

УДК 550.41+551.2/.3+549.21

ГЛУБИННЫЙ ЦИКЛ УГЛЕРОДА И ФОРМИРОВАНИЕ АБИОГЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Сорохтин Николай Олегович¹,
nsorokhtin@ocean.ru

Лобковский Леопольд Исаевич^{1,4},
llobkovsky@ocean.ru

Семилетов Игорь Петрович^{2,3},
ipsemiletov@alaska.edu

¹ Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН,
Россия, 117997, г. Москва, Нахимовский проспект, 36.

² Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,
Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43.

³ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

⁴ Московский физико-технический институт,
Россия, 141701, г. Долгопрудный, Научный переулок, 4, УЛК2.

Актуальность. Выявление механизмов метаморфической трансформации углерода в конвергентных и дивергентных областях Земли, оценка масштабов глубинного переноса и влияние на процессы генерации abiогенных углеводородов в зонах тектонической разгрузки являются одними из наиболее актуальных задач современной геологии.

Цель исследования заключается в описании процессов многостадийного и полициклического преобразования и переноса углерода в коре и мантии. Затянутые в зонах поддвига плит осадки разрушаются, трансформируются и преобразуются метаморфическими процессами. Часть вновь сформированных углеродистых соединений переносится конвективными течениями мантии в рифтовые зоны срединно-океанических хребтов, выносятся на поверхность, разлагаются в присутствии воды и образуют широкий спектр углеводородов и углекислого газа. Там они снова отлагаются на морском дне в виде осадков, образуя карбонатные и углеродсодержащие структурно-вещественные комплексы.

Результаты. Определено, что проявление многоступенчатого механизма физико-химических преобразований в коромантийных областях Земли приводит к тому, что биогенные углеводородные соединения приобретают черты abiогенного происхождения. Выявленный коромантийный цикл углерода является частью глобального процесса циклического переноса углерода из атмосферы в мантию и обратно. Масштабы его проявления, скорее всего, не столь широки, а многочисленные мелкие (мм и доли мм) частицы экзогенного вещества и рассеянного углерода, затянутые в зоны поддвига плит, образуют устойчивый геохимический шлейф коровой направленности в мантии, распространяющийся в плоскости перемещения конвективных потоков. Косвенно о масштабе проявления данного процесса можно судить по объемам дегазации углеводородных и углекислого газов, а также водорода в рифтовых системах земной коры. При этом количество генерируемых углеводородных газов глубинного происхождения не могут формировать крупных газовых и нефтегазовых месторождений, т. к. значительная их часть переносится в атмосферу. Лишь некоторое количество соединений может отлагаться в океанических осадках и формировать в них залежи газогидратов.

Ключевые слова:

Цикл углерода, зоны субдукции, рифтовые зоны, abiогенные углеводороды, коромантийный перенос, геохимия углерода.

Введение

Эволюция океанов тесно связана с процессами конвейерного обогащения земной коры многими химическими элементами и соединениями, которые накапливаются на ее поверхности в конвергентных и дивергентных областях Земли. Исследования геохимического цикла углерода между различными резервуарами традиционно описывают явления его трансформации в коре, гидросфере и атмосфере, при которой важную роль играют живые организмы [1–4]. Подробно рассматривались также вопросы поведения изотопов этого элемента в геохимическом цикле [5]. Рядом исследователей [6–8] был предложен интересный и неоднозначный вариант природы геохимического цикла углерода с привлечением экспериментальных данных о возможных мантийных потоках и резервуарах

углерода, предполагающий значительную подпитку из контактовых зон ядра и нижней мантии Земли за счет его выноса восходящими плюмами в присутствии воды и кислорода.

Проведенные нами исследования закономерностей коромантийного взаимодействия слагающих данные геосферы структурно-вещественных комплексов позволило обосновать наличие глубинной ветви геохимического цикла углерода без привлечения механизмов его генерации во внешнем ядре и нижней мантии, а также без существенного количества воды и кислорода в последней. Основным поставщиком углерода, формирующего его коромантийную ветвь в глобальном цикле, являются отлагающиеся на морском дне осадочные комплексы. Они содержат большое количество соединений данного элемента и представлены карбонатными

осадками биогенного и хемогенного происхождения, а также органическим веществом из пелагических и терригенных отложений и углеродистых сланцев, сносимых с окраин континентов. Затянутые в зоны поддвига плит, эти комплексы претерпевают ряд изменений и погружаются в подлитосферную мантию, где практически полностью разрушаются, переплавляются и в основном выносятся вверх в виде магм и флюидных растворов. Часть соединений углерода и его мономинеральная фракция капсулируются, достигают уровней подлитосферной мантии и переносятся верхнемантийными конвективными течениями в области разгрузки под рифтовыми зонами литосферных плит, где в виде новых соединений снова попадают в гидросферу Земли (рис. 1).

В работе рассмотрен механизм многоступенчатой трансформации углеродистых соединений и переход органического углерода в неорганический и обратно. Это позволяет рассматривать коромантийную ветвь глобального цикла углерода как движение и трансформацию экзогенного углерода в природе без добавления мантийной составляющей данного компонента.

Термодинамические условия в зонах поддвига плит

Происходящие в зонах поддвига плит процессы дегидратации и анатексиса океанической коры развиваются по достаточно сложной многоступенчатой схеме. Все стадии ее преобразования до конца еще не выяснены, однако общую направленность процессов можно представить уже сегодня. Пространственно-временная изменчивость метаморфических преобразований заключается в том, что породные ассоциации поддвигаемой океанической литосферной плиты испытывают прогрессивный метаморфизм в зоне контакта с надвигаю-

щимся континентом. При этом они последовательно проходят стадии преобразования от нижних ступеней к высшим. Формирующийся в этих условиях минерализованный и газонасыщенный флюид перемещается вверх по разломам и, остывая, вызывает ретроградные контактово-метасоматические изменения окружающих горных пород. Многочисленные протрузии ультраосновного состава и офиолиты, пройдя пик изменений, также испытывают ретроградные процессы. Наряду с этим осадочные толщи окраины континента сносятся в океан, смешиваются с пелагическими осадками и совместно с ними затачиваются в зону поддвига плит. Терригенные осадки существенно увеличивают приток углерода в общий баланс и испытывают прогрессивный метаморфизм, омываясь насыщенными гидротермальными растворами. В процессе метаморфических преобразований пород океанической коры оливин, энстатит, магнетит и другие ее тугоплавкие минералы, а также гранаты, возникающие на глубинах экологитового перехода, в большинстве своем удаляются из системы вместе с погружающейся в мантию литосферной плитой. При этом водные флюиды, кремнезем и литофильные соединения ассимилируются формируемыми в зонах поддвига плит силикатными расплавами и преимущественно отжимаются вверх.

Плавление осадков и осадочных пород в зонах субдукции происходит в основном за счет диссипации энергии вязкого трения внутри толщ, а также трения на контакте литосферных плит. К этому добавляется величина глубинного теплового потока, пронизывающего континентальные литосферные плиты, а также снижающая температуру плавления насыщенность толщ водой. Все это позволяет предположить, что температура в зазоре между

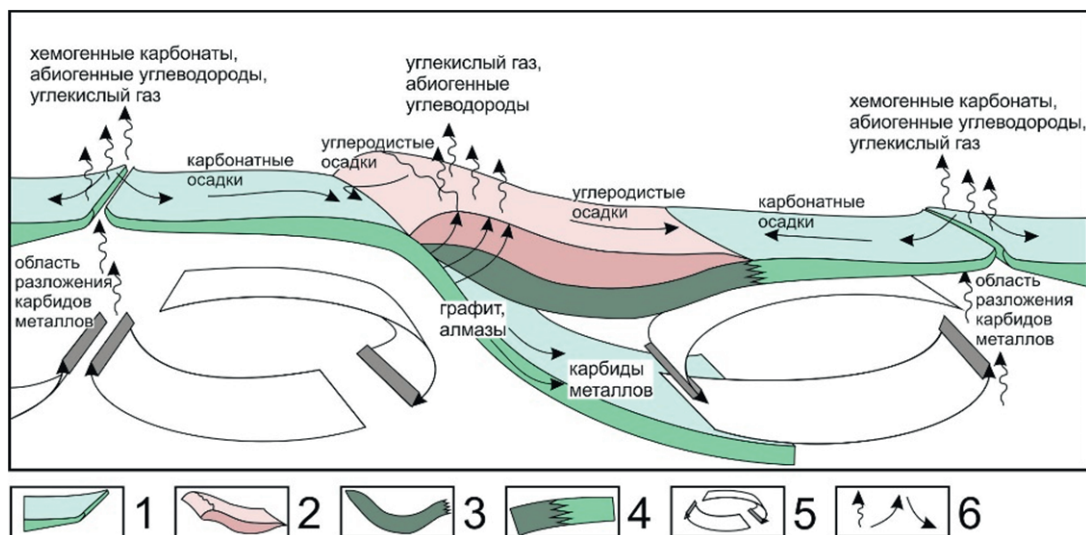


Рис. 1. Коромантийный цикл углерода в океане: 1 – океаническая литосфера, 2 – континентальная кора, 3 – подкоровая литосфера континента, 4 – зона перехода подкоровой литосферы континента к литосфере океанического типа, 5 – направление конвективных течений в верхней мантии, 6 – направление миграции соединений углерода

Fig. 1. Carbon crust-mantle cycle in the ocean: 1 is the oceanic lithosphere, 2 is the continental crust, 3 is the subcore continent lithosphere, 4 is the transition zone of the subcore lithosphere of the continent to the oceanic type lithosphere, 5 is the direction of the convection flows in the upper mantle, 6 is the direction of carbon compound migration

плитами примерно соответствует геотерме континентальной плиты или чуть выше нее. Следовательно, попавшие в зону субдукции образования начинают плавиться только на тех глубинах, где геотерма континентальной плиты пересекается с температурой плавления осадков (рис. 2). При этом температура плавления большинства силикатов в присутствии воды с повышением давления до 5–10 кбар резко снижается до 600–700 °C [9]. Аналогичным образом ведут себя водонасыщенные карбонаты [10] и многие другие соединения. Отмеченные закономерности позволяют заключить, что алюмосиликатные водонасыщенные осадки начинают плавиться уже на глубинах около 50–70 км, а карбонатные – около 80 км.

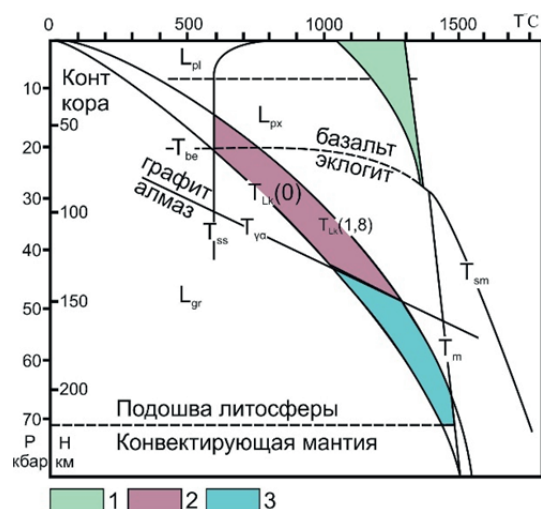


Рис. 2. Термодинамические условия выплавления щелочно-ультраосновных и кимберлитовых магм [11]: 1 – область существования ювенильных мантийных (базальтовых) расплавов; 2 – область существования щелочно-ультраосновных и щелочно-карбонатитовых расплавов; 3 – область существования алмазоносных глубинных расплавов лампроитов, кимберлитов и кальциевых карбонатитов; T_m – температура мантии; T_{sm} – температура солидуса мантийного вещества; T_{be} – температура перехода базальт–эклогит; T_{gr} – температура перехода графит–алмаз; $T_{lk}(0)$ – современная континентальная геотерма; $T_{lk}(1,8)$ – древняя континентальная геотерма на момент времени 1,8 млрд лет назад; L_{pl} , L_{px} и L_{gr} – области устойчивого существования плагиоклазов, пироксенов и гранатовых лерцолитов; T_{ss} – температура плавления водонасыщенных осадков

Fig. 2. Thermodynamic conditions of melting alkali-ultramafic and kimberlite magmas [11]: 1 is the area of juvenile mantle (basalt) melts existence; 2 is the area of alkali-ultramafic and alkali-carbonatite melts existence; 3 is the area of existence of diamond bearing depth melts of lamproites, kimberlites and calcium carbonatites; T_m is the mantle temperature; T_{sm} is the temperature of the mantle matter solidus; T_{be} is the basalt–eclogite transition temperature; T_{gr} is the graphite–diamond transition temperature; $T_{lk}(0)$ is the current continental geotherm; $T_{lk}(1,8)$ is the ancient continental geotherm (1,8 BY ago); L_{pl} , L_{px} and L_{gr} are the areas of existence of plagioclase, pyroxene and garnet lherzolites stable; T_{ss} is the melting temperature of water-saturated sediments

Глубже критического уровня пересечения континентальной геотермы с кривой начала плавления осадочного вещества степень плавления осадочных пород резко возрастает. Поэтому на больших глубинах должна происходить дифференциация образовавшихся расплавов и их разделение по плотности. При этом тяжелые железистые и сульфидные фракции уходят вниз и, в конце концов, погружаясь в глубины конвектирующей мантии, постепенно ассимилируются ее веществом. Легкие же фракции, состоящие из отделившихся флюидов, карбонатных и силикатных расплавов, не имеют возможности подняться вверх и накапливаются (консервируются) в нижних горизонтах континентальных плит (рис. 3, 4), постепенно формируя там очаги щелочно-ультраосновных, карбонатитовых и лампроит-кимберлитовых магм.

В зоне перехода от подошвы континентальной литосферы к конвектирующей мантии, при схожих химических параметрах среды, не наблюдается сколь-нибудь значимых скачков температуры и плотности. Данная граница скорее маркирует фазовый переход мантийного вещества из жесткого состояния в пластичное. Следует ожидать, что в этой зоне процессы дегидратации океанической коры и фрагментов осадочных толщ протекают не в полной мере, поэтому оставшаяся часть воды, углерода, углекислого газа и некоторых других летучих компонентов может погружаться в конвектирующую мантию.

Затягивание в зону субдукции углеродсодержащих соединений приводит к процессу многоступенчатого разложения и трансформации, а также к выделению мономинерального углерода. На глубинах около 120–150 км наблюдается фазовый переход от графита к алмазу, ниже которого располагается область устойчивости последнего. Именно на таких глубинах кристаллизуются алмазы и возникают характерные минеральные ассоциации в эклогитах и гранатовых перидотитах алмаз-пироповой фации глубинности [12]. С другой стороны, известно [13], что на глубинах около 350 км ромбический оливин должен переходить в более плотную кубическую модификацию (шпинелевую фазу) – рингвудит. Однако этот минерал еще нигде не встречался в кимберлитах или алмазных включениях, что, по-видимому, ограничивает максимальную глубину формирования алмазоносных пород 300 км [14] (рис. 2). Обобщая эти данные, удалось более или менее уверенно очертить область равновесного существования в мантии алмазоносных эклогитов и гранатовых лерцолитов [12, 14, 15]. Она оказалась достаточно широкой. При давлении (Р) около 50 кбар температурный диапазон составляет 1120–1380 °C, а при 70 кб – 1300–1500 °C. Для гранатовых лерцолитов эта область не менее широкая и ограничена температурами 900–1400 °C (рис. 2).

Приведенные данные позволяют предположить, что на глубинах, превышающих 250–300 км, углерод снова переходит в фазу графита и, попадая в

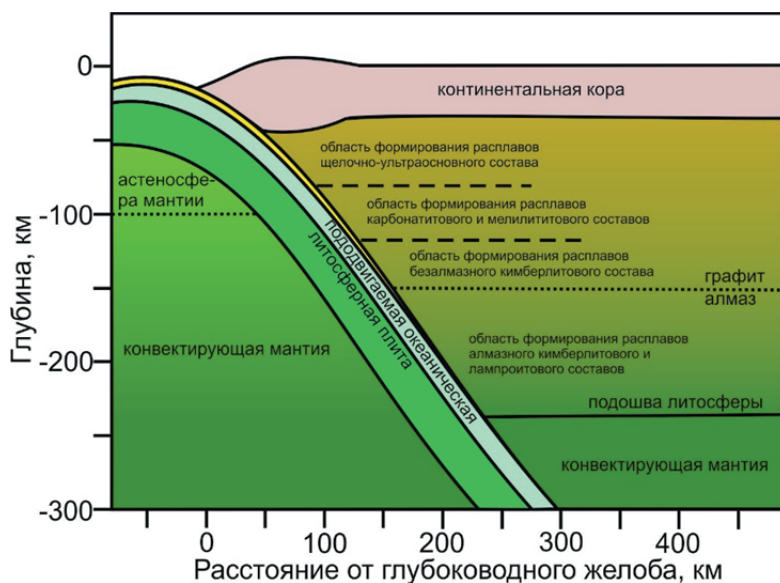


Рис. 3. Затягивание осадочных комплексов океанической коры в зону поддвига плит на большие глубины (до 250 км) и положение областей формирования расплавов глубинных пород

Fig. 3. Pulling oceanic crust sedimentary complexes in the plate subduction zone to great depths (up to 250 km) and position of depth rocks melt formation areas

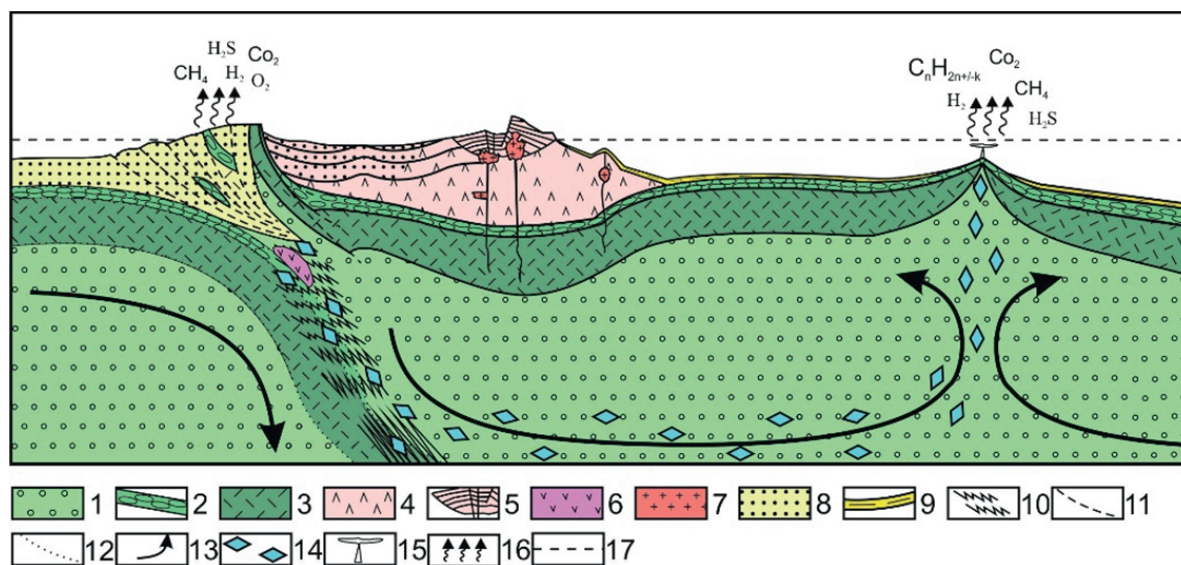


Рис. 4. Механизмы генерации углеводородов abiогенного происхождения в конвергентных и дивергентных обстановках: 1 – астеносфера мантии; 2 – кора океанического типа; 3 – океаническая литосфера; 4 – структурно-вещественные комплексы островодужного типа; 5 – осадочно-вулканогенные комплексы кольдерного типа; 6 – глубинные очаги плавления карбонатитовых и кимберлитовых магм; 7 – гранитоидные интрузии; 8, 9 – осадочные комплексы: 8 – нерасчлененные комплексы осадков океанического и островодужного типов, 9 – океанические осадки; 10 – зона максимального проявления стресс-метаморфизма; 11 – генерализованные тектонические нарушения; 12 – зона частичной дезинтеграции субдуцирующей литосферной плиты; 13 – направление конвективных течений в мантии; 14 – закапсулированные твердые и газожидкие включения дезинтегрированных пород корового состава; 15 – гидротермальные постройки на морском дне; 16 – направление дегазации химических соединений; 17 – уровень океана

Fig. 4. Mechanisms of generation of biogenic origin hydrocarbons under convergent and divergent conditions: 1 is the mantle asthenosphere; 2 is the oceanic type crust; 3 is the oceanic lithosphere; 4 are the island arc type structural-material complexes; 5 are the caldera type sedimentary-volcanogenic complexes; 6 are the depth foci of melting carbonatite and kimberlite magmas; 7 are the granitoid intrusions; 8, 9 are the sedimentary complexes: 8 are the unsubdivided sediment complexes of the oceanic and island arc types, 9 are the oceanic sediments; 10 is the zone of maximum stress-metamorphism manifestation; 11 are the generalized faults; 12 is the zone of partial disintegration of subducting lithospheric plate; 13 is the direction of convection currents in the mantle; 14 are the capsulated solid and gas-liquid inclusions of crustal-composition disintegrated rocks; 15 are the hydrothermal buildups on the seafloor; 16 is the direction of chemical compounds degassing; 17 is the ocean level

область устойчивости карбидов металлов, образует с ними разнообразные соединения. В природе известно небольшое количество минералов-карбидов, которые встречаются в метеоритах, кимберлитах, метаморфизованных ультраосновных породах и в шунгитах. Наиболее известными являются когенит $((\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_3\text{C})$, муассанит (SiC) , танталкарбид $((\text{Ta}, \text{Nb})\text{C})$, ниобокарбид $((\text{Nb}, \text{Ta})\text{C})$, хамрабевит $((\text{Ti}, \text{V}, \text{Fe})\text{C})$, а также соединения ванадия $(\text{V}_8\text{C}_7 \text{ и } \text{V}_2\text{C})$ и хрома (Cr_2C_3) . Столь ограниченное количество минералов карбидов металлов объясняется их глубинным происхождением и склонностью к разложению в низких термобарических условиях и в присутствии воды. Скорее всего, в верхней мантии минералы карбидов металлов имеют более широкое распространение и, следовательно, могут существовать карбиды кальция, алюминия, марганца, железа и ряда других.

Углерод в зонах субдукции

Все химические реакции в зонах поддвига плит необратимы, проходят с поглощением или выделением тепла и в разных окислительно-восстановительных условиях. В реализации всех перечисленных процессов важную роль играет геологическое время, приводящее, в конечном итоге, физико-химические параметры развития складчатой системы в равновесное состояние.

Современные осадочные толщи на морском дне содержат до 20–40 % воды, а диагенетированные разности содержание падает до 10–15 %. При этом в глинистых породах образуются гидрослюда – иллит, смектит, монтмориллонит, каолин и диаспор. Содержится в них и большое количество органического вещества (0,5–1,0 %).

На ранней стадии метаморфических преобразований затягиваемые в зону субдукции осадки и осадочные породы претерпевают процессы их интенсивной дегидратации. Вначале теряется поровая (свободная) вода, затем кристаллизационная, после чего в них развивается сложный ряд эндотермических (связанных с поглощением тепла) метаморфических преобразований, сопровождаемых освобождением воды, CO_2 , кремнезема, щелочей (особенно калия) и литофильных элементов. В зонах проявления максимальных сжатий породы уплотняются и частично запечатывают образующиеся растворы, создавая высокое давление флюида и расширяя поле устойчивости водосодержащих минералов.

Большая часть образующихся таким образом флюидных потоков перемещается снизу вверх и в сторону, перпендикулярно длинной оси складчатости из области высоких давлений в зоны тектонической тени. При существовании тангенциального градиента давления в проницаемой среде всегда будет наблюдаться их движение и переход из одной метаморфической фации в другую (рис. 5). В приведенной схеме удачно отражена специфика соотношения полей метаморфических фаций, где разделяющие их зоны являются обла-

стями перехода от одной фации к другой. Именно в этих зонах на границах полей устойчивости начинаются и интенсивно протекают процессы перекристаллизации минеральных фаз. Анализируя приведенную схему, можно сделать еще один очень важный геодинамический вывод. На больших глубинах, в зонах субдукции, стирается грань контакта литосферных плит, минеральные ассоциации пребывают в условиях физико-химического равновесия, а флюидная фаза приобретает черты сверхкритической жидкости. Возникает данный эффект, прежде всего, благодаря близости химического состава вещества третьего слоя океанической и подкоровой континентальной литосфер. В результате этого погружающаяся в мантию деградирующая океаническая кора, совместно с остатками осадочного чехла, оказывается зажатой между однородными комплексами мантийного состава.

Данный процесс неизбежно приводит к разобщению и изоляции крупных и мелких объемов вещества, капсулированию коровых расплавов, метаморфизованных коровых пород, рассеянного вещества, флюидных растворов и газовой-жидких включений. При этом в подлитосферной мантии газовой-жидкие включения становятся сверхкритическим флюидом и характеризуются исчезновением различий между этими двумя фазами. В условиях вязкого течения среды «капсулы» переносятся в конвектирующую мантию и разносятся на большие расстояния, отрываясь от погружающейся к ядру литосферной плиты или совместно перемещаясь в область восходящего конвективного потока в случае ее выполаживания (рис. 4).

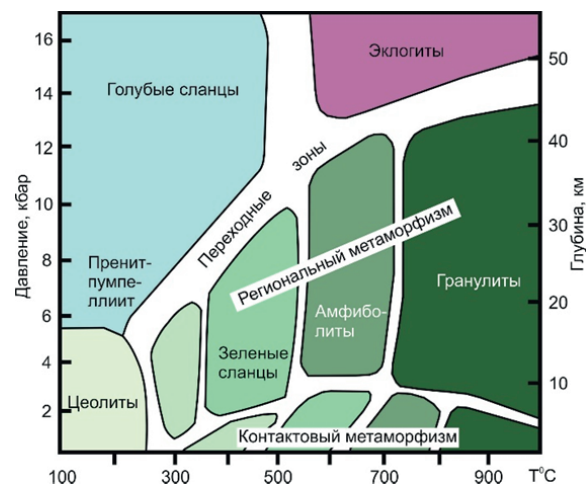
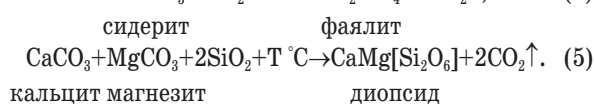
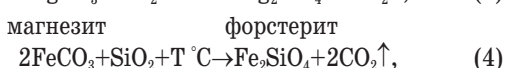
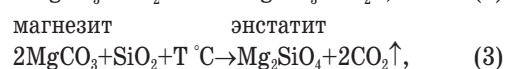
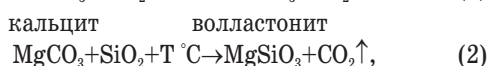


Рис. 5. Схема распределения метаморфических фаций в координатах PT, по [16]

Fig. 5. Metamorphic facies distribution diagram in PT coordinates, after [16]

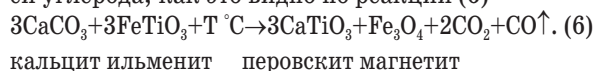
Образование гидротермальных растворов тесно связано с процессами прогрессивного стрессметаморфизма и перегрева водонасыщенной системы горных пород. Попадающие в зону поддвига плит карбонаты трансформируются и разрушаются с

выделением CO_2 . Это приводит к связыванию одних оснований в силикатных фазах, а других – в карбонатах. Так, теплота образования сидерита из составляющих его окислов равна 22,3 ккал/моль, магнезита – 23 ккал/моль, а кальцита – 42,6 ккал/моль [11]. Отсюда следует, что прямая диссоциация карбонатов могла происходить только в горячих участках зон поддвига плит: сидерита и магнезита на глубинах около 80–100 км, а кальцита – на глубинах, превышающих 150 км, т. е. только в областях плавления попавших в зоны субдукции водонасыщенных осадков. Все приведенные ниже реакции являются эндотермическими:



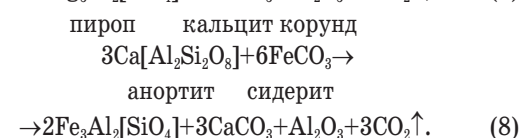
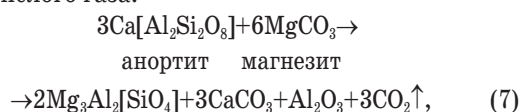
Освобождающийся по реакциям (1)–(5) диоксид углерода растворялся в образующихся расплавах и входил в водно-углекислотный флюид.

В условиях высоких давлений (40–50 кбар), характерных для нижних частей континентальных плит, распад карбонатов, по-видимому, должен сопровождаться окислением двухвалентного железа с образованием плотных кристаллических структур магнетита и восстановлением CO_2 до окиси углерода, как это видно по реакции (6)



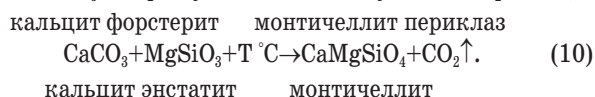
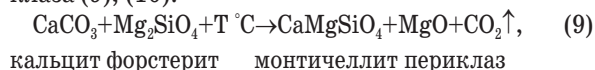
кальцит ильменит перовскит магнетит

На еще больших глубинах происходит образование гранатов, корунда и кальцита, с выделением углекислого газа:



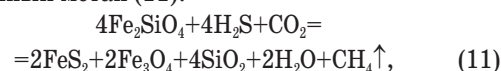
альмандин кальцит корунд

Помимо обменных реакций (6)–(8), при еще больших температурах и давлениях, возможно, происходит и распад карбонатов в присутствии оливина или пироксена с выделением свободной углекислоты, образованием монтichelлит и периклаза (9), (10):

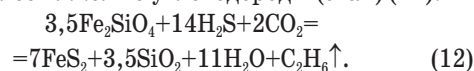


кальцит энстатит монтichelлит

По данным [17] в присутствии углекислого газа (CO_2) и сероводорода (H_2S) оливин (фаялит) образует марказит (FeS_2), магнетит (Fe_3O_4), кварц, воду и abiогенный метан (11):



и даже более тяжелые углеводороды (этан) (12):

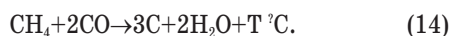
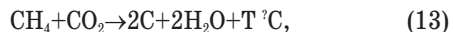


На глубинах более 120–150 км алмазы образуются путем восстановления углерода по реакциям взаимодействия окиси углерода и углекислого газа с метаном или другими углеводородами органического и abiогенного происхождения, затянутыми по зонам субдукции вместе с осадками на большие глубины. Известно, что океанские и сносимые с окраин континента осадки и осадочные породы часто содержат повышенные концентрации органического вещества. Попадая в зоны поддвига плит, органическое вещество подвергается термолитизу и гидролизу, а также быстро проходит все стадии преобразования в углеводороды, нитраты и соединения аммония. Часть из этих подвижных соединений вместе с поровыми водами выжимается из зон поддвига плит еще на самых верхних ее горизонтах. Но какая-то их доля вместе с терригенными породами продолжает путь в глубины мантии. В современных зонах субдукции, где водонасыщенные силикатные расплавы легко выводятся из зон трения плит, температура magmaобразования в них быстро поднимается до уровня плавления базальтов. Поэтому углеводороды по таким зонам не могут проникать глубоко в мантию, поскольку еще задолго до этого они должны практически полностью диссоциировать с образованием рассеянного графита.

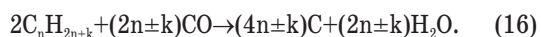
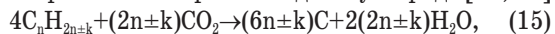
Известно [18], что устойчивость всех без исключения углеводородов существенно уменьшается с повышением температуры и давления. Происходит это за счет разрыва углеродных связей в длинных цепях сложных углеводородных молекул. В результате такого крекинг-процесса в системе постепенно уменьшается содержание углеводородов сложного состава и возрастает концентрация простых углеводородов. Наибольшей устойчивостью обладает метан, выдерживающий нагревы (при обычных давлениях) до 1200 °C. Поэтому при достаточно длительной реакции в условиях высоких температур и давлений, в конце концов, все органическое вещество может превращаться в метан, водород и свободный углерод. Однако температурное разрушение углеводородов – эндотермический процесс, и не может привести к образованию кристаллических фаз углерода. Освобождающийся углерод остается распыленным.

Для образования же кристаллических форм углерода необходимо, чтобы он освобождался благодаря экзотермической реакции, приводящей к снижению внутренней энергии системы. Таким условиям удовлетворяют реакции соединения

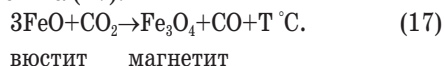
углеводородов с окисью углерода и углекислым газом, протекающие с выделением энергии, например [19]:



В общем случае образование алмазов можно объяснить реакциями взаимодействия углеводородов широкого спектра с оксидами углерода [19, 20]

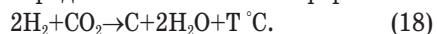


Углекислый газ должен освобождаться за счет термической диссоциации карбонатов в горячих частях зоны поддвига плит по эндотермическим реакциям типа (1)–(5). Окись же углерода, возможно, генерируется и по экзотермической реакции при окислении, например, вюстита до стехиометрии магнетита (17):



Помимо углеводородов чисто органического происхождения в образовании алмазов может принимать участие и abiогенный метан, образующийся, например, по реакциям (43), (45). Данные реакции становятся возможными ввиду многостадийности процесса дегидратации и гидратации в зоне субдукции. Процессы гидратации ультраосновных пород наиболее характерны для условий рифтогенеза, поэтому перечисленные химические реакции будут рассмотрены ниже.

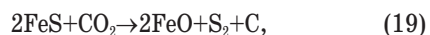
При освобождении водорода и его соединении с углекислым газом реакцию образования мономинерального углерода можно записать в форме:



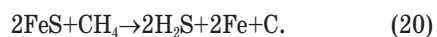
Реакции типа (13)–(16), (18) протекают с выделением энергии, и поэтому могут приводить к кристаллизации углерода (при умеренных давлениях – графита, при высоких – алмаза, а в надкритических условиях снова рассеянного графита).

В качестве иллюстрации, легко рассчитать по энтальпии образования химических соединений [21], что в нормальных РТ условиях по реакции (13) соединения метана с углекислым газом выделяется 24,6 ккал/моль энергии, а по реакции (14) соединения CH_4 с CO заметно больше – 65,9 ккал/моль. При больших давлениях и температурах это отношение может оказаться несколько иным, но всегда энтальпия образования ΔH_f° продуктов реакции по первой схеме будет ниже, чем по второй (т. к. $\Delta H_f^\circ < 0$). Отсюда следует, что из газовой смеси $\text{CO} + \text{CO}_2$ в реакцию кристаллизации углерода, прежде всего, будет поступать CO и лишь затем CO_2 .

Часто в алмазах можно встретить включения сульфидов, особенно пирротина, что делает возможной следующую реакцию освобождения углерода:



или



Важную роль в данном процессе играет также и азот, который в избытке находится в гидротермальных и пневматолитовых растворах:



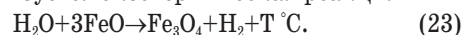
Однако реакции (19)–(21) являются эндотермическими и могут привести только лишь к появлению рассеянного углерода. К тому же, при высоких температурах аммиак неустойчив и, скорее всего, распадется на азот и водород, которые затем поступят во флюид. В дальнейшем часть азота сорбируется растущими кристаллами алмаза и входит в его кристаллическую решетку, но большая часть, вероятно, сохраняется во флюиде.

Помимо углеводородов чисто органического происхождения в кимберлитах, эклогитах и гранатовых перидотитах, сформировавшихся из пород океанской коры, могут возникать простейшие углеводороды abiогенного типа и, особенно, метан. Образуясь за счет биогенного вещества и претерпев ряд физико-химических преобразований, они по сути своего формирования и некоторым характеристикам являются уже abiогенными. Таким образом, происходит стирание грани между биогенной и abiогенной природой углеводородов. Все они формируются за счет экзогенного вещества.

Для образования метана необходимо существенное количество водорода, который можно получить при диссоциации воды на железе. Эта реакция (22) идет с поглощением тепла и в присутствии водного флюида:



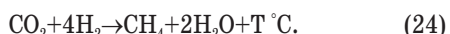
Благодаря окислению двухвалентного (силикатного) железа до стехиометрии магнетита, наоборот, реализуется экзотермическая реакция



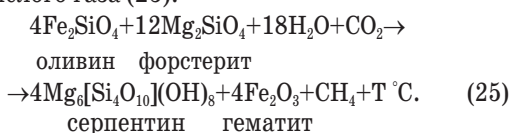
Так как последняя реакция идет с выделением тепла, следовательно, она более предпочтительна, и свободный водород в областях алмазообразования, скорее всего, образуется по реакции (23). Не следует забывать, что магнетит является шпинелевой фазой окислов железа и, следовательно, наиболее устойчив в условиях повышенных давлений. Не исключено поэтому, что часть реакционных камер магнетита вокруг кристаллов оливина и других железистых силикатов образовывается именно таким путем.

Синтез метана происходит по экзотермическим реакциям путем простого соединения CO и CO_2 с водородом или водой. В присутствии катализаторов, например, никеля, карбоната никеля или самородного железа, реакции эти значительно ускоряются и начинают протекать уже начиная с 250–400 °C (правда, при нормальных давлениях). Все эти реакции сопровождаются выделением тепла, поэтому есть основания ожидать, что при более высоких РТ условиях, характерных для зон поддвига плит, они способны протекать и без катализатора (24):

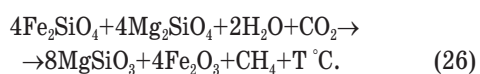




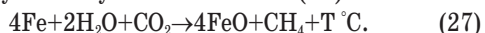
При сравнительно низких температурах зеленосланцевой и эпидот-амфиболитовой фаций метаморфизма (до 400–500 °C) abiогенный синтез метана может происходить по реакции серпентинизации железосодержащих оливинов в присутствии углекислого газа (25):



При более высоких температурах (более 660–700 °C) эта реакция, по-видимому, протекает как побочная при формировании метасоматических кристаллов пироксенов (клиноэнстатита) (26):



Кроме того, abiогенный метан может генерироваться и при прямом окислении самородного железа в присутствии углекислого газа (27):



Рассматривая приведенные реакции выделения метана, не следует забывать, что изотопы углерода легко фракционируют между CH_4 и CO_2 . В abiогенном метане, как и в метане органического происхождения, всегда преимущественно концентрируется легкий изотоп углерода ^{12}C .

В дополнение к сказанному можно добавить, что в работах [22, 23] была экспериментально доказана возможность формирования сложных углеводородов, вплоть до $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ с использованием твердого оксида железа, мрамора и воды. Данная реакция становится возможной при температуре 1500 °C и давлении выше 30 кбар, что соответствует глубинам более 100 км.

Отмеченные здесь и некоторые другие обменные реакции между углеродом и водородсодержащими соединениями должны приводить к формированию сложного состава флюидной фазы кимберлитов. Особо интересны в этом отношении газожидкие включения в алмазах, сохранивших в запечатанном состоянии составы тех флюидов, из которых они в свое время кристаллизовались. Проведенные [24] исследования составов этих включений показали, что в них содержится от 10 до 60 % H_2O ; от 2 до 50 % H_2 ; от 1 до 12 % CH_4 ; от 2 до 20 % CO_2 ; от 0 до 45 % CO ; от 2 до 38 % N_2 ; около 0,5–1,2 % Ar . Кроме того, оказалось, что в этих включениях встречается около 0,5 % этилена (C_2H_4) и от 0,05 до 3 % этилового спирта ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Свободный кислород в таких включениях нигде не обнаружен, что подтверждает восстановительные условия образования алмазов. Весь этот специфический набор газов, по нашему мнению, практически однозначно свидетельствует о преимущественно экзогенном происхождении флюидной фазы, из которой кристаллизовались алмазы в кимберлитах.

Таким образом, необходимые для образования алмазов углеводороды могли поступать в кимбер-

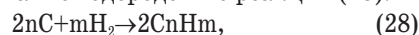
литы как за счет термолитиза органических веществ, затаянутых вместе с карбонатными осадками и терригенными породами в зоны поддвига плит, так и благодаря восстановлению углекислого газа при окислении железа и железосодержащих силикатов. Из этого следует, что весь углерод в алмазах имеет экзогенное происхождение. Для многих зерен алмазов характерны заметные (до 0,25 %) примеси азота, входящего непосредственно в кристаллическую решетку этого минерала [14, 25]. Как и углерод, этот элемент попадает в алмазы из флюидной фазы глубинных сегментов зоны субдукции сформированной за счет плавления затаянутых туда пелагических осадков.

Помимо газожидких включений, в кристаллах алмазов часто встречаются и твердые включения глубинных минеральных ассоциаций, среди которых доминируют сульфиды, но встречается оливин, серпентин, флогопит, омфакит, пироп, альмандин, магнетит, вюстит, самородное железо, хромит и некоторые другие минералы. Практически все твердые включения в алмазах представляют собой минеральные фазы высокого давления эклогитового или перидотитового парагенезиса.

При рассмотрении условий образования алмазов, возникает закономерный вопрос, почему этот исключительно редкий акцессорный минерал в условиях избытка исходных углеродсодержащих соединений (CO_2 и CH_4) не становится породообразующим? Объяснение этому можно дать двоякое. Во-первых, в перегретом и, по-видимому, исключительно жидком кимберлитовом расплаве алмаз, как более тяжелая фракция (с плотностью около 4 г/см³), должен тонуть в очаге кимберлитовой магмы и попадать на подлитосферные уровни мантии. В этих областях алмаз снова переходит в графит, связывается с металлами и формирует целый ряд соединений карбида металлов, которые затем разносятся конвективными течениями по всей мантии. Во-вторых, не исключено, что алмаз кристаллизуется в основном по реакции (14), а количество окиси углерода в системе ограничено. Этим же, вероятно, можно объяснить и чрезвычайную медленность процесса образования алмазов, успевших за время жизни очагов кимберлитовых магм (т. е. за 1–2 млрд лет) сформироваться лишь в небольшие кристаллы и кристаллики.

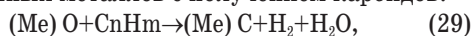
Погружаясь в конвектирующую мантию, углерод и некоторые закапсулированные твердые минеральные соединения и газожидкие включения деградировавших осадочных комплексов не образуют крупных скоплений. Скорее всего, это многочисленные, но мелкие (мм и доли мм) рассеянные частицы вещества, образующие устойчивый геохимический шлейф коровой направленности в мантии, распространяющийся в плоскости перемещения конвективных потоков.

На глубинах около 200–300 км углерод может взаимодействовать с водородом по реакции (28):



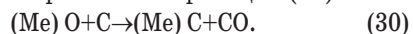
где показатели n и m являются коэффициентами.

Возможно, благодаря именно этой реакции в алмазах встречаются жидкие включения сложных углеводородов, вплоть до спирта. Далее полученные соединения вступают в реакцию (29) с окислами различных металлов с получением карбидов:

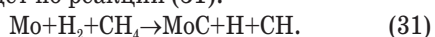


где (Me) – металл.

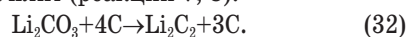
Восстановление окислов металлов углеродом с образованием карбидов в условиях дефицита кислорода может протекать по реакции (30):



Например, при температурах 700–800 °C образование карбида молибдена в присутствии метана и водорода идет по реакции (31):



В близком температурном диапазоне может формироваться карбид лития за счет его спекания с кальцитом (32), который в избытке присутствует в зоне поддвига плит (реакции 7, 8).



При температурах выше 900 °C углерод образует с железом твердый раствор с образованием карбида железа (Fe_3C и Fe_2C) (33).



В породах мантийного состава в присутствии углерода происходит восстановление железа и образование его теллурической фазы. В близких условиях формируется и когенит ($(FeNiCo)_3C$).

Углерод в рифтовых зонах

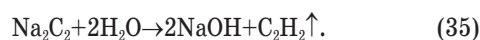
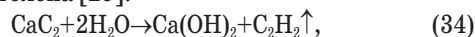
В процессе раздвижения литосферных плит в океанических рифтовых системах возникают открытые трещины, через которые из мантии на поверхность поднимаются базальтовые расплавы. Перекрытая толщей воды океаническая литосфера гидратируется, а в нижних ее горизонтах формируется серпентинитовый слой за счет перекристаллизации оливинсодержащих ультраосновных пород. Глубина проникновения океанской воды ограничивается литостатическим давлением и составляет около 2,3 кбар. Глубже этой отметки серпентин становится настолько пластичным, что залечивает все возникающие в толще литосферы трещины и не позволяет воде проникать глубже [26–30]. Выше все структурно-вещественные комплексы океанской литосферы оказываются существенно гидратированными и содержат в гидросиликатах не менее 5 % связанной воды от общей массы. В серпентинитах при этом содержится не менее 10–11 % связанной воды.

Широко развитые на морском дне гидротермальные системы рифтовых зон выносят в гидросферу огромное количество эндогенного вещества [31, 32], которое генерируется в океанической литосфере и верхней мантии. В результате этого выносятся кремнезем, кальций, магний, марганец, сульфиды металлов, метан, карбонаты, сульфаты и многие другие соединения. В депрессионных структурах на севере хребта Хуан-де-Фука в Тихом океане описаны проявления метана (CH_4), этана (C_2H_6), пропана (C_3H_8), бутана (C_4H_{10}), бензола

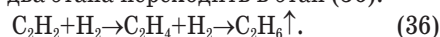
(C_6H_6) и толуола (C_7H_8), которые находятся в ассоциации с H_2O и CO_2 [17]. В гидротермальных полях Срединно-Атлантического хребта обнаружены выходы углеводородов, представленных метаном (CH_4), этаном (C_2H_6), этиленом (C_2H_4), пропаном (C_3H_8) и бутаном (C_4H_{10}) [33]. Естественно ожидать, что в мантии не может генерироваться такое разнообразие углеводородов и все они являются продуктами распада корового (экзогенного) вещества или образуются за счет процессов приповерхностного изменения пород мантийного состава.

Генерация углеродистых соединений в рифтовых зонах может происходить двумя основными способами. Первый из них заключается в переносе мантийными конвективными течениями закапсулированных и рассеянных фрагментов соединений и мономинеральных фаз корового вещества из зон субдукции, а второй реализуется благодаря гидратации мантийных пород океанической литосферы и их серпентинизации (рис. 1).

Перемещаясь в подрифтовые зоны над восходящими конвективными потоками мантии карбиды металлов, твердые частицы корового вещества и газовой-жидкие включения достигают уровней гидратации океанской литосферы (рис. 6). Попадая в область устойчивости минерализованных водных флюидов карбиды легко разлагаются с выделением различных углеводородов и гидроокислов металлов. При этом следует отметить, что температура плавления многих соединений углерода с металлами существенно превышает температуру верхней мантии (≈ 1300 – 1600 °C) и укладывается в диапазон 1000–4000 °C. Этот факт представляется нам крайне важным и указывает на то, что в практически «сухой» мантии соединения карбидов металлов могут находиться в устойчивом равновесном состоянии и сохранять геохимические маркеры своего экзогенного происхождения сколь угодно долго. Например, попадая в приповерхностные зоны рифтов и подвергаясь гидролизу карбиды кальция (34) и натрия (35) разлагаются с выделением ацетилена [29]:



Аналогичные реакции протекают при распаде карбида натрия, калия (K_2C_2) и ряда других металлов. В присутствии металлов ацетилен гидрируется и может в два этапа переходить в этан (36):



Следует отметить, что в обычных условиях процесс гидролиза карбидов щелочных металлов протекает исключительно бурно и приводит к взрыву в случае его быстрого попадания в большое количество воды. В геологической же системе данные процессы протекают исключительно медленно (сотни тысяч и миллионы лет), в субсолидусной среде, при относительно высоких давлениях (несколько кбар) и в присутствии незначительных количеств свободной воды, что позволяет быть уверенным в возможности нормального протекания этих химических реакций.

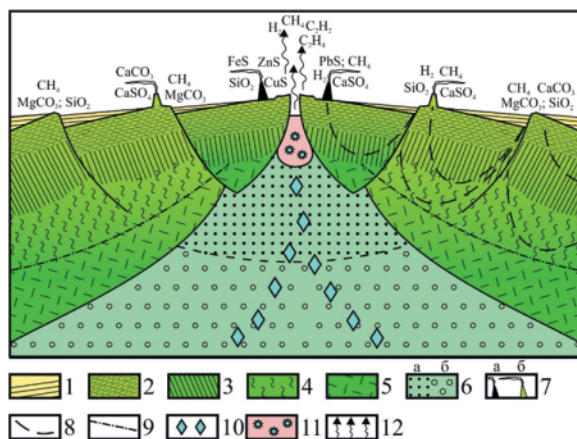
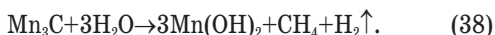
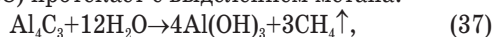


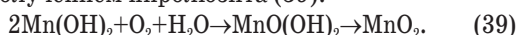
Рис. 6. Геохимия гидротермальных процессов и механизмы генерации соединений углерода в рифтовых зонах срединно-океанического хребта: 1 – осадки; 2 – базальты (подушечные лавы); 3 – долеритовые дайки (комплекс дайка в дайке); 4 – серпентинитовый слой; 5 – подкоровый слой литосферы; 6 – мантия: а) магматический очаг под гребнем срединно-океанического хребта, б) астеносфера; 7 – постройки черных (а) и белых (б) «курильщиков»; 8 – направление движения океанических вод в толще океанической коры; 9 – критический уровень устойчивости воды; 10 – карбиды металлов и закапсулированные твердые минеральные соединения и газово-жидкие включения деградированных осадочных комплексов, перенесенных из зоны субдукции; 11 – область разложения карбидов металлов; 12 – дегазация продуктов распада карбидов металлов

Fig. 6. Geochemistry of hydrothermal processes and carbon compounds' generation mechanism in rift zones of a mid-oceanic ridge: 1 are the sediments; 2 are the basalts (pillow lavas); 3 are the dolerite dykes (dyke complex); 4 is the serpentinite layer; 5 is the sub-crust lithospheric layer; 6 is the mantle: a) magmatic focus under the crest of a mid-oceanic ridge, b) asthenosphere; 7 are the black (a) and white (b) «smokers» buildups; 8 is the direction of oceanic water movement in the oceanic crust; 9 is the critical level of water stability; 10 are the metal carbides and encapsulated solid mineral compounds and gas-liquid inclusions of degraded sedimentary complexes brought from the subduction zones; 11 is the area of metal carbide decomposition; 12 is the degassing of metal carbide decomposition products

Так, гидратация карбида алюминия (37) и марганца (38) протекает с выделением метана:

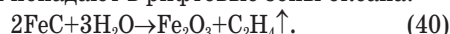


Аналогичным образом протекают и реакции распада карбида бериллия (BeC_2) и лития (Li_2C_2). Образующийся по реакции (38) гидроксид марганца легко окисляется в присутствии кислорода, который в достаточных количествах присутствует в воде. Реакция происходит по двухступенчатой схеме с получением пиролюзита (39):

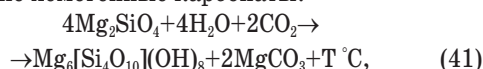


Распад карбида железа сопровождается выделением этилена (40), однако данная реакция, скорее всего, не имеет широкого распространения в

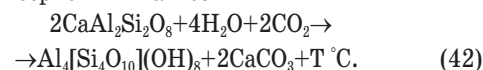
природе ввиду того, что основная масса железа стремится погрузиться в нижние части мантии и не формирует ощутимого количества карбидов, которые затем попадают в рифтовые зоны океана:



Процессы гидратации приповерхностных слоев мантии в рифтовых системах приводят к химическим реакциям перекристаллизации горных пород и формированию карбонатных и кремнеземистых соединений, которые выносятся из глубин океанической коры и отлагаются на морском дне. Все реакции необратимы и протекают с выделением энергии. Основными из них являются реакции гидратации оливинсодержащих пород океанической коры, связывающие углекислый газ (CO_2) и формирующие хомогенные карбонаты:



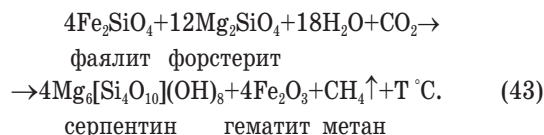
форстерит серпентин магнезит



анортит каолин кальцит

Благодаря описанным в данных реакциях процессам в океан постоянно привносится исходный материал для нормальной жизнедеятельности скелетных организмов (кораллов, моллюсков фораминифер и коколитофорид), которые преобразуют растворенные хомогенные карбонаты в породы биогенного происхождения.

При гидратации оливинов в рифтовых зонах, в процессе окисления двухвалентного силикатного железа до трехвалентного состояния, в присутствии углекислого газа образуется abiогенный метан:



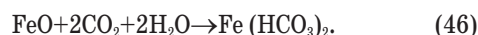
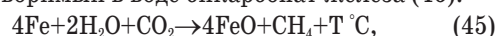
серпентин гематит метан

Большая часть образованного метана окисляется (служит пищевой базой) метан-потребляющими бактериями, которые принимают участие в формировании органического вещества (44):



Часть метана переносится в атмосферу, а некоторое количество этих летучих соединений может сохраняться в океанических осадках и формировать в них углеводородные залежи газогидратов [34].

Поднимающееся к поверхности мантийное вещество в незначительных количествах содержит металлическое железо (Fe), которое, окисляясь водой, генерирует abiогенный метан (45), а далее, соединяясь с углекислым газом (CO_2), образует хорошо растворимый в воде бикарбонат железа (46):



Изотопная геохимия углерода

Рассматривая закономерности геохимических преобразований соединений углерода, стоит напомнить, что, как было показано выше, они имеют изначально экзогенное происхождение, а их изотопный состав зависит от составов участвующих в химических реакциях соединений. В рифтах и зонах поддвига плит изотопная система углерода имеет свои генетические особенности и вариативность сдвигов. Исходя из этого, изотопно-геохимические преобразования углерода целесообразно описать последовательно от конвергентных к дивергентным границам океанических литосферных плит.

Определить изотопные сдвиги углерода в зоне субдукции, образованного по реакциям (13), (14) из abiогенного метана ($C_{мет}$) и карбонатного углерода ($C_{карб}$), можно следующими выражениями:

$$\delta^{13}C_{алм} = \frac{\delta^{13}C_{мет} + \delta^{13}C_{карб}}{2}, \quad (47)$$

$$\delta^{13}C_{алм} = \frac{\delta^{13}C_{мет} + 2 \cdot \delta^{13}C_{карб}}{3}. \quad (48)$$

Изотопные сдвиги углерода в алмазах, которые сформировались по реакциям (15), (16) с участием органического углерода ($C_{орг}$) из углеводородов широкого спектра $C_nH_{2n \pm k}$ можно определить следующим выражением (49):

$$\delta^{13}C_{алм} = \frac{4n \cdot \delta^{13}C_{орг} + (2n \pm k) \cdot \delta^{13}C_{карб}}{6n \pm k}. \quad (49)$$

При образовании алмазов по реакции (18) можно принять, что $\delta^{13}C_{алм} \approx \delta^{13}C_{карб}$.

Изотопный сдвиг углерода в abiогенном метане, который образуется в срединно-океанических хребтах, приблизительно равен от -13 до -14 ‰ [35]. Отклонение изотопной сигнатуры органического вещества чаще всего составляет $\delta^{13}C_{орг} \approx -15$ до -50 ‰, и в среднем равен -25 ‰ [36]. В эпоху накопления железистых осадков, около 2,3–2 млрд лет назад, для карбонатного углерода наблюдалась положительная изотопная аномалия со сдвигом до $+13$ ‰ [37]. Следовательно, используя уравнение (47) при среднем значении $\delta^{13}C_{мет} \approx -25$ ‰, можно определить, что $\delta^{13}C_{алм} \approx -6$ ‰. Подобные распределения изотопных сдвигов по выражению (48) расположены в пределах от $+0,3$ ‰ до $-6,3$ ‰ [30].

Выполненные теоретические оценки изотопных отношений в алмазах в общем соответствуют имеющимся экспериментальным данным. Так, в работе [38] приводятся результаты послойного анализа вариаций изотопных отношений углерода в индивидуальных кристаллах алмазов и показывается, что в большинстве случаев наблюдается закономерный тренд изменения изотопных отношений углерода от центра кристаллов к периферии. Ядра кристаллов всегда обогащены легким изотопом ^{12}C , а внешние оболочки «утяжеляются» изотопом ^{13}C . При этом общее смещение изотопных составов достигает 4 ‰ и в среднем меняется от

$-11,01$ ‰ в центре алмазов до $-7,32$ ‰ на их поверхности.

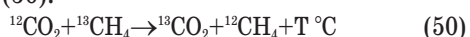
Скорее всего, выявленные изменения изотопного состава углерода в алмазах свидетельствуют о начальном росте кристаллов за счет биогенного углерода. При этом по мере погружения литосферных плит в зону субдукции их дальнейший рост происходил с участием глубинного хемогенного углерода, образующего относительно утяжеленную оболочку. Исходя из этого, мы можем заключить, что большинство кристаллов алмазов образуются из смеси биогенного и abiогенного метана, а также продуктов разложения карбонатов различного генезиса.

Не менее интересную особенность распределения изотопов в алмазах разного парагенезиса выявили в [39]. При изучении зерен алмазов из эклогитовых и перидотитовых ксенолитов они обнаружили, что описанные выше распределения $\delta^{13}C_{алм}$ относятся только к кристаллам, образовавшимся в кимберлитовой матрице и эклогитах. Алмазы перидотитового парагенезиса характеризуются сравнительно узким распределением $\delta^{13}C_{алм}$ (от -2 до -8 ‰) со средним значением -6 ‰. По-видимому, данная особенность связана с тем, что в кимберлитах и эклогитах алмазы могли формироваться из экзогенного углерода, содержащего органические карбонаты и углеводороды. Именно этим можно объяснить большой разброс вариаций $\delta^{13}C_{алм}$ в данных породных комплексах. В противоположность этому, в алмазы перидотитового парагенезиса, углерод мог поступать только из хемогенных карбонатов, образовавшихся еще на стадии гидратации пород бывшей океанской коры по реакциям типа (41), (42), и хемогенного метана, генерировшегося по реакциям типа (43).

Как уже отмечалось выше, весь углерод, генерируемый в рифтовых зонах, формируется двумя основными способами. Первый из них предполагает его перенос из зон субдукции конвективными течениями в верхней мантии, а второй – за счет гидратации основных и ультраосновных пород океанической литосферы. В процессе переноса рассеянного углерода, карбидов металлов и закапсулированных частиц корового вещества из зон поддвига плит его изотопные сдвиги будут отвечать тем показателям, которые сформировались в родоначальной геодинамической обстановке. Следовательно, в рифтовой зоне происходит наложение спектров изотопных сдвигов углерода, характерных для зон субдукции и сформированных «in situ» за счет гидратации пород океанической литосферы.

Рассматривая основные закономерности изотопных сдвигов углерода в системе «черных курильщиков» рифтовых зон, можно заключить, что отрицательные значения $\delta^{13}C \approx -13$ – -14 ‰ в метане не соответствуют средним значениям изотопного состава HCO_3^- и CO_2 океанических вод $\delta^{13}C = -5,5$ ‰. Данный факт можно объяснять фракционированием изотопов углерода при образовании метана из углекислого газа.

Исходя из принципа Ле Шателье можно заключить, что химическая реакция, протекающая с выделением тепла, всегда развивается по пути наибольшего снижения внутренней энергии (энтальпии). Следовательно, из углекислого газа со смесью легких и тяжелых изотопов углерода в реакции образования метана (CH_4) должны участвовать преимущественно атомы легкого изотопа ^{12}C , т. к. тепловой эффект реакции фракционирования изотопа ^{12}C , в сравнении с изотопом ^{13}C , достигает 0,412 ккал/г [11]. Данный эффект работает в сторону «облегчения» углерода в образующемся метане. Таким образом, обменная изотопная реакция имеет вид (50):



и развивается слева направо.

Отклонение изотопной сигнатуры метана в черных курильщиках обычно составляет $\delta^{13}\text{C} \approx -13$ – -14 ‰, а составы растворенных в океанических водах HCO_3^- и CO_2 характеризуются значениями, близкими к $\delta^{13}\text{C} = -5,5$ ‰ [35]. Отсюда видно, что реакция изотопного обмена между углекислым газом и метаном, как это следует из реакции (51), происходит в направлении снижения $\delta^{13}\text{C}$ в метане. В дальнейшем, в процессе его переработки метанпоглощающими бактериями, происходит дополнительное облегчение состава углерода в формирующемся органическом веществе ($\text{C}_{\text{орг}}$) бактериальных сообществ. При этом органическое вещество приобретает экстремально низкие значения сдвигов $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ до -50 ‰ и даже до $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}} \approx -80$ ‰. Этим же явлением, по-видимому, можно объяснять и возникновение минимумов в распределении $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ в болотных газах четвертичных отложений и в залежах сланцевого газа.

Заключение

Изучая процессы коромантийного цикла углерода, нельзя не затронуть проблему его содержания в мантии Земли. Данный вопрос не может иметь однозначного ответа, и его решение лежит в плоскости выявления косвенных признаков, позволяющих нам с той или иной степенью достоверности на него ответить. Так, в изверженных породах основного состава рассеянный углерод характеризуется очень малыми концентрациями – от 10 до 100 г/т, и дефицитом тяжелого изотопа $\delta^{13}\text{C} = -22$ – -27 ‰. При этом углерод, содержащийся в земной коре, более тяжелый $\delta^{13}\text{C} = -3$ – -8 ‰ [40], а приведенные значения характерны и для показателей изотопных сдвигов в алмазах. В толеитовых базальтах океанических рифтовых зон содержится от 20 до 170 г/т углерода с изотопными сдвигами около -5 ‰ [41]. При этом следует учитывать два фактора, которые существенно сокращают приведенные показатели нахождения свободного углерода в мантии Земли. С одной стороны, его часть находится там в атомарном состоянии и входит в кристаллическую решетку силикатов [42], а с другой, определенная его доля является продуктом

переноса конвективными течениями мантии из зон поддвига плит в рифтовые системы и участвует в коромантийном цикле экзогенного углерода.

Приведенные данные показывают, что в мантии Земли может содержаться ничтожно малое количество углерода, а его суммарные концентрации могут существенно отличаться в меньшую сторону от принятых. По данным [43], в карбонатах земной коры связано около $3,91 \cdot 10^{23}$ г CO_2 и около $1,95 \cdot 10^{22}$ г органического углерода ($\text{C}_{\text{орг}}$). Существенная часть этого вещества в виде осадков отлагается на морском дне и склонах континентов и участвует в конвейерном процессе коромантийного цикла углерода совместно с дрейфом литосферных плит и формированием конвергентных и дивергентных структур на их границах.

Обращает на себя внимание тот факт, что в рифтовых зонах наблюдается широкий спектр проявления углеводородных газов – от метана (CH_4) и этана (C_2H_6) до пропана (C_3H_8) и бутана (C_4H_{10}). При этом сами по себе сложные углеводороды в свободном состоянии при высоких РТ условиях становятся неустойчивыми и стремятся распадаться на более простые, вплоть до метана (CH_4). Это свидетельствует о том, что генерация перечисленных соединений происходит в приповерхностных и низкотемпературных условиях среды, а не за счет их выноса из глубокой мантии. По-видимому, данное разнообразие составов углеводородных соединений можно объяснить тем, что в условиях высоких температур и давлений сухой мантии карбиды металлов остаются устойчивыми, а их распад начинается только при достижении ими уровней гидратации, т. е. ниже 400°C .

Анализ изотопно-геохимических данных показывает, что в рифтовой зоне, наряду с широким спектром образования углеводородных газов, наблюдается и эффект интенсивного фракционирования изотопов углерода, разброс значений которых может варьировать в очень больших пределах. Связано это с тем, что наряду с процессами «in situ» сюда конвективными течениями привносится углерод из зон субдукции, обладающий своими изотопными характеристиками и относящийся к другому генетическому типу. Например, это может приводить не только к искажению данных радиоуглеродного анализа, но и к получению не имеющих объяснений значений возраста углерода в различных формах.

Исследованные нами процессы позволяют сделать вывод, что коромантийный цикл углерода связан с образованием данного элемента в одних геодинамических условиях и его переносом за счет дрейфа литосферных плит в другие. В результате этого он подвергается многостадийному преобразованию из хомогенного состояния в биогенное и обратно, а также погружению в мантию на уровни ее конвективного перемешивания и выносу на поверхность через рифтовые зоны (рис. 1). Практически весь углерод при этом имеет экзогенное проис-

хождение. Данный процесс тесно связан с короатмосферным циклом углерода, т. к. первичным его поставщиком является углекислый газ и продукты преобразования (карбиды, карбонаты, углеводороды, органическое вещество). Вместе они формируют глобальный цикл углерода в природе.

Количество генерируемых описанными способами углеводородных газов abiогенного происхождения не может обеспечить формирование крупных газовых и нефтегазовых месторождений, т. к. значительная их часть переносится в атмосферу. Лишь некоторое количество углеводородных соединений может отлагаться в океанических осадках и формировать в них залежи газогидратов [34]. Предполагается, что предложенный механизм глубинной трансформации углерода, включая образование CH_4 , может быть использован для объяснения происхождения CH_4 с радиоуглеродным возрастом значительно моложе современного [44], что важно для более широкого понимания природы массивного выброса пугрыковского газаобнаруженного на шельфе морей Восточной Арктики [45], который контролируется состоянием подводной мерзлоты [46]. Отметим, что процессы седиментации в этом регионе, и особенно в море Лаптевых и западной части Восточно-Сибирского моря, определяются транспортом и трансформацией наземного органического вещества эрозийного происхождения [47–58]. Вклад речного фактора в седиментационные процессы был более значим в начале Голоцена [57], а в настоящее время основ-

ная часть органического речного вещества переносится в растворенной форме [58].

Одним из основных выводов проведенных исследований является фактор отсутствия необходимости привлечения большого количества воды для реализации физико-химических преобразований корового вещества в астеносфере мантии. Приведенные в статье данные позволяют заключить, что предложенное впервые в 20-е гг. прошлого столетия академиком А.Е. Ферсманом понятие глобального цикла углерода следует расширить, включив в него процессы мантийного переноса углерода из зон субдукции в рифтовые системы. Следовательно, к традиционной ветви короатмосферного цикла углерода следует добавить коромантийную составляющую. Масштабы ее проявления, скорее всего, не столь широки, а многочисленные мелкие (мм и доли мм) частицы экзогенного вещества и рассеянного углерода могут образовывать устойчивый геохимический шлейф коровой направленности в мантии, распространяющийся в плоскости перемещения конвективных потоков. Косвенно о масштабе проявления данного процесса можно судить по объемам дегазации углеводородных и углекислого газов, а также водорода и его соединений в рифтовых системах земной коры.

Работа выполнена в рамках гранта РФ № 14-5000095 и государственных заказов № 0231-2015-0008 и № 0149-2014-0025. И.П. Семилетов благодарит за поддержку Правительство Российской Федерации (грант 14Z50.31.0012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Успенский В.А. Баланс углерода в биосфере в связи с вопросом о распределении углерода в земной коре. – Л.: Гостехиздат. Ленингр. отд-ние, 1956. – 101 с.
2. Бурков В.Д., Крапивин В.Ф., Шалаев В.С. Сбалансированная модель глобального биохимического круговорота углерода // Лесной Вестник. – 2012. – № 9. – С. 86–93.
3. Романкевич Е.А., Ветров А.А. Массы углерода в гидросфере Земли // Геохимия. – 2013. – № 6. – С. 483–509.
4. Крапивин В.Ф., Шалаев В.С. Бурков В.Д. Моделирование глобальных циклов углерода и метана // Лесной Вестник. – 2015. – № 1. – С. 170–176.
5. Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода. – М.: Недра, 1968. – 226 с.
6. Добрецов Н.Л., Шацкий А.Ф. Глубинный цикл углерода и глубинная геодинамика: роль ядра и карбонатитовых расплавов в нижней мантии // Геология и геофизика. – 2012. – Т. 53. – № 11. – С. 1455–1475.
7. Значение геологии, экспериментальной петрологии и сейсмотомографии для комплексной оценки субдукционных процессов / Н.Л. Добрецов, И.Ю. Кулаков, К.Д. Литасов, Е.В. Кукарина // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56. – № 1–2. – С. 21–55.
8. Проблемы, связанные с кристаллогенезисом и глубинным циклом углерода / Н.В. Соболев, Н.Л., Добрецов Э. Отани, Л.А. Тэйлор, Г.-П. Шертл, Ю.Н. Пальянов, К.Д. Литасов // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56. – № 1–2. – С. 5–20.
9. Жариков В.А. Основы физико-химической петрологии. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 420 с.
10. Paleotemperatures in the northern North Sea Basin. Petrology and the Continental Shelf of North-West Europe / B.S. Cooper, S.H. Coleman, P.C. Barnard, J.S. Butterworth // Geology. – 1975. – V. 1. – P. 487–492.
11. Сорохтин О.Г., Митрофанов Ф.П., Сорохтин Н.О. Происхождение алмазов и Перспективы алмазоносности восточной части Балтийского щита. – Апатиты: КНЦ РАН, 1996. – 144 с.
12. Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. – Новосибирск: Наука, 1974. – 264 с.
13. Ringwood A.E., Major A. The system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--Fe}_2\text{SiO}_4$ at high pressures and temperatures // Physics of Earth and Planetary Interiors. – 1970. – V. 3. – P. 89–108.
14. Доусон Дж. Кимберлиты и ксенолиты в них. – М.: Мир, 1983. – 300 с.
15. Kennedy C.S., Kennedy G.C. The equilibrium boundary between graphite and diamond // Journal of Geophysical Research. – 1976. – V. 81. – P. 2467–2470.
16. Oscillatory zoning in metamorphic minerals: an indicator of infiltration metasomatism / B.W.D. Yardley, C.A. Rochelle, A.C. Barnicoat, G.E. Lloyd // Mineralogical Magazine. – 1991. – V. 55. – P. 357–365.
17. Cruse A.M., Seewald J.S. Chemistry of low-molecular weight hydrothermal fluids from Middle Valley, Northern Juan de Fuca Ridge // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2006. – V. 70. – P. 2079–2092.
18. Карпер П. Курс органической химии. – М.: Госхимиздат, 1962. – 1216 с.
19. Сорохтин О.Г. Тектоника литосферных плит и происхождение алмазоносных кимберлитов. Общая и региональная геология. – М.: ВИЭМС, 1985. – 47 с.
20. Сорохтин О.Г. Строение континентальных литосферных плит и происхождение кимберлитов // Проблемы теоретической

- геодинамики и тектоника литосферных плит. – М.: Изд-во Ин-та океанологии АН СССР, 1981. – С. 161–168.
21. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Хомаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). – М.: Атомиздат, 1971. – 240 с.
22. The evolution of multicomponent system at high pressures: VI. The thermodynamic stability of the hydrogen-carbon system: the genesis of hydrocarbons and the origin of petroleum / J.F. Kenney, V.A. Kutcherov, N.A. Bendeliani, V.A. Alekseev // Proc. of the National Academy of Sciences of the USA. – 2002. – V. 99. – P. 10976–10981.
23. Synthesis of hydrocarbons from minerals at pressures up to 5 GPa / V.A. Kutcherov, N.A. Bendeliani, V.A. Alekseev, J.F. Kenney // Doklady Physical Chemistry. – 2002. – V. 387. – P. 328–330.
24. Melton C.E., Giardini A.A. The composition and significance of gas released from natural diamonds from Africa and Brazil // American Mineralogist. – 1974. – V. 59. – P. 775–782.
25. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. – М.: Наука, 1973. – 264 с.
26. Agte C., Moers K.Z. Methoden zur Reindarstellung hochschmelzender Carbide, Nitride und Boride und Beschreibung einiger ihrer Eigenschaften // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1931. – V. 198. – № 1. – P. 233–275.
27. Самсонов Г.В. Промежуточные стадии реакции образования карбидов титана, циркония, ванадия, ниобия и тантала // Украинский Химический Журнал. – 1957. – Т. XXIII. – Вып. 3. – С. 287.
28. The Vapor-Phase Deposition of Refractory Materials / I.E. Campbell, C.F. Powell, D.H. Nowicki, B.W. Gonser // Journal of the Electrochemical Society. – 1949. – V. 96. – P. 318–333.
29. Косолапова Т.Я. Карбиды. – М.: Изд-во «Металлургия», 1968. – 300 с.
30. Сорохтин О.Г., Чилингар Дж.В., Сорохтин Н.О. Теория развития Земли (происхождение, эволюция и трагическое будущее). – М.; Ижевск: Изд-во Института компьютерных исследований, 2010. – 751 с.
31. Лисицын А.П. Гидротермальные системы мирового океана – поставка эндогенного вещества // Гидротермальные системы и осадочные формации срединных океанических хребтов Атлантики. – М.: Наука, 1993. – С. 147–245.
32. 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.
33. Abiogenic hydrocarbon production at Lost City hydrothermal field / G. Proskurowski, M.D. Lilley, J.S. Seewald, G.L. Früh-Green, E.J. Olson, J.E. Lupton, S.P. Sylva, D.S. Kelley // Science. – 2008. – V. 319. – P. 604–607.
34. Баланюк И.Е., Донгарян Л.Ш. Роль гидротермального метана в образовании газогидратных залежей // Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений. – 1994. – № 3. – С. 22–28.
35. Сорохтин О.Г., Леин А.Ю., Баланюк И.Е. Термодинамика океанических гидротермальных систем и абиогенная генерация метана // Океанология. – 2001. – Т. 41. – № 6. – С. 898–909.
36. Хефс И. Геохимия стабильных изотопов. – М.: Мир, 1983. – 200 с.
37. Биотические события и положительная изотопная аномалия карбонатного углерода 2,3–2,06 млрд лет назад / М.А. Семихатов, М.Е. Раабен, В.Н. Сергеев, А.Ф. Вейс, О.Б. Артемова // Стратиграфия. Геологическая корреляция. – 1999. – Т. 7. – № 5. – С. 3–27.
38. Carbon isotopic variation within individual diamonds / P.K. Swart, C.T. Pillinger, H.J. Milledge, M. Seal // Nature. – 1983. – V. 303. – P. 793–795.
39. Изотопный состав углерода алмазов, содержащих кристаллические включения / Н.В. Соболев, Э.М. Галимов, И.М. Ивановская, Э.С. Ефимова // Доклады АН СССР. – 1979. – Т. 249. – № 6. – С. 1217–1220.
40. Галимов Э.М. О возникновении и эволюции океана по данным об изменениях $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ осадочной оболочки Земли в ходе геологического времени // Доклады АН СССР. – 1988. – Т. 299. – № 4. – С. 977–981.
41. Carbon isotope systematic of a mantle «hotspot»: a comparison of Loihi Seamount and MORB glasses / R.A. Exley, D.P. Matthey, D.A. Clague, C.T. Pillinger // Earth and Planetary Science Letters. – 1986. – V. 78. – P. 189–199.
42. Watanabe S., Mishima K., Matsuo S. Isotopic ratios of carbonaceous materials incorporated in olivine crystals from the Hualalai volcano Hawaii. An approach to mantle carbon // Geochemical Journal. – 1983. – V. 17. – № 2. – P. 95–104.
43. Ронов А.Б., Ярошевский А.А. Химический состав земной коры и ее оболочек // Тектоносфера Земли. – М.: Недра, 1978. – С. 376–402.
44. The origin of methane in the East Siberian Arctic Shelf unraveled with triple isotope analysis / C.J. Sapart, N. Shakhova, I. Semiletov, J. Jansen, S. Szidat, D. Kosmach, O. Dudarev, C. van der Ven, M. Egger, V. Sergienko, A. Salyuk, V. Tumskoy, J.L. Tison, T. Rockmann // Biogeosciences. – 2017. – V. 14. – № 9. – P. 2283–2292.
45. The East Siberian Arctic Shelf: towards further assessment of permafrost-related methane fluxes and role of sea ice / N. Shakhova, I. Semiletov, V. Sergienko, L. Lobkovsky, V. Yusu-pov, A. Salyuk, A. Salomatin, D. Chernykh, D. Kosmach, G. Pan-telev, D. Nicolsky, V. Samarkin, S. Joye, A. Charkin, O. Duda-rev, A. Meluzov, Ö. Gustafsson // Philosophical Transactions of the Royal Society A. – 2015. – V. 373. – 20140451.
46. Current rates and mechanisms of subsea permafrost degradation in the East Siberian Arctic Shelf / N. Shakhova, I. Semiletov, Ö. Gustafsson, V. Sergienko, L. Lobkovsky, O. Dudarev, V. Tumskoy, M. Grigoriev, A. Mazurov, A. Salyuk, R. Ananiev, A. Koshurnikov, D. Kosmach, A. Charkin, N. Dmitrevsky, V. Karnaukh, A. Gunar, A. Meluzov, D. Chernykh // Nature Communications. – 2017. – V. 8. – 15872.
47. Characterisation of three regimes of collapsing Arctic ice complex deposits on the SE Laptev Sea coast using biomarkers and dual carbon isotopes / L. Sánchez-García, J.E. Vonk, A.N. Charkin, D. Kosmach, O.V. Dudarev, I.P. Semiletov, Ö. Gustafsson // Permafrost and Periglacial Processes. – 2014. – V. 25. – P. 172–183.
48. Composition and fate of terrigenous organic matter along the Arctic land-ocean continuum in East Siberia: Insights from biomarkers and carbon isotopes / T. Tesi, I. Semiletov, G. Hugelius, O. Dudarev, P. Kuhry, Ö. Gustafsson // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2014. – V. 133. – P. 235–256.
49. Carbon geochemistry of plankton-dominated supra-micron samples in the Laptev and East Siberian shelves: contrasts in suspended particle composition / T. Tesi, M.C. Geibel, Ch. Pearce, E. Pannova, J.E. Vonk, E. Karlsson, J.A. Salvado, M. Kruså, L. Bröder, Ch. Humborg, I. Semiletov, Ö. Gustafsson // Ocean Science. – 2017. – V. 13. – P. 735–748.
50. Preferential burial of permafrost derived organic carbon in Siberian-Arctic shelf waters / J.E. Vonk, I.P. Semiletov, O.V. Dudarev, T.I. Eglinton, A. Andersson, N. Shakhova, A. Charkin, B. Heim, Ö. Gustafsson // Journal of Geophysical Research. – 2014. – V. 119. – № 12. – P. 8410–8421.
51. Acidification of East Siberian Arctic Shelf waters through addition of freshwater and terrestrial carbon / I. Semiletov, I. Pipko, Ö. Gustafsson, L.G. Anderson, V. Sergienko, S. Pugach, O. Dudarev, A. Charkin, A. Gukov, L. Bröder, A. Andersson, E. Spivak, N. Shakhova // Nature Geoscience. – 2016. – V. 9. – P. 361–365.
52. Matrix association effects on hydrodynamic sorting and degradation of terrestrial organic matter during cross-shelf transport in the Laptev and East Siberian shelf seas / T. Tesi, I. Semiletov, O. Dudarev, A. Andersson, and Ö. Gustafsson // Journal of Geophysical Research – Biogeosciences. – 2016. – V. 121. – P. 731–752.

53. Contrasting composition of terrigenous organic matter in the dissolved, particulate and sedimentary organic carbon pools on the outer East Siberian Arctic Shelf / J.A. Salvadó, T. Tesi, M. Sundbom, E. Karlsson, M. Kruså, I.P. Semiletov, E. Panova, Ö. Gustafsson // *Biogeosciences*. – 2016. – V. 13. – P. 6121–6138.
54. Fate of terrigenous organic matter across the Laptev Sea from the mouth of the Lena River to the deep sea of the Arctic interior / L. Bröder, T. Tesi, J.A. Salvadó, I.P. Semiletov, O.V. Dudarev, Ö. Gustafsson // *Biogeosciences*. – 2016. – V. 13. – P. 5003–5019.
55. Different sources and degradation state of dissolved, particulate, and sedimentary organic matter along the Eurasian Arctic coastal margin / E. Karlsson, J. Gelting, T. Tesi, B. van Dongen, A. Andersson, I. Semiletov, A. Charkin, O. Dudarev, Ö. Gustafsson // *Global Biogeochemical Cycles*. – 2016. – V. 30. – P. 898–919.
56. Distinguishing between old and modern permafrost sources with compound-specific $\delta^2\text{H}$ analysis / J.E. Vonk, T. Tesi, L. Bröder, H. Holmstrand, G. Hugelius, A. Andersson, O. Dudarev, I. Semiletov, Ö. Gustafsson // *The Cryosphere*. – 2017. – V. 11. – P. 1879–1895.
57. Massive remobilization of permafrost carbon during post-glacial warming / T. Tesi, F. Muschitiello, R.H. Smittenberg, M. Jakobsen, J.E. Vonk, P. Hill, A. Andersson, N. Kirchner, R. Noormets, O. Dudarev, I. Semiletov, Ö. Gustafsson // *Nature Communications*. – 2016. – V. 7. – 13653.
58. Dissolved organic matter and its optical characteristics in the Laptev and East Siberian seas: Spatial distribution and inter-annual variability (2003–2011) / S.P. Pugach, I.I. Pipko, N.E. Shakhova, E.A. Shirshin, I.V. Perminova, Ö. Gustafsson, V.G. Bondur, A.S. Ruban, I.P. Semiletov // *Ocean Science*. – 2018. – V. 14. – P. 1–17.

Поступила 20.06.2018 г.

Информация об авторах

Сорохтин Н.О., доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН.

Лобковский Л.И., доктор физико-математических наук, член корреспондент РАН, научный руководитель геологического направления Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН; главный научный сотрудник, заведующий лабораторией геофизических исследований Арктики и континентальных окраин Мирового океана Московского физико-технического института.

Семилетов И.П., доктор географических наук, член корреспондент РАН, заведующий лабораторией арктических исследований Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН; профессор отделения геологии Инженерной Школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 550.41+551.2/.3+549.21

CARBON DEPTH CYCLE AND FORMATION OF ABIOTIC HYDROCARBONS

Nickolay O. Sorokhtin¹,

nsorokhtin@ocean.ru

Leopold I. Lobkovsky^{1,4},

llobkovsky@ocean.ru

Igor P. Semiletov^{2,3},

ipsemiletov@alaska.edu

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

² Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences,
43, Baltiyskaya street, Vladivostok, 690041, Russia.

³ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

⁴ Moscow Institute of Physics and Technology,
4, Nauchniy pereulok, Dolgoprudniy, 141701, Russia.

The relevance. Identification of mechanisms of carbon metamorphic transformation in convergent and divergent regions of the Earth, assessment of the scale of deep transport and the transfer on the generation of abiogenic hydrocarbons in tectonic discharge zones are some of the most urgent problems of modern geology.

The aim of the research is to describe multi-stage and polycyclic carbon transformation and transfer in the crust and mantle. Sedimentary rocks covered in subductions zones are destroyed and transformed by metamorphic processes. Some of the newly formed carbon compounds are transferred by convective flows of the mantle to the rift zones of mid-ocean ridges, brought to the surface, decomposed in the presence of water and form a wide range of hydrocarbons and carbon dioxide. There, they are again deposited on the sea floor in the form of sediments forming carbonate and carbon-containing structural-material complexes.

Result. It is determined that the manifestation of a multi-stage mechanism of physicochemical transformations in crust-mantle areas of the Earth leads to occurrence of features of abiogenic origin in biogenic hydrocarbons. The identified crust-mantle carbon cycle is a part of a global process of carbon cyclic transport from the atmosphere into the mantle and back. The scale of its manifestation, most likely, is not so large. Numerous small (mm and fractions of mm) particles of exogenous matter and dispersed carbon pulled in plate subduction zones form a stable geochemical train of the crustal trend in the mantle spreading along the surface of convection flows motion. It is possible to judge indirectly the scale of this process manifestation by degassing amount of hydrocarbon and carbon dioxide gases and hydrogen in Earth's crust rift systems. In this case the amount of generated depth-origin hydrocarbon gases cannot form large gas and oil and gas fields as their significant part is released in the atmosphere. Only a small amount of compounds may be deposited in oceanic sediments and form gas hydrate accumulations in them.

Key words:

Carbon cycle, subduction zones, rift zones, abiogenic hydrocarbons, crust-mantle transport, carbon geochemistry.

The research was carried out within the grant of the RSF no. 14-5000095 and the State orders no. 0231-2015-0008 and 0149-2014-0025. I.P. Semiletov appreciates the Government of the Russian Federation for support (grant 14Z50.31.0012).

REFERENCES

1. Uspenskiy V.A. *Balans ugleroda v biosfere v svyazi s voprosom o raspredelenii ugleroda v zemnoy kore* [Carbon balance in the biosphere due to its distribution in the Earth's crust]. Leningrad, Gostoptekhizdat Publ., 1956. 101 p.
2. Burkov V.D., Krapivin V.F., Shalaev V.S. Balanced model of global biochemical carbon cycle. *Forest Newsletter*, 2012, no. 9, pp. 86–93. In Rus.
3. Romankevich E.A., Vetrov A.A. Carbon masses in the Earth's hydrosphere. *Geochemistry*, 2013, no. 6, pp. 483–509. In Rus.
4. Krapivin V.F., Shalaev V.S., Burkov V.D. Modeling of global cycles of carbon and methane. *Forest Newsletter*, 2015, no. 1, pp. 170–176. In Rus.
5. Galimov E.M. *Geokhimiya stabilnykh izotopov ugleroda* [Geochemistry of stable carbon isotopes]. Moscow, Nedra Publ., 1968. 226 p.
6. Dobretsov N.L., Shatskiy A.F. Deep carbon cycle and deep geodynamics: the role of the core and carbonatite melts in the lower mantle. *Geology and geophysics*, 2012, vol. 53, no. 11, pp. 1455–1475. In Rus.
7. Dobretsov N.L., Kulakov I.Yu., Litasov K.D., Kukarina E.V. The importance of geology, experimental petrology and seismotomography for the integrated assessment of subduction processes. *Geology and geophysics*, 2015, vol. 56, no. 1–2, pp. 21–55. In Rus.
8. Sobolev N.V., Dobretsov N.L., Otani E., Taylor L.A., Shertle H.-P., Palyanov Yu.N., Litasov K.D. Problems associated with crystallogenesis and the deep carbon cycle. *Geology and geophysics*, 2015, vol. 56, no. 1–2, pp. 5–20. In Rus.
9. Zharikov V.A. *Osnovy fiziko-khimicheskoy petrologii* [Fundamentals of physico-chemical petrology]. Moscow, MSU Publ., 1976. 420 p.
10. Cooper B.S., Coleman S.H., Barnard P.C., Butterworth J.S. Paleotemperatures in the northern North Sea Basin. *Petrology and*

- the Continental Shelf of North-West Europe. *Geology*, 1975, vol. 1, pp. 487–492.
11. Sorokhtin O.G., Mitrofanov F.P., Sorokhtin N.O. *Proiskhozhdenie almazov i Perspektivy almazonosnosti vostochnoy chasti Baltyskogo shchita* [The origin of diamonds and Prospects of diamondiferousness of the eastern part of the Baltic Shield]. Apatites, KNC RAN, 1996. 144 p.
 12. Sobolev N.V. *Glubinnye vklucheniya v kimberlitakh i problema sostava verkhney mantii* [Deep inclusions in kimberlites and the problem of the upper mantle composition]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1974. 264 p.
 13. Ringwood A.E., Major A. The system Mg_2SiO_4 – Fe_2SiO_4 at high pressures and temperatures. *Physics of Earth and Planetary Interiors*, 1970, vol. 3, pp. 89–108.
 14. Dowson J.B. *Kimberlity i ksenolity v nikh* [Kimberlites and their xenoliths]. Moscow, Mir Publ., 1983. 300 p.
 15. Kennedy C.S., Kennedy G.C. The equilibrium boundary between graphite and diamond. *Journal of Geophysical Research*, 1976, vol. 81, pp. 2476–2470.
 16. Yardley B.W.D., Rochelle C.A., Barnicoat A.C., Lloyd G.E. Oscillatory zoning in metamorphic minerals: an indicator of infiltration metasomatism. *Mineralogical Magazine*, 1991, vol. 55, pp. 357–365.
 17. Cruse A.M., Seewald J.S. Chemistry of low-molecular weight hydrothermal fluids from Middle Valley, Northern Juan de Fuca Ridge. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 2006, vol. 70, pp. 2079–2092.
 18. Karrer P. *Kurs organicheskoy khimii* [Organic geochemistry]. Moscow, Goskhimizdat Publ., 1962. 1216 p.
 19. Sorokhtin O.G. *Tektonika litosfernykh plit i proiskhozhdenie almazonosnykh kimberlitov. Obshchaya i regionalnaya geologiya* [Tectonics of lithospheric plates and the origin of diamondiferous kimberlites. General and regional geology]. Moscow, VIEMS Publ., 1985. 47 p.
 20. Sorokhtin O.G. *Stroenie kontinentalnykh litosfernykh plit i proiskhozhdenie kimberlitov* [Structure of continental lithospheric plates and the origin of kimberlites]. *Problemy teoreticheskoy geodinamiki i tektonika litosfernykh plit* [Problems of theoretical geodynamics and tectonics of lithospheric plates]. Moscow, IO RAN Publ., 1981. pp. 161–168.
 21. Naumov G.B., Ryzhenko B.N., Khodakovskiy I.L. *Spravochnik termodinamicheskikh velichin (dlya geologov)* [Handbook of thermodynamic quantities (for geologists)]. Moscow, Atomizdat Publ., 1971. 240 p.
 22. Kenney J.F., Kutcherov V.A., Bendeliani N.A., Alekseev V.A. The evolution of multicomponent system at high pressures: VI. The thermodynamic stability of the hydrogen–carbon system: The genesis of hydrocarbons and the origin of petroleum. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 2002, vol. 99, pp. 10976–10981.
 23. Kutcherov V.A., Bendeliani N.A., Alekseev V.A., Kenney J.F. Synthesis of hydrocarbons from minerals at pressures up to 5 GPa. *Doklady Physical Chemistry*, 2002, vol. 387, pp. 328–330.
 24. Melton C.E., Giardini A.A. The composition and significance of gas released from natural diamonds from Africa and Brazil. *American Mineralogist*, 1974, vol. 59, pp. 775–782.
 25. Orlov Yu.L. *Mineralogiya almaza* [Diamond Mineralogy]. Moscow, Nauka Publ., 1973. 264 p.
 26. Agte C., Moers K.Z. Methoden zur Reindarstellung hochschmelzender Carbide, Nitride und Boride und Beschreibung einiger ihrer Eigenschaften [Methods of purification of high-melting carbides, nitrides and borides and description of some of their properties]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie – Journal of Inorganic and General Chemistry*, 1931, vol. 198, no. 1, pp. 233–275. In Ger.
 27. Samsonov G.V. *Provezhutochnye stadii reaktsii obrazovaniya karbidov titana, tsirkoniya, vanadiya, niobiya i tantala* [Intermediate stages of the reaction for formation of titanium, zirconium, vanadium, niobium, and tantalum carbides]. *Ukrainskij Himicheskij Zhurnal*, 1957, vol. XXIII, no. 3, pp. 287.
 28. Campbell I.E., Powell C.F., Nowicki D.H., Gonser B.W. The Vapor-Phase Deposition of Refractory Materials. *Journal of Electrochemical Society*, 1949, vol. 96, pp. 318–333.
 29. Kosolapova T.Ya. *Karbidy* [Carbides]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1968. 300 p.
 30. Sorokhtin O.G., Chilingar J.V., Sorokhtin N.O. *Teoriya razvitiya Zemli (proiskhozhdenie, evolyutsiya i tragicheskoe budushchee)* [Theory of the Earth's development (origin, evolution and tragic future)]. Moscow, Izhevsk, Institute of Computer Research Publ., 2010. 751 p.
 31. Lisitzyn A.P. *Gidrotermalnye sistemy mirovogo okeana – postavka endogennogo veshchestva* [Hydrothermal systems of the world ocean – supply of endogenous substance]. *Gidrotermalnye sistemy i osadochnye formatsii sredinnykh okeanicheskikh khrebtov Atlantiki* [Hydrothermal systems and sedimentary formations of oceanic ranges]. Moscow, Nauka Publ., 1993. pp. 147–245.
 32. Bogdanov Yu.A., Lein A.Yu., Lisitzyn A.P. *Polimetallicheskie rudy v riftakh sredinno-atlanticheskogo khrebtva (15–40° s.sh.): mineralogiya, geokhimiya, genezis* [Polymetallic ores in the rifts of the mid-Atlantic ridge (15–40° s): mineralogy, geochemistry, genesis]. Moscow, GEOS Publ., 2015. 256 p.
 33. Proskurowski G., Lilley M.D., Seewald J.S., Früh-Green G.L., Olson E.J., Lupton J.E., Sylva S.P., Kelley D.S. Abiogenic hydrocarbon production at Lost City hydrothermal field. *Science*, 2008, vol. 319, pp. 604–607.
 34. Balanyuk I.E., Dongaryan L.Sh. *Rol gidrotermalnogo metana v obrazovanii gazogidratnykh zalezhey* [Role of hydrothermal methane in the gas hydrate deposits formation]. *Geologiya, geofizika i razrabotka neftyanykh mestorozhdenij*, 1994, vol. 3, pp. 22–28.
 35. Sorokhtin O.G., Lein A.Yu., Balanyuk I.E. Thermodynamics of oceanic hydrothermal systems and abiogenic generation of methane. *Oceanology*, 2001, vol. 41, no. 6, pp. 898–909. In Rus.
 36. Hefs J. *Geokhimiya stabilnykh izotopov* [Geochemistry of stable isotopes]. Moscow, Mir Publ., 1983. 200 p.
 37. Semikhatov M.A., Raaben M.E., Sergeev V.N., Veys A.F., Artemova O.B. Bioticheskie sobytiya i polozhitelnaya izotopnaya anomalija karbonatnogo ugleroda 2,3–2,06 mlrd let nazad [Biotic events and positive isotopic anomaly of carbonate carbon 2,3–2,06 bln. years ago]. *Stratigrafiya. Geologicheskaya korrelyatsiya*, 1999, vol. 7, no. 5, pp. 3–27.
 38. Swart P.K., Pillinger C.T., Milledge H.J., Seal M. Carbon isotopic variation within individual diamonds. *Nature*, 1983, vol. 303, pp. 793–795.
 39. Sobolev N.V., Galimov E.M., Ivanovskaya I.M., Efimova E.S. *Izotopny sostav ugleroda almazov, sodержashchikh kristallicheskie vklucheniya* [Isotopic composition of diamond carbon containing crystalline inclusions]. *Doklady AS USSR*, 1979, vol. 249, no. 6, pp. 1217–1220.
 40. Galimov E.M. O vozniknovenii i evolyutsii okeana po dannym ob izmeneniyah $^{18}O/^{16}O$ osadochnoy obolochki Zemli v khode geologicheskogo vremeni [Ocean origin and evolution according to the $^{18}O/^{16}O$ data on changes in the Earth sedimentary crust during geological time]. *Doklady AS USSR*, 1988, vol. 299, no. 4, pp. 977–981.
 41. Exley R.A., Matthey D.P., Clague D.A., Pillinger C.T. Carbon isotope systematic of a mantle «hotspot»: a comparison of Loihi Seamount and MORB glasses. *Earth and Planetary Science Letters*, 1986, vol. 78, pp. 189–199.
 42. Watanabe S., Mishima K., Matsuo S. Isotopic ratios of carbonaceous materials incorporated in olivine crystals from the Hualalai volcano Hawaii. An approach to mantle carbon. *Geochemistry Journal*, 1983, vol. 17, no. 2, pp. 95–104.
 43. Ronov A.B., Yaroshevskiy A.A. *Khimichesky sostav zemnoy kory i ee obolochek* [Chemical composition of the Earth's crust and

- its shells]. *Tektonosfera Zemli* [Tectonosphere of the Earth]. Moscow, Nedra Publ., 1978. pp. 376–402.
44. Sapart C.J., Shakhova N., Semiletov I., Jansen J., Szidat S., Kosmach D., Dudarev O., van der Veen C., Egger M., Sergienko V., Salyuk A., Tumskoy V., Tison J.L., Rockmann T. The origin of methane in the East Siberian Arctic Shelf unraveled with triple isotope analysis. *Biogeosciences*, 2017, vol. 14, no. 9, pp. 2283–2292.
 45. Shakhova N., Semiletov I., Sergienko V., Lobkovsky L., Yusupov V., Salyuk A., Salomatin A., Chernykh D., Kosmach D., Panteleev G., Nicolsky D., Samarkin V., Joye S., Charkin A., Dudarev O., Meluzov A., Gustafsson Ö. The East Siberian Arctic Shelf: towards further assessment of permafrost-related methane fluxes and role of sea ice. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 2015, vol. 373, 20140451.
 46. Shakhova N., Semiletov I., Gustafsson O., Sergienko V., Lobkovsky L., Dudarev O., Tumskoy V., Grigoriev M., Mazurov A., Salyuk A., Ananiev R., Koshurnikov A., Kosmach D., Charkin A., Dmitrevsky N., Karnaukh V., Gunar A., Meluzov A., Chernykh D. Current rates and mechanisms of subsea permafrost degradation in the East Siberian Arctic Shelf. *Nature Communications*, 2017, vol. 8, 15872.
 47. Sánchez-García L., Vonk J.E., Charkin A.N., Kosmach D., Dudarev O.V., Semiletov I.P., Gustafsson Ö. Characterization of three regimes of collapsing Arctic ice complex deposits on the SE Laptev Sea coast using biomarkers and dual carbon isotopes. *Permafrost and Periglacial Processes*, 2014, vol. 25, pp. 172–183.
 48. Tesi T., Semiletov I., Hugelius G., Dudarev O., Kuhry P., Gustafsson Ö. Composition and fate of terrigenous organic matter along the Arctic land–ocean continuum in East Siberia: Insights from biomarkers and carbon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, vol. 133, pp. 235–256.
 49. Tesi T., Geibel M.C., Pearce Ch., Panova E., Vonk J.E., Karlsson E., Salvado J.A., Krusá M., Bröder L., Humborg Ch., Semiletov I., Gustafsson Ö. Carbon geochemistry of plankton-dominated supra-micron samples in the Laptev and East Siberian shelves: contrasts in suspended particle composition. *Ocean Science*, 2017, vol. 13, pp. 735–748.
 50. Vonk J.E., Semiletov I.P., Dudarev O.V., Eglinton T.I., Andersson A., Shakhova N., Charkin A., Heim B., Gustafsson Ö. Preferential burial of permafrost derived organic carbon in Siberian-Arctic shelf waters. *Journal of Geophysical Research*, 2014, vol. 119, no. 12, pp. 8410–8421.
 51. Semiletov I., Pipko I., Gustafsson Ö., Anderson L.G., Sergienko V., Pugach S., Dudarev O., Charkin A., Gukov A., Bröder L., Andersson A., Spivak E., Shakhova N. Acidification of East Siberian Arctic Shelf waters through addition of freshwater and terrestrial carbon. *Nature Geoscience*, 2016, vol. 9, pp. 361–365.
 52. Tesi T., Semiletov I., Dudarev O., Andersson A., Gustafsson Ö. Matrix association effects on hydrodynamic sorting and degradation of terrestrial organic matter during cross-shelf transport in the Laptev and East Siberian shelf seas. *Journal of Geophysical Research – Biogeosciences*, 2016, vol. 121, pp. 731–752.
 53. Salvado J.A., Tesi T., Sundbom M., Karlsson E., Krusá M., Semiletov I.P., Panova E., Gustafsson Ö. Contrasting composition of terrigenous organic matter in the dissolved, particulate and sedimentary organic carbon pools on the outer East Siberian Arctic Shelf. *Biogeosciences*, 2016, vol. 13, pp. 6121–6138.
 54. Bröder L., Tesi T., Salvado J.A., Semiletov I.P., Dudarev O.V., Gustafsson Ö. Fate of terrigenous organic matter across the Laptev Sea from the mouth of the Lena River to the deep sea of the Arctic interior. *Biogeosciences*, 2016, vol. 13, pp. 5003–5019.
 55. Karlsson E., Gelting J., Tesi T., van Dongen B., Andersson A., Semiletov I., Charkin A., Dudarev O., Gustafsson Ö. Different sources and degradation state of dissolved, particulate, and sedimentary organic matter along the Eurasian Arctic coastal margin. *Global Biogeochemical Cycles*, 2016, vol. 30, pp. 898–919.
 56. Vonk J.E., Tesi T., Bröder L., Holmstrand H., Hugelius G., Andersson A., Dudarev O., Semiletov I., Gustafsson Ö. Distinguishing between old and modern permafrost sources with compound-specific $\delta^2\text{H}$ analysis. *The Cryosphere*, 2017, vol. 11, pp. 1879–1895.
 57. Tesi T., Muschitiello F., Smittenberg R.H., Jakobsson M., Vonk J.E., Hill P., Andersson A., Kirchner N., Noormets R., Dudarev O., Semiletov I., Gustafsson O. Massive remobilization of permafrost carbon during post-glacial warming. *Nature Communications*, 2016, vol. 7, 13653.
 58. Pugach S.P., Pipko I.I., Shakhova N.E., Shirshin E.A., Perminova I.V., Gustafsson Ö., Bondur V.G., Ruban A.S., Semiletov I.P. Dissolved organic matter and its optical characteristics in the Laptev and East Siberian seas: Spatial distribution and inter-annual variability (2003–2011). *Ocean Science*, 2018. vol. 14, pp. 1–17.

Received: 20 June 2018.

Information about the authors

Nikolay O. Sorokhtin, Dr. Sc., principle researcher, Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences.

Leopold I. Lobkovsky, Dr. Sc., research advisor, Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, corresponding member of the RAS; chief research scientist, head of the laboratory, Moscow Institute of Physics and Technology; corresponding member of the RAS.

Igor P. Semiletov, Dr. Sc., head of the laboratory, Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, corresponding member of the RAS; professor, National Research Tomsk Polytechnic University.