреспондентом РАН В.В. Масленниковым [Масленников и др., 2019]. Усилиями В.В. Масленникова и С.П. Масленниковой удалось изучить состав отдельных зон труб методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляции.

В океане выделяют несколько разновидностей гидротермальных полей в зависимости от их расположения относительно рифтовой системы (рифты СОХ, задугового спрединга, внутриплитного вулканизма), а также от глубины океана и, следовательно, от *PT*-условий и состава исходных изверженных пород (от кислых до ультраосновных) [Богданов и др., 2006].

Помимо черных курильщиков выделяются также серые и белые курильщики. Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН располагает крупной коллекцией гидротермальных образований из Атлантического и Тихого океанов, отобранных с использованием ПОА “Пайсис” и ГОА “Мир-1 и Мир-2”. В последние годы началось изучение гидротермальной деятельности в пределах хребта Мона, на северном продолжении САХ [Кравчишина и др., 2019б; Ключиткин и др., 2021].

Содержание Ва в исследованных нами образцах гидротермальных образований, связанных с базальтами САХ, изменяется от 0.127 до 2567 г/т (по горизонтальному спилу труб – от внешней зоны “А” до зоны канала “С”), а в образцах, связанных с серпентинитами – от 0.165 до 748 г/т (см. табл. 9).

Для установления параметров часто недоступного первичного гидротермального раствора обычно изучают флюидные включения в минералах [Наумов и др., 1991]. Такое исследование было проведено в баритах поля Троллвегген [Кравчишина и др., 2019б]. Установлено, что барит кристаллизовался при снижении температуры от 290 до 130°C из нагретого водно-солевого флюида, с соленостью 2.6–4.4 мас. %, эквивалентной NaCl, т.е. близкого по составу морской воде.

Скорость образования морского барита в окисленных пелагических осадках может также быть использована при реконструкции величины первичной продукции в океане. В открытом океане отношение SO_4^{2-} /соленость – величина, существующая очень долгое время ~8 тыс. лет [Wogcker, Peng, 1982; The Global ..., 1983].

В трубках курильщиков барит накапливается во внешней зоне (“А”) в парагенезисе с пиритом, гетитом, дигенитом, сфалеритом, опалом и почти никогда – с халькопиритом. Содержание барита во внешней зоне труб полей ВТП колеблется в широких пределах – от 0.07 до 6.64 г/т (см. табл. 10). В горячих трубках полей ВТП содержание барита даже во внешней зоне “А” не превышает 1 г/т. В гидротермальных постройках задуговых бассейнов содержание барита выше, чем в осевых рифтовых зонах (см. табл. 11).

Содержание барита в горячих трубах активных построек ТАГ (САХ) меньше, чем в зрелых неактивных постройках (см. табл. 10). Встречаются сульфид-сульфатные гидротермальные трубы с баритом в задуговых бассейнах ВТП (см. табл. 11). Так, на гидротермальном поле Пакманус (задуговой бассейн Манус) содержание барита в ассоциации с пиритом во внешней (“А”) зоне трубы составило 744 и 1037 г/т. В трубках поля Венский Лес (Северный Манус) максимальное содержание барита – 39–44 г/т. Барит обнаружен также в ассоциации с пиритом и гетитом во внешней (“А”) оболочке труб. В троге Окинава на холме Хакурей максимум барита приурочен к средней пиритовой зоне, а не к внешней (“А”) оболочке (см. табл. 11).

В трубках гидротермального поля вулкана Суийо (внутризадуговой бассейн Идзу-Бонинской островной дуги) барита мало – 0.01–0.51 г/т. Температура растворов в этих “малобаритовых” трубках превышает 270°C, что не оптимально для образования барита. Максимальное содержание барита приурочено к внешней оболочке трубы, где он находится в ассоциации с пиритом.

Следует отметить большое разнообразие минеральных ассоциаций на гидротермальных полях внутризадуговых бассейнов западной части Тихого океана по сравнению с полями осевой рифтовой зоны ВТП. В качестве примера можно привести ассоциацию тетраэдрита, реальгара и

галенита в трубках поля Хакурей. В этих трубках барит в значительных количествах присутствует в ассоциации с галенитом в центральной зоне (у канала) в сульфидных рудах.

Из анализа полученных данных следует, что содержание барита выше во внешней зоне (“А”) труб, где барит находится в парагенезисе со среднетемпературными минералами (сфалеритом, пиритом и опалом) внешней оболочки труб. Содержание барита изменяется даже в пределах одной и той же трубы. Появление барита в сульфидных постройках свидетельствует о резком падении температуры растворов и концентраций металлов.

О цикле бария в океане

В гидротермальных постройках САХ среднее содержание бария – 418 г/т, в постройках ВТП – 1.63 г/т, на полях задугового бассейна – 147 г/т. Объяснением такой изменчивости содержания бария может быть разная продолжительность гидротермальной активности. Относительно короткий период гидротермальной стадии наблюдался на полях быстросрединного хребта (ВТП), длящейся до опустошения магматической камеры и наступления эксплозивной стадии, во время которой постройки могут быть уничтожены. На медленноспрединговых хребтах гидротермальная стадия заметно продолжительнее.

Надо признать, что к настоящему времени все еще недостаточно данных относительно геохимического цикла бария [Carter et al., 2020]. Имеющиеся в нашем распоряжении материалы не позволяют построить даже самую простую графическую модель цикла (резервуар–поток). Поэтому пришлось ограничиться предварительной схемой геохимического цикла бария без количественных оценок (рис. 4). Более или менее уверенно можно оценить содержание бария в твердом (1.456×10^6 т/год) и растворенном (0.930×10^6 т/год) стоках с континента в океан. Отдельный интерес представляет процесс образования аутигенного барита в водной толще океана.

Общий поток гидротермального материала составляет 110 млрд т/год (расчет по балансу стронция) [Palmer, Edmond, 1989]. Поток бария в нем составляет более 5.4 млн т/год. Среднее содержание бария в гидротермальных постройках ВТП – 1.63 г/т, САХ – 418 г/т, в задуговых бассейнах – 147.14 г/т. Гидротермальный барит, вероятно, достигает ложа океана (красных глин) и выпадает из круговорота на геологически значимое время.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований в океанах выделены два главных типа барита – седиментационный и диагенетический. Среди диа-

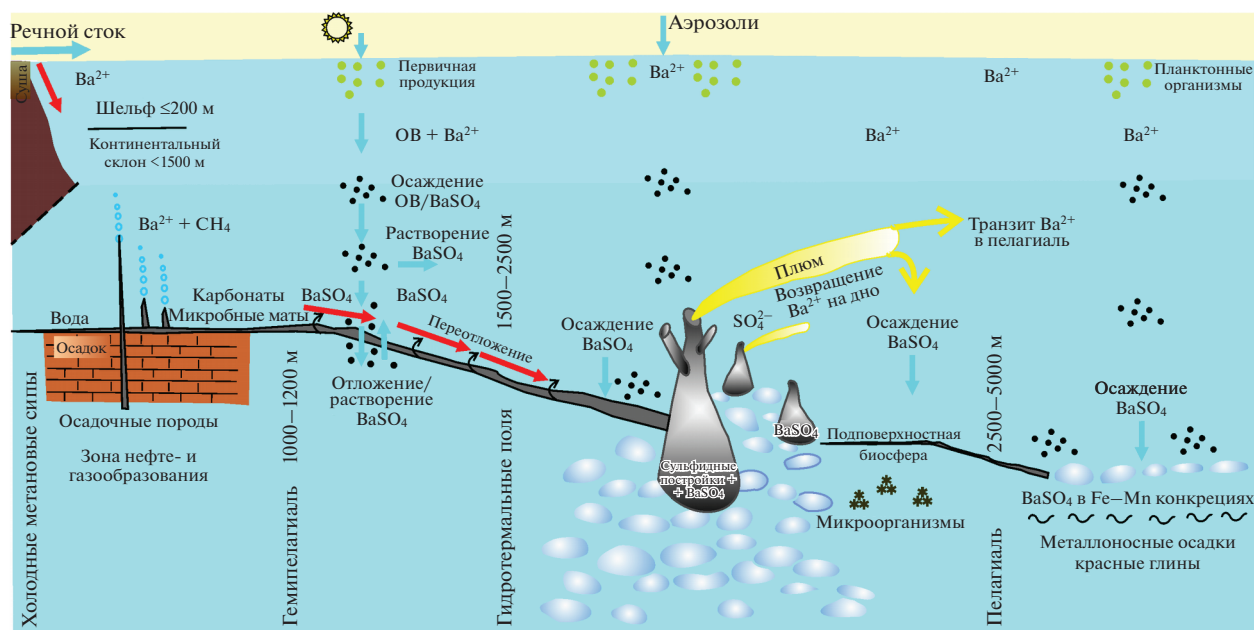


Рис. 4. Предварительная схема геохимического цикла бария в океане и источники бария в донных отложениях дна — от шельфа до пелагиали: осадочные породы континентов, изверженные породы и гидротермы океанского дна, водная толща (взвесь, растворы и коллоиды).

генетических различаются аутигенные бариты, рассеянные в осадках и в железомарганцевых конкрециях, а также сиповые и гидротермальные.

Седиментационный барит поступает на дно в составе взвеси, источником которой вблизи континентов служат, в первую очередь, речной сток и абразия берегов, а в пелагиали — тонкие пелитовые (глинистые) частицы и эоловый материал, а также коллоидные и растворенные соединения и элементы [Лисицын, 1988]. Барит присутствует в пелагиали повсеместно, особенно в металлоносных осадках, в составе рассеянного тонкодисперсного материала и в железомарганцевых микро- и макроконкрециях. Источник бария в пелагиали дискусионен, как в случае седиментационного барита, так и диагенетического. Бесспорным является источник бария только в гидротермальных постройках рифтовых зон океана.

Барит может образовываться в водной толще при наличии лабильного ОВ и создании микро-ниш, аналогичных тем, в которых накапливается, например, биогенный (микробный) метан [Леин, Иванов, 2009]. Похожий механизм образования барита в микронишах взвешенных частиц с восстановительными средами предлагали некоторые авторы [Martinez-Ruis et al., 2018, 2019; Carter et al., 2020; Dymond et al., 1992].

Присутствие бария в водной толще полезно оценивать при изучении уровня первичной продукции и восстановленных микросред в частицах. Не исключено, что образование седиментацион-

ного барита в водной толще океана может быть индикатором величины первичной продукции.

Аутигенные баритовые постройки высотой до 20 м образуются в местах разгрузки “холодных” метансодержащих газОВО-водных растворов (сипов). Содержание барита в таких постройках колеблется, составляя от 25 до 80% общей массы постройки.

При контакте восстановленных гидротермальных растворов с окисленной океанской водой осаждается барит, который мы также относим к диагенетическому типу. По составу газОВО-жидких включений в кристаллах барита, так же как в ангидрите и кальците, можно определить температуру и соленость первичных растворов [Наумов и др., 1991; Кравчишина и др., 2019б]. Температура гидротермальных растворов в черных курильщиках изменяется от 185 до 363°C. Это неблагоприятные условия для образования барита. Максимальный поток бария из плюма (21 м над дном) гидротермального поля в районе сегмента Эндевор оценивается в 151 мкг/см²/год (см. табл. 6). Концентрация бария в первичных горячих растворах варьирует от 1.64 до 780 мкМ. В пелагиали Тихого океана, особенно в металлоносных осадках, содержание бария изменяется от 1.04 до 168 г/т. Появление бария в растворе и барита в гидротермальных постройках свидетельствует о падении температуры растворов и обеднении их металлами.

Содержание барита является максимальным в осадочном веществе поверхностных горизонтов водной толщи с наиболее высоким содержанием ОВ и уменьшается с глубиной, по мере удаления от источника. В ловушечных пробах барий присутствует, главным образом, в виде барита и барий-органических соединений, которые постепенно могут переходить в растворенные формы в глубинных слоях океана и транспортироваться на значительные расстояния, достигая глубоководных красных глин.

К диагенетическим относятся бариты, образующиеся из восстановленных растворов при смешении их с окисленной океанской водой. Среди таких растворов выделяются поровые воды осадков, газовой-водные растворы метановых сипов и гидротермальные растворы рифтовых зон.

Поровые воды осадков участвуют в образовании Fe–Mn-конкреций и корок с включенным в них баритом. Газово-водные растворы, содержащие барий и метан, образуются в условиях катагенеза осадочных отложений, как мы полагаем, в зоне нефте- и метанобразования. Выходы метановых сипов приурочены, как правило, к зоне контакта континентальной и океанической коры, сопряженной с разломной тектоникой. При смешении таких растворов с океанской водой, содержащей SO_4^{2-} , образуется барит. В настоящее время известны месторождения барита, в том числе в виде столбов, в Охотском море.

Гидротермальный барит также образуется при смешении растворов, но только горячих, которые формируются при выщелачивании бария из магматических пород. Часть бария поступает в составе плюма в водную толщу, а ~5% потока гидротермального бария оседает в ассоциации с сульфидными и нерудными минералами в составе построек, иногда в виде баритовых построек, подобных столбам поля Локи Кастл (хребет Мона) [Eickmann et al., 2014]. Оптимальные условия для образования гидротермального барита – низкие и средние температуры (20–200°C) и глубина океана около 1500 м.

Таким образом, барий может рассматриваться как индикатор условий образования биогенного и литогенного, а также седиментационного и диагенетического (флюидного) барита. Цикл бария в открытом океане демонстрирует уникальную комбинацию связей между микробной петлей, пелагическим образованием барита, а также с образованием и экспортом барита в составе оседающих частиц взвешенного вещества, обогащенно-го ОВ.

Стоит еще раз подчеркнуть, что роль эндогенного материала в пелагиали океана явно недооценивается [Леин, Лисицын, 2020]. На гидротермальных полях, особенно в задуговых бассейнах, наряду с сульфидными, присутствуют баритовые

постройки (столбы) с высоким содержанием барита, которые заслуживают внимания как полезные ископаемые и как образования, содержащие редкоземельные и другие микроэлементы [Дубинин, 2006].

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность экипажу и научному составу экспедиций на легендарном НИС “Академик Мстислав Келдыш”.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Подготовка статьи проводилась при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-17-00157).

Работа выполнена в рамках государственного задания (тема № 0128-2021-0006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексеев В.А.* Экологическая геохимия. М.: Логус, 2000. 627 с.
- Астахова Н.В., Липкина М.И., Мельниченко Ю.И.* Гидротермальная баритовая минерализация во впадине Дерюгина Охотского моря // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 1. С. 212–215.
- Блохин М.Г., Ивин В.В., Михайлик П.Е. и др.* Генезис баритов впадины Дерюгина (Охотское море) // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2017. № 1. Вып. 37. С. 51–59.
- Богданов Ю.А., Леин А.Ю., Лисицын А.П.* Полиметаллические руды в рифтах Срединно-Атлантического хребта (15–40° с.ш.): минералогия, геохимия, генезис. М.: ГЕОС, 2015. 256 с.
- Богданов Ю.А., Лисицын А.П., Сагалевиц А.М., Гурвич Е.Г.* Гидротермальный рудогенез океанского дна. М.: Наука, 2006. 526 с.
- Бутузова Г.Ю., Лисицына Н.А.* Влияние вулканизма на осадкообразование // Литология и геохимия осадков Тихого океана (Трансокеанский профиль) // Труды ГИН АН СССР. Вып. 334. М.: Наука, 1979. С. 102–118.
- Гольдшмидт В.М.* Главнейшие работы по геохимии и кристаллохимии. Л.: Госхимтехиздат, 1933. 277 с.
- Гурвич Е.Г.* Металлоносные осадки Мирового океана. М.: Научный мир, 1998. 337 с.
- Деркачев А.Н., Борман Г., Грайнерт Й., Можеровский А.В.* Аутигенная карбонатная и баритовая минерализация в осадках впадины Дерюгина (Охотское море) // Литология и полез. ископаемые. 2000. № 6. С. 568–585.
- Дубинин А.В.* Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
- Клювиткин А.А., Кравчишина М.Д., Боев А.Г.* Потоки осадочного вещества на гидротермальных полях южной части хребта Мона // Докл. РАН. Науки о Земле. 2021. Т. 497. № 1. С. 6–12.
- Клювиткин А.А., Кравчишина М.Д., Немировская И.А. и др.* Исследование седиментосистем Европейской Арктики в 75-м рейсе научно исследовательского судна НИС “Академик Мстислав Келдыш” // Океанология. 2020. Т. 60. № 3. С. 485–487.

- Кравчишина М.Д., Леин А.Ю., Боев А.Г., Прокофьев В.Ю., Стародымова Д.П., Дара О.М., Новигатский А.Н., Лисицын А.П.* Гидротермальные минеральные ассоциации на 71° с.ш. Срединно-Атлантического хребта (первые результаты) // *Океанология*. 2019. Т. 59. № 6. С. 1039–1057.
- Кравчишина М.Д., Новигатский А.Н., Саввичев А.С. и др.* Исследование седиментосистем Баренцева моря и Норвежско-Гренландского бассейна в 68-м рейсе научно-исследовательского судна “Академик Мстислав Келдыш” // *Океанология*. 2019. Т. 59. № 1. С. 173–176.
- Кулинич Р.Г., Обжиров А.И.* Барит-карбонатная минерализация, аномалии метана и геофизические поля во впадине Дерюгина (Охотское море) // *Тихоокеан. геология*. 2003. Т. 22. № 4. С. 35–40.
- Леин А.Ю., Богданов Ю.А., Лисицын А.П.* Процессы гидротермального рудогенеза в Мировом океане – итоги 35 лет исследований // *Докл. РАН*. 2016. Т. 466. № 1. С. 74–77.
- Леин А.Ю., Гальченко В.Ф., Гриненко В.А. и др.* Минеральный и геохимический состав пород с бактериальными обрастаниями из подводных гидротермальных построек // *Геохимия*. 1988. № 9. С. 1235–1248.
- Леин А.Ю., Дара О.М., Богданов О.Ю. и др.* Источники микро- и редкоземельных элементов в гидротермальных постройках приконтинентальных рифтов с осадочным покровом (на примере впадины Гуаймас, южный трог) // *Океанология*. 2018. Т. 58. № 2. С. 269–284.
- Леин А.Ю., Иванов М.В.* Цикл метана в океане. М.: Наука, 2009. 576 с.
- Леин А.Ю., Лисицын А.П.* Роль эндогенного материала в образовании глубоководных осадков океана // *Природа*. 2020. № 5. С. 28–31.
- Лисицын А.П.* Лавинная седиментация и перерывы в осадконакоплении в морях и океанах. М.: Наука, 1988. 309 с.
- Лисицын А.П., Леин А.Ю.* Введение. Тектоника литосферных плит и полезные ископаемые океана // *Мировой океан*. Т. III. Твердые полезные ископаемые и газовые гидраты в океане / Ред. Л.И. Лобковский, Г.А. Черкашев, А.П. Лисицын и др. М.: Научный мир, 2018. С. 11–43.
- Локшин Э.П., Воскобойников Н.Б.* Барий и его свойства. Апатиты: КНЦ РАН, 1996. 168 с.
- Лукашин В.Н., Русаков В.Ю., Лисицын А.П. и др.* Поток осадочного материала, его минеральный и химический состав в районе гидротермального поля Брокен Спур (Срединно-Атлантический хребет, 29° с.ш.) // *Геохимия*. 2000. № 4. С. 370–382.
- Масленников В.В., Масленникова С.П., Леин А.Ю.* Минералогия и геохимия древних и современных Черных курильщиков. М.: РАН, 2019. 832 с.
- Наумов В.Б., Миронова О.Ф., Прокофьев В.Ю., Леин А.Ю.* Исследование флюидных включений в минералах современных подводных гидротермальных построек // *Геохимия*. 1991. № 1. С. 39–45.
- Перельман А.И.* Геохимия. М.: Высшая школа, 1989. 528 с.
- Страхов Н.М.* О генезисе повышенных содержаний элементов в пелагических осадках // *Изв. АН СССР. Серия геол.* 1975. № 3. С. 5–17.
- Albarède F., Michard A., Minster J.F., Michard G.* Strontium-87/strontium-86 ratios in hydrothermal waters and deposits from the East Pacific Rise at 218° N // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1981. V. 55. P. 229–236.
- Aloisi G., Wallmann K., Bollwerk S.M., Derkachev A., Bohrmann G., Suess E.* The effect of dissolved barium in biogeochemical processes at cold seeps // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2004. V. 68. P. 1735–1748.
- Arrhenius G., Bonatti E.* Neptunism and volcanism in the ocean // *Prog. Oceanogr.* 1965. V. 3. P. 7–22.
- Bishop J.K.B.* The barite-opal-organic-carbon association in oceanic particulate matter // *Nature*. 1988. V. 311. P. 341–346.
- Boström K.* The origin and fate of ferromangenes active ridge sediments // *Stockholm Contrib. Geol.* 1973. V. 27. P. 148–243.
- Böttcher M.E., Geprägs P., Neubert N. et al.* Barium isotope fractionation during experimental formation of the double carbonate BaMn(CO₃)₂ at ambient temperature // *Isot. Environ. Health Stud.* 2012. V. 48. P. 457–463.
- Bridgestock L., Hsieh Yu-T., Porcelli D. et al.* Controls on the barium isotope compositions of marine sediments // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2018. V. 481. P. 101–110.
- Broecker W.S., Peng T.H.* Tracers in the Sea. N.Y.: Lamont-Doherty Geological Lab., 1982. 690 p.
- Carter S.C., Paytan A., Griffith E.M.* Toward an improved understanding of the marine barium cycle and the application of marine barite as a paleoproductivity proxy // *Minerals*. 2020. V. 10. P. 421. <https://doi.org/10.3390/min10050421>
- Chan L.H., Drummond D., Edmond J.M., Grant B.* On the barium data from the Atlantic GEOSECS expedition // *Deep-Sea Res.* 1977. V. 24. P. 613–649.
- Chow T.J., Goldberg E.D.* On the marine geochemistry of barium // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1960. V. 20. P. 192–198.
- Coffey M., Dehairs F., Collette O. et al.* The behaviour of dissolved barium in estuaries // *Estuar. Coast. Shelf. S.* 1997. V. 45. P. 113–121.
- Corliss J.B., Dymond J., Gordon L.I. et al.* Submarine thermal springs on the Galápagos Rift // *Science*. 1979. V. 203. P. 1073–1083.
- Dean W., Schreiber B.C.* Authigenic barite, leg 41 deep sea drilling project // *Proc. ODP. Init. Repts.* 1978. P. 105–112.
- Dehairs F., Chesselet R., Jedwab J.* Discrete suspended particles of barite and barium cycle in the open ocean // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1980. V. 49. P. 528–550.
- Dehairs F., Goeyens L., Stroobants N., Bernard P., Goyet C., Poisson A., Chesselet R.* On suspended barite and the oxygen minimum in the Southern Ocean // *Glob. Biogeochem. Cycles*. 1990. V. 4. P. 85–102.
- Dehairs F., Stroobants N., Goeyens L.* Suspended barite as a tracer of biological activity in the Southern Ocean // *Mar. Chem.* 1991. V. 35. P. 399–410.
- Dymond J., Roth S.* Plum dispersed hydrothermal particles: A time series record of settling flux from the Endeavour Ridge using moored sensors // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1988. V. 52. P. 2525–2536.
- Dymond J., Suess E., Lyle M.* Barium in deep-sea sediment – a geochemical proxy for paleoproductivity // *Paleoceanography*. 1992. V. 7. P. 163–181.

- Eickmann B., Thorseth I.H., Peters M. et al.* Barite in hydrothermal environments as a recorder of seafloor processes: a multiple-isotope study from the Loki's Castle vent field // *Geobiology*. 2014. V. 12. P. 308–321.
- Evolution of the global biogeochemical Sulphur cycle / Eds. P. Brimblecombe, A.Yu. Lein. John Wiley and Sons, 1989. 241 p.
- Feely R.A., Geiselman T.L., Baker E.T. et al.* Distribution and composition of buoyant and non-buoyant hydrothermal plume particles from the Ashes vent at Axial volcano, Juan de Fuca Ridge // *J. Geophys. Res.* 1990. V. 95(B. 8). P. 12855–12874.
- Fisher N.S., Guillard R.R.L., Bankston D.C.* The accumulation of barium by marine phytoplankton grown in culture // *J. Mar. Res.* 1991. V. 49. P. 339–354.
- Gingele F.X., Dahmke A.* Discrete barite particles and barium as tracers of paleoproductivity in South Atlantic sediments // *Paleoceanography*. 1994. V. 9. P. 151–168.
- Gonzalez-Munoz M.T., Martinez-Ruiz F., Morcillo F. et al.* Precipitation of barite by marine bacteria – a possible mechanism for marine barite formation // *Geology*. 2012. V. 40. P. 675–678.
- Greiner J., Bollwerk S.M., Derkachev A.N. et al.* Massive barite deposits and carbonate mineralization in the Derugin Basin, Sea of Okhotsk: precipitation processes at cold seep sites // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2002. V. 203(1). P. 165–180.
- Griffith E.M., Paytan A.* Barite in the ocean – occurrence, geochemistry and palaeoceanographic applications // *Sedimentology*. 2012. V. 59(6). P. 1817–1845.
- Jaeschke A., Jørgensen S.L., Bernasconi S.M. et al.* Microbial diversity of Loki's Castle € black smokers at the Arctic Mid-Ocean Ridge // *Geobiology*. 2012. V. 10. P. 548–561.
- Hayes Ch.T., Costa K.M., Anderson R.F. et al.* Global Ocean Sediment Composition and Burial Flux in the Deep Sea // Manuscript submitted to *Global Biogeochemical Cycles*. Published Online: Mon, 8 Feb. 2021. <https://doi.org/10.1002/essoar.10506119.1>
- Hsieh Yu-T., Henderson G.M.* Barium stable isotopes in the global ocean: Tracer of Ba inputs and utilization // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2017. V. 473. P. 269–278.
- Horner T.J., Kinsley Ch.W., Nielsen S.G.* Barium-isotopic fractionation in seawater mediated by barite cycling and oceanic circulation // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2015. V. 430. P. 511–522.
- Khripounoff A., Vangriesheim A., Crassous P. et al.* Particle flux in the Rainbow hydrothermal vent field (Mid-Atlantic Ridge): dynamics, mineral and biological composition // *J. Mar. Res.* 2001. V. 59(4). P. 633–656.
- Kusakabe M., Mayeda S., Nakamura E.* S, O, and Sr isotope systematics of active vent materials from the Mariana back-arc basin spreading axis at 18° N // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1990. V. 100. P. 275–282.
- Lalou C., Brichet E., Poupeau G. et al.* Growth rates and possible age of a North Pacific manganese nodule // *Marine geology and oceanography of the Central Pacific manganese nodule province* / Eds J.L. Bischoff, D.Z. Piper. N.Y., London: Plenum Press, 1979. P. 815–834.
- Lanzen A., Jørgensen S.L., Bengtsson M.M. et al.* Exploring the composition and diversity of microbial communities at the Jan Mayen hydrothermal vent field using RNA and DNA // *FEMS Microbiol. Ecol.* 2011. V. 77. P. 577–589.
- Lein A.Yu.* The isotopic mass balance of sulphur in oceanic sediments (the Pacific Ocean as an example) // *Mar. Chem.* 1985. V. 16. P. 249–257.
- Lukashin V.N., Rusakov V.Yu., Lisitzin A.P. et al.* Study of particle fluxes in the Broken Spur Hydrothermal Vent Field (29° N, Mid-Atlantic Ridge) // *Explor. Mining Geol.* 1999. V. 8. № 3, 4. P. 341–353.
- Martinez-Ruiz F., Jroundi F., Paytan A. et al.* Barium bioaccumulation by bacterial biofilms and implications for Ba cycling and use of Ba proxies // *Nat. Commun.* 2018. V. 9. P. 1619. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04069-z>
- Martinez-Ruis F., Paytan A., Gonzalez-Muñoz M.T. et al.* Barite formation in the ocean: Origin of amorphous and crystalline precipitates // *Chem. Geol.* 2019. V. 511. P. 441–451.
- Monnin C., Jeandel C., Cattaldo T., Dehairs F.* The marine barite saturation state of the world's oceans // *Mar. Chem.* 1999. V. 65. P. 253–261.
- Miyazaki T., Kimura J.I., Chang Q.* Analysis of stable isotope ratios of Ba by double-spike standard-sample bracketing using multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2014. V. 29. P. 483–490.
- Nürnberg C.C., Bohrmann G., Schluter M. et al.* Barium accumulation in the Atlantic sector of the Southern Ocean: Results from 190000-year records // *Palaeogeography*. 1997. V. 12. P. 594–603.
- Palmer M.R., Edmond J.M.* The strontium isotope budget in the modern ocean // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1989. V. 92(1). P. 11–26.
- Paytan A., Griffith E.M.* Marine barite: recorder of variations in ocean export productivity // *Deep Sea Res., Part II*. 2007. V. 54. P. 667–705.
- Paytan A., Kastner M., Chavez F.P.* Glacial to interglacial fluctuations in productivity in the equatorial Pacific as indicated by marine barite // *Science*. 1996. V. 274. P. 1355–1357.
- Paytan A., Mearon S., Cobb K. et al.* Origin of marine barite deposits – Sr and S isotope characterization // *Geology*. 2002. V. 30(8). P. 747–750.
- Pedersen R.B., Rapp H., Thorseth T.H., Lilley M., Bariga F.J.A.S., Baumberger T. et al.* Discovery of a black smoker vent field and vent fauna at the Arctic Mid-Ocean Ridge // *Nat. Commun.* 2010. V. 1. P. 26.
- Rudnick R.L., Gao S.* Composition of the Continental Crust // *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. V. 4 / Eds H.D. Holland, K.K. Turekian. Oxford, UK, 2014. P. 1–51.
- Steen I., Dahle H., Stokke R. et al.* Novel barite chimneys at the Loki's Castle vent field shed light on key factor shaping microbial communities and functions in hydrothermal systems // *Frontiers in Microbiology*. 2016. V. 6. A. 1510.
- Stecher III H.A., Kogut M.B.* Rapid barium removal in the Delaware estuary // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1999. V. 63. P. 1003–1012.
- The Global biogeochemical Sulphur cycle / Eds M.V. Ivanov, J.R. Freney. N.Y., Chichester, Brisbane, Toronto: SCOPE, John Wiley and Sons, 1983. 470 c.
- Van Dover C.* The ecology of deep-sea hydrothermal vents. Princeton: University Press, 2000. 424 p.

Geochemical Cycle of Barium in the Ocean

A. Yu. Lein¹, *, M. D. Kravchishina¹, **

¹*Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Nakhimovskiy prosp., 36, Moscow, 117997 Russia*

**e-mail: lein@ocean.ru*

***e-mail: kravchishina@ocean.ru*

This article discusses a model of the geochemical cycle of barium in the ocean, based on a few own and published data. Barium ion reacts with sulfate ion of various fluids (pore water, gas-liquid and methane-containing cold solutions, hydrothermal sulfate-sulfide solutions of rift zones) to form diagenetic hardly soluble barite. By the distribution of barium in the water column, one can judge the value of primary production in the modern and ancient ocean. The analysis of gas-liquid inclusions in barites allows one to determine the salinity and temperature of primary solutions i.e. restore the physicochemical conditions of mineral formation.

Keywords: barium, barite, ocean, diagenesis, sedimentation, methane seeps, hydrothermal fluids.