

УДК 551.24+550.423+553.078+553.251

КОРОМАНТИЙНЫЙ ЦИКЛ УГЛЕРОДА И ПРОИСХОЖДЕНИЕ АБИОГЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2020 г. Н. О. Сорохтин¹, *, Л. И. Лобковский¹, Н. Е. Козлов², **

¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия

²Геологический институт Кольского НЦ РАН, Апатиты, Россия

*e-mail: nsorokhtin@ocean.ru

**e-mail: kozlov.n.e@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.12.2017 г.

После доработки 28.06.2018 г.

Принята к публикации 02.07.2018 г.

В работе исследованы процессы трансформации и переноса углерода в коре и мантии. Так, затаянные в зонах субдукции осадки дегидратируются, разрушаются и преобразуются метаморфическими процессами. Часть углеродистых соединений погружается в подлитосферную мантию и переносится конвективными течениями в рифтовые зоны срединно-океанических хребтов. Там они снова трансформируются, образуя новые химические соединения, и выносятся гидротермами на поверхность в виде растворенных во флюиде карбонатов, различных углеводородов и углекислого газа. Выпадая из растворов, они отлагаются на морском дне в виде осадков, образуя карбонатные и углеводородсодержащие структурно-вещественные комплексы. В результате проявления многоступенчатого механизма физико-химических преобразований в коромантийных областях Земли углеродистые соединения приобретают черты абиогенного (мантийного) происхождения, хотя и являются изначально экзогенными образованиями. Коромантийный цикл углерода является частью глобального процесса циклического переноса углерода из атмосферы в мантию и обратно.

Ключевые слова: углерод, карбонатные и углеводородсодержащие структурно-вещественные комплексы

DOI: 10.31857/S0030157420020100

ВВЕДЕНИЕ

Геодинамическая 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. Исследование процессов геохимического цикла углерода между различными резервуарами традиционно описывают явления его трансформации в коре, гидросфере и атмосфере, при которой важную роль играют живые организмы [4, 12, 16]. Вопросы поведения изотопов этого элемента в геохимическом цикле подробно рассматривались в работе [5]. Интересный и неоднозначный вариант природы геохимического цикла углерода с привлечением экспериментальных данных о возможных мантийных потоках и резервуарах был предложен Добрецовым и Шацким [8], а так же [7, 21]. Они считают, что глубинный цикл углерода имеет 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 взаимо-

действия 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. Затаянные в зоны поддвига плит они претерпевают ряд изменений и погружаются в подлитосферную мантию, где практически полностью разрушаются, переплавляются и, в основном, выносятся на поверхность в виде магматических тел и флюидных растворов. Часть соединений углерода и его мономинеральная фракция капсулируются, достигают уровней

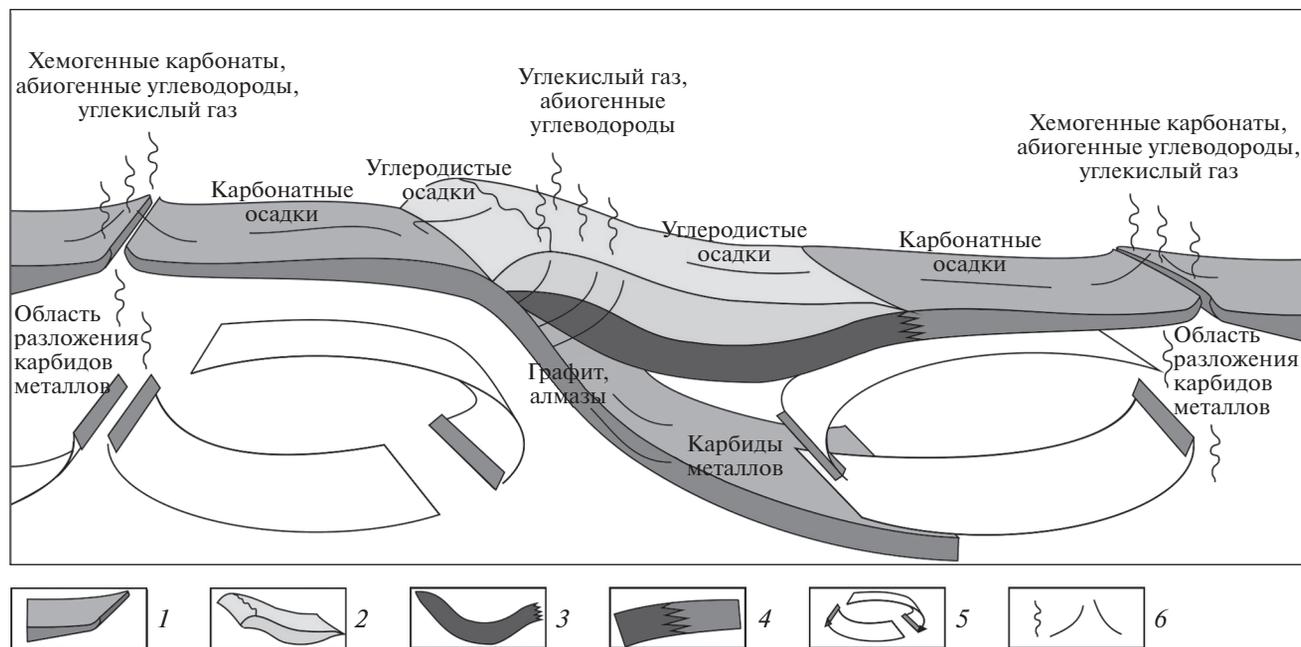


Рис. 1. Коромантийный цикл углерода: 1 – океаническая литосфера; 2 – континентальная кора; 3 – подкоровая литосфера континента; 4 – зона перехода подкоровой литосферы континента к литосфере океанического типа; 5 – направление конвективных течений в верхней мантии; 6 – направление миграции соединений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

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 настоящей 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. Авторы подчеркивают, что при написании соответствующих химических реакций они ориентировались на опубликованные теоретические и экспериментальные данные. Там, где они отсутствуют, рассуждения о возможном протекании реакций в метаморфически нагруженных условиях следует рассматривать как возможные.

ТЕРМОДИНАМИКА ЗОН СУБДУКЦИИ

Происходящие в зонах поддвига плит процессы дегидратации и анатексиса океанической коры развиваются по достаточно сложной многоступенчатой схеме. При этом пространственно-временная изменчивость метаморфических преобразований заключается в том, что породные ассоциации поддвигающейся океанической литосферной плиты испытывают прогрессивный метаморфизм в зоне контакта с надвигающимся

континентом. 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. Содержащие органическое вещество 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 эклогитового перехода, в большинстве своем удаляются из системы вместе с погружающейся в мантию литосферной плитой. При этом, водные флюиды, кремнезем и литофильные соединения ассимилируются формирующимися в зонах поддвига плит силикатными расплавами и преимущественно отжимаются вверх по разломам.

В этих условиях плавление осадков и осадочных пород в зонах субдукции происходит в основ-

ном за счет диссипации энергии вязкого трения внутри них и трения на контакте литосферных плит. К этому же добавляется и величина глубинного теплового потока, пронизывающего континентальные литосферные плиты, тогда как водонасыщенность затачиваемых вещественных комплексов, напротив, снижает температуру их плавления. Все это позволяет предположить, что температура в зазоре между плитами примерно соответствует геотерме континентальной плиты или чуть выше нее. Следовательно, попавшие в зону субдукции образования начинают плавиться только на глубинах, где геотерма континентальной плиты пересекается с температурой плавления осадков. При этом температура плавления большинства силикатов в присутствии воды с повышением давления до 5–10 кбар резко снижается до 600–700°C [10]. Аналогичным образом ведут себя водонасыщенные карбонаты [32] 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.

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. Тяжелые железистые и сульфидные фракции уходят вниз и, в конце концов, погружаются в глубины конвектирующей мантии. Легкие же компоненты, состоящие из отделенных флюидов, карбонатных и силикатных расплавов, не имеют возможности подняться вверх и накапливаются (консервируются) в нижних горизонтах континентальных плит, постепенно формируя там очаги щелочно-ультраосновных, карбонатитовых и лампроит-кимберлитовых магм. По-видимому, в этой зоне процессы дегидратации океанической коры и фрагментов осадочных толщ протекают не в полной мере, поэтому оставшаяся часть кристаллизационной воды, углерода, углекислого газа и некоторых других летучих компонентов может погружаться в конвектирующую мантию.

Затягивание в зону субдукции осадков приводит к процессу их многоступенчатого разложения, трансформации и выделения 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 [19]. С другой стороны, известно [40], что на глубинах около 350 км ромбический оли-

вин 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 [9].

Приведенные данные позволяют предположить, что на глубинах превышающих 250–300 км углерод снова переходит в фазу графита и, попадая в 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 ($(\text{Ta}, \text{Nb})\text{C}$), ниобкарбид ($(\text{Nb}, \text{Ta})\text{C}$), хамрабаевит ($(\text{Ti}, \text{V}, \text{Fe})\text{C}$) и соединения ванадия (V_8C_7 и V_2C) 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 ПОДДВИГА ПЛИТ

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.

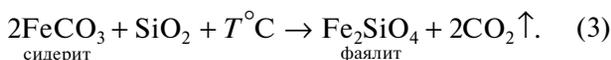
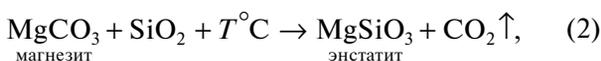
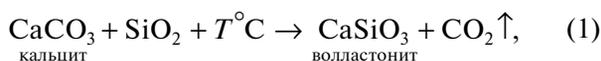
Современные осадочные толщи на морском дне содержат до 20–40% воды, а в диагенетированных разностях содержание падает до 10–15%. При этом, в глинистых породах образуются гидрослюды – иллит, смектит, монтмориллонит, каолин и диаспор. Содержится в них и большое количество органического вещества (0.5–1.0%).

На ранней стадии метаморфических преобразований затачиваемые 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 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 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. Примечательно, что на больших глубинах, в зонах субдукции должна стираться грань контакта литосферных плит. Возникает данный эффект 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 близкими по составу комплексами мантийного происхождения. Это неизбежно приводит к разобщению и изоляции крупных и мелких объемов вещества, капсулированию коровых расплавов, метаморфизованных твердых коровых пород, рассеянного вещества, флюидных растворов и газовой-жидких включений. Флюид на этих глубинах приобретает черты сверхкритической жидкости. Далее, в условиях вязкого течения среды “капсулы” с коровым веществом попадают 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. 1).

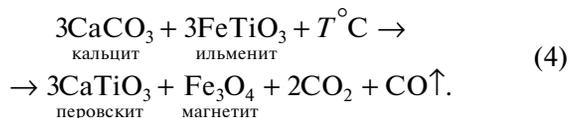
Попадающие в зону поддвига плит карбонаты трансформируются и разрушаются с выделением CO_2 . Это приводит к связыванию одних оснований в силикатных фазах, а других в карбонатах. Процесс разложения карбонатов может протекать по следующим эндотермическими реакциям:



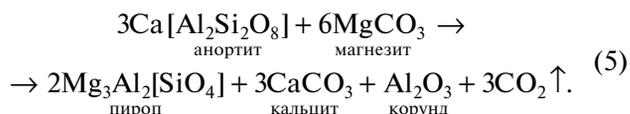
Освобождающийся диоксид углерода растворяется в образующихся расплавах и входит в водно-углекислотный флюид.

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

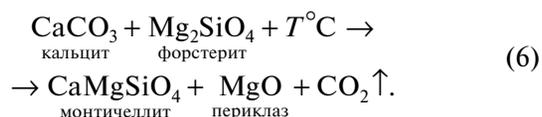
структур магнетита и восстановлением CO_2 до окиси углерода:



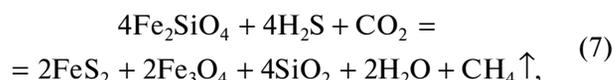
На еще больших глубинах происходит образование гранатов, корунда и кальцита, с выделением углекислого газа:



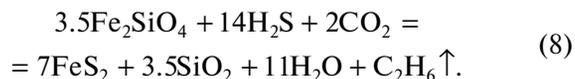
Помимо обменных реакций (4, 5), при еще больших температурах и давлениях, возможно, происходит и распад карбонатов в присутствии оливина или пироксена с выделением свободной углекислоты, образованием монтichelлитa и периклаза:



По данным [33] в присутствии углекислого газа (CO_2) и сероводорода (H_2S) оливин (фаялит) образует марказит (FeS_2), магнетит (Fe_3O_4) кварц, воду и абиогенный метан:



и, даже более тяжелые углеводороды (этан):



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 абиогенного происхождения, затаянными 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, оно подвергается термолитизу и гидролизу и быстро проходит все стадии преобразования в углеводороды, нитраты и соединения аммония. Часть из этих подвижных соединений вместе с поровыми водами выжимается из зон субдукции наверх, а некоторое их количество вместе с терригенными осадками продолжает путь в глубины мантии.

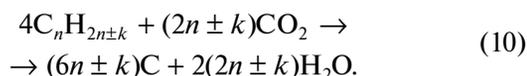
Известно [11], что устойчивость всех без исключения углеводородов существенно уменьшается с повышением температуры и давления. Происходит это за счет разрыва углеродных свя-

зей 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 достаточной длительности 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 кристаллических форм углерода возможно, например, протекание экзотермической реакции соединения углеводородов с окисью углерода и углекислым газом [26]:

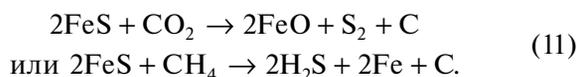


В общем же случае, образование углерода можно объяснить реакциями взаимодействия углеводородов широкого спектра с оксидами углерода [25, 26]:



Помимо углеводородов чисто органического происхождения в образовании кристаллического углерода или алмаза может принимать участие и абиогенный метан, образующийся, например, по реакции (29). Данные реакции становятся возможными ввиду многостадийности процесса дегидратации и гидратации в зоне субдукции. Так как процессы гидратации ультраосновных пород наиболее характерны для условий рифтогенеза, то описывающие их химические реакции будут рассмотрены ниже.

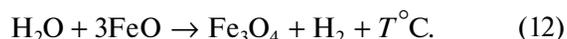
Часто в алмазах можно встретить включения сульфидов, особенно, пирротина, что делает возможной следующую реакцию освобождения углерода:



Помимо углеводородов чисто органического происхождения в кимберлитах, эклогитах и гранатовых перидотитах, сформировавшихся из пород океанской коры, могут возникать простейшие углеводороды абиогенного типа и, особенно, метан. Образуюсь за счет биогенного вещества и претерпев ряд физико-химических преобразований, они по сути своего формирования и некоторым характеристикам являются уже абиогенными. Таким образом, происходит стирание грани

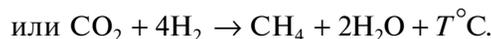
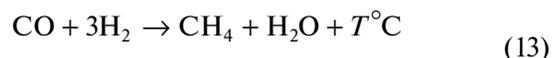
между органической и неорганической природой углеводородов, т.к. все они формируются за счет экзогенного вещества.

Для образования метана необходимо существенное количество водорода, который можно получить благодаря окислению двухвалентного (силикатного) железа до стехиометрии магнетита:

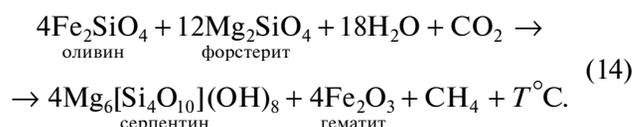


Не следует забывать, что магнетит является шпинелевой фазой окислов железа и, следовательно, наиболее устойчив в условиях повышенных давлений. Не исключено поэтому, что часть реакционных каемок магнетита вокруг кристаллов оливина и других железистых силикатов образуется именно таким путем.

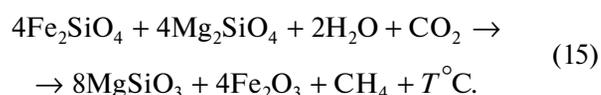
Синтез метана происходит за счет экзотермических реакций путем простого соединения CO и CO₂ с водородом или водой. В присутствии катализаторов, например, никеля, карбоната никеля или самородного железа реакции эти значительно ускоряются и начинают протекать уже начиная с 250–400°C (при нормальных давлениях). 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:



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



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



Рассматривая приведенные реакции выделения метана, не следует забывать, что изотопы углерода легко фракционируют между CH₄ и CO₂. В абиогенном метане, как и в метане органического происхождения, всегда преимущественно концентрируется легкий изотоп углерода ¹²C.

В работах Кенней [36] и Кучерова [37] была экспериментально доказана возможность формирования сложных углеводородов, вплоть до $C_{10}H_{22}$ с использованием твердого оксида железа, мрамора и воды. Данная реакция становится возможной при температуре $1500^\circ C$ 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 газовой-жидкие включения в алмазах, сохранившихся в запечатанном состоянии составы тех флюидов, из которых они в свое время кристаллизовались. Проведенные Мелтоном и Гиардини [38] 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 (C_2H_5OH). Свободный кислород в таких включениях нигде не обнаружен, что указывает на восстановительные условия образования алмазов. Весь этот специфический набор газов, по нашему мнению, свидетельствует о преимущественно экзогенном происхождении флюидной фазы, из которой кристаллизовались алмазы в кимберлитах.

Таким образом, необходимые для образования алмазов углеводороды могли поступать в кимберлиты как за счет термолитического разложения органических веществ, затянутых вместе с карбонатными осадками и терригенными породами в зоны поддвига плит, так и благодаря восстановлению углекислого газа при окислении железа и железосодержащих силикатов.

Погружаясь еще глубже в конвектирующую мантию, углерод и некоторые закапсулированные твердые минеральные соединения и газовой-жидкие 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 (см. реакцию (12)) [31]:



где показатели n и m являются коэффициентами.

Возможно, благодаря именно этой реакции в алмазах встречаются жидкие включения сложных углеводородов, вплоть до спирта. Далее, получен-

ные соединения вступают в реакцию 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 [17]:



Например, при температурах $700\text{--}800^\circ C$ образование карбида молибдена в присутствии метана и водорода идет по реакции [35]:



В близком температурном диапазоне может формироваться карбид лития за счет его спекания с кальцитом, который в избытке присутствует в зоне поддвига плит (реакция (5)) [13].



При температурах выше $900^\circ C$ углерод может образовывать с железом твердый раствор с образованием карбида железа (Fe_3C и Fe_2C).



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 раздвига 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. При этом перегретье до $250\text{--}350^\circ C$ гидротермальные системы океанической литосферы могут проникать на большую глубину и достигать верхнемантийных горизонтов [3].

Широко развитые на морском дне гидротермальные системы рифтовых зон выносят в гидросферу огромное количество эндогенного вещества [2, 14], 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 [33].

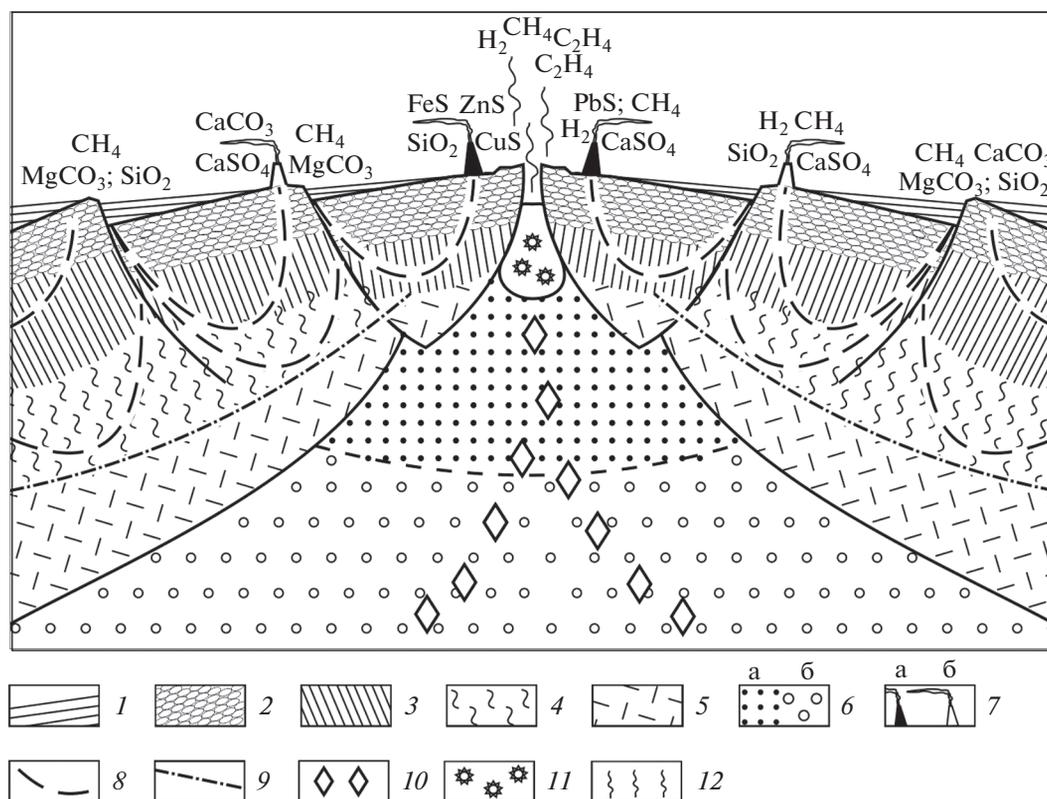


Рис. 2. Геохимия гидротермальных процессов и механизмы генерации соединений углерода в рифтовой зоне срединно-океанического хребта: 1 – осадки; 2 – базальты (подушечные лавы); 3 – долеритовые дайки (комплекс дайка в дайке); 4 – серпентинитовый слой; 5 – подкорковый слой литосферы; 6 – мантия: а – магматический 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.

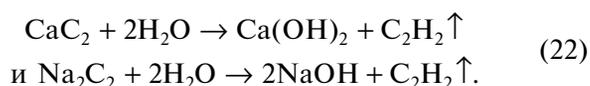
В гидротермальных полях Срединно-Атлантического хребта обнаружены выходы углеводородов, представленных метаном (CH_4), этаном (C_2H_6), этиленом (C_2H_4), пропаном (C_3H_8) и бутаном (C_4H_{10}) [39]. Естественно ожидать, что в мантии не может генерироваться такое разнообразие углеводородов, и все они являются продуктами распада корового (экзогенного) вещества или образуются за счет процессов приповерхностного изменения пород мантийного состава.

Происходящие в рифтовых зонах эндогенные процессы приводят к генерации углеродистых соединений двумя основными способами. Первый из них заключается в переносе конвективными течениями мантии закапсулированных и рассеянных фрагментов соединений и мономинеральных фаз корового вещества из зон субдукции, а второй реализуется благодаря гидратации мантийных пород океанической литосферы.

Перемещаясь в подрифтовые зоны над восходящими конвективными потоками мантии, карбиды металлов, твердые частицы корового веще-

ства и газово-жидкие включения выносятся наверх и достигают уровней гидратации океанской литосферы (рис. 2). В области устойчивости минерализованных водных флюидов они легко разлагаются с выделением целого спектра углеводородов и гидроокислов металлов. При этом следует отметить, что температура плавления многих соединений углерода с металлами существенно превышает температуру верхней мантии ($1300\text{--}1600^\circ\text{C}$) и укладывается в диапазон $1000\text{--}4000^\circ\text{C}$. Следовательно, в практически “сухой” мантии соединения карбидов металлов могут находиться сколь угодно долго в устойчивом равновесном состоянии и сохранять геохимические маркеры своего экзогенного происхождения.

Попадая в приповерхностные зоны рифтов и подвергаясь процессам гидратации, карбиды кальция и натрия разлагаются с выделением ацетилена [13]:

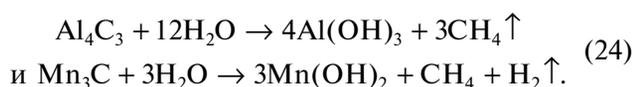


В присутствии металлов ацетилен гидрируется и может в два этапа переходить в этан:

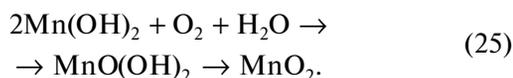


Следует отметить, что в обычных условиях процесс гидролиза карбидов щелочных металлов реализуется исключительно бурно и приводит к взрыву в случае его быстрого попадания в большое количество воды. В геологической же системе данные процессы протекают исключительно медленно (сотни тысяч и миллионы лет), в субсолидусной среде, при относительно высоких давлениях (несколько кбар) и в присутствии незначительных количеств свободной воды. Данный факт позволяет предположить, что процессы гидратации карбидов щелочных металлов в сплошной среде происходят без катастрофических последствий, хотя и могут влиять на общий фон проявления микросейсмичности в рифтовой зоне.

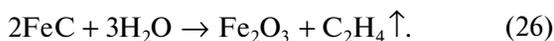
Гидратация карбида алюминия и марганца протекает с выделением метана:



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

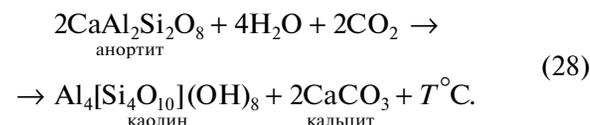
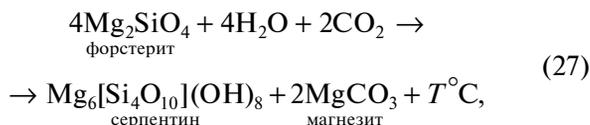


Распад карбида железа сопровождается выделением этилена, однако данная реакция, скорее всего, не имеет широкого распространения в природе ввиду того, что основная масса железа стремится погрузиться в ядро Земли и не формирует ощутимого количества карбидов, которые затем попадают в рифтовые зоны океана:



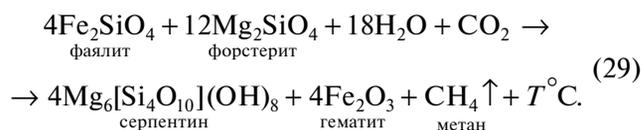
Процессы гидратации приповерхностных слоев мантии в рифтовых системах приводят к химическим реакциям перекристаллизации горных пород и формированию карбонатных и кремнеземистых соединений, которые в растворенном состоянии выносятся из глубин океанической коры и отлагаются на морском дне. Все реакции необратимы и протекают с выделением энергии. Основными из них являются реакции гидратации оливинсодержащих пород океанической коры,

связывающие углекислый газ (CO_2) и формирующие хемогенные карбонаты:



Благодаря этим реакциям в океан постоянно привносится исходный материал для нормальной жизнедеятельности скелетных организмов (кораллов, моллюсков фораминифер и кокколитофорид), которые преобразуют растворенные хемогенные 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 абиогенный метан:



Большая часть образованного метана окисляется (служит пищевой базой) метан-потребляющими бактериями, которые принимают участие в формировании органического вещества. Часть метана переносится в атмосферу, а некоторое количество этих летучих соединений может сохраниться в океанических осадках и формировать в них углеводородные залежи газогидратов [1].

ИЗОТОПНАЯ ГЕОХИМИЯ УГЛЕРОДА

Рассматривая закономерности геохимических преобразований соединений углерода не стоит забывать, что все они имеют экзогенное происхождение, а их изотопный состав зависит от составов участвующих в химических реакциях соединений.

В рифтовых системах и зонах поддвига плит изотопы углерода имеют свои генетические особенности и вариативность сдвигов. Исходя из этого, изотопно-геохимические преобразования углерода целесообразно описать последовательно от конвергентных к дивергентным границам океанических литосферных плит.

Определение изотопных сдвигов углерода, образованного по реакции (9) из абиогенного метана ($\text{C}_{\text{мет}}$) и карбонатного углерода ($\text{C}_{\text{карб}}$) из зон субдукции, можно следующими выражениями [29]:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{алм}} = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{мет}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}}{2}, \quad (30)$$

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{алм}} = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{мет}} + 2\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}}{3}. \quad (31)$$

Изотопные сдвиги углерода в алмазах, которые сформировались по реакции (10) с участием органического углерода ($\text{C}_{\text{орг}}$) из углеводородов широкого спектра $\text{C}_n\text{H}_{2n \pm k}$ можно определить выражением

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{алм}} = \frac{4n\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}} + (2n \pm k)\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}}{6n \pm k}. \quad (32)$$

При этом можно принять, что

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{алм}} \approx \delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}. \quad (33)$$

Известно, что изотопный сдвиг углерода в abiогенном метане, который образуется в срединно-океанических хребтах, приблизительно равен $-13...-14\%$ [27]. Отклонение изотопной сигнатуры органического вещества чаще всего составляет $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}} \approx -15$ до -50% , и в среднем равен -25% [30]. В связи с тем, что возраст образования большинства кристаллов алмазов составляет около 2.3–2 млрд лет, следует учитывать, что тогда для карбонатного углерода наблюдалась положительная изотопная аномалия со сдвигом до $+13\%$ [18]. Следовательно, используя уравнение (30) при среднем значении $\delta^{13}\text{C}_{\text{мет}} \approx -25\%$, можно определить, что $\delta^{13}\text{C}_{\text{алм}} \approx -6\%$. Подобные распределения изотопных сдвигов по выражению (31) расположены в пределах от $+0.3$ до -6.3% [29].

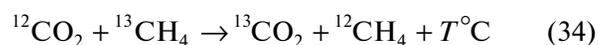
Выполненные теоретические оценки изотопных отношений в алмазах, в общем, соответствуют имеющимся экспериментальным данным. Так, в работе [41] приводятся результаты послойного анализа вариаций изотопных отношений углерода в индивидуальных кристаллах алмазов, которые показывают, что в большинстве случаев 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 его генетической вариативности. Так, скорее всего, начальный рост кристаллов происходил за счет биогенного углерода, а по мере погружения литосферной плиты в зону субдукции их обрастание шло с участием глубинного хемогенного углерода. Исходя из этого, мы можем заключить, что большинство кристаллов алмазов образуются из смеси биогенного и abiогенного метана, а так же продуктов разложения карбонатов различного генезиса.

Не менее интересную особенность распределения изотопов в алмазах разного парагенезиса выявили Соболев, Галимов с коллегами [20]. При изучении зерен алмазов из эклогитовых и перидотитовых ксенолитов они обнаружили, что широкое распределение изотопных сдвигов, описанное выше, относится к кристаллам, образовавшимся в кимберлитовой матрице и эклогитах. При этом в алмазах из перидотитовых ксенолитов наблюдаются сравнительно узкие границы распределения $\delta^{13}\text{C}_{\text{алм}}$ (от -2 до -8% со средним значением -6%). По-видимому, данная особенность связана с тем, что в кимберлитах и эклогитах алмазы формировались из экзогенного углерода, содержащего биогенные карбонаты и углеводороды. В противоположность этому, в кристаллы перидотитового парагенезиса, углерод мог поступать только из хемогенных карбонатов, образовавшихся еще на стадии гидратации пород бывшей океанской коры, например по реакциям (27 и 28), и хемогенного метана, генерирующегося по реакции (29).

Как уже отмечалось выше, весь углерод в рифтовых зонах формируется двумя основными способами. Первый предполагает его перенос из зон субдукции верхнемантийными конвективными течениями, 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 отвечают 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. Это существенно затрудняет процесс идентификации генетической принадлежности соединений углерода и увеличивает разброс значений изотопных сдвигов.

Учитывая принцип Ле Шателье, получается, 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 [28]. Данный эффект работает в сторону “облегчения” углерода в образующемся метане. Таким образом, обменная изотопная реакция имеет вид:



и развивается преимущественно слева направо.

Отклонение изотопной сигнатуры метана в черных курильщиках обычно составляет $\delta^{13}\text{C} \approx -13\text{...}-14\text{‰}$, а составы растворенных в океанических водах HCO_3^- и CO_2 характеризуются значениями, близкими к $\delta^{13}\text{C} = -5.5\text{‰}$ [27]. Отсюда следует, что реакция изотопного обмена между углекислым газом и метаном, согласно реакции (34), происходит в направлении снижения $\delta^{13}\text{C}$ в метане. В дальнейшем, в процессе переработки метана специфическими бактериальными сообществами происходит дополнительное облегчение состава углерода в формирующемся органическом веществе ($\text{C}_{\text{орг}}$). Вследствие этого углерод в углеводородных газах приобретает экстремально низкие значения сдвигов $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ до -50‰ и даже до $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}} \approx -80\text{‰}$. Этим явлением можно объяснить и возникновение минимумов в распределении $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ в болотных газах четвертичных отложений и в залежах сланцевого газа, который образуется за счет захороненной в древних осадочных толщах органики [22–24].

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 анализа косвенных признаков, позволяющих нам в той или иной степени 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 $\delta^{13}\text{C} = -22$ до -27‰ . При этом углерод, содержащийся в земной коре, более тяжелый $\delta^{13}\text{C} = -3$ до -8‰ [6], а приведенные значения характерны и для показателей изотопных сдвигов в алмазах.

По данным Ронова и Ярошевского [15], в карбонатах земной коры связано около 3.91×10^{23} г CO_2 и около 1.95×10^{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. По оценкам [16], в гидросфере Земли сконцентрировано около 1.0×10^{18} г органического углерода в трех формах существования: живом, взвешенном и растворенном.

В толеитовых базальтах океанических рифтовых зон содержится от 20 до 170 г/т углерода с изотопными сдвигами около -5‰ [34]. При этом следует учитывать, что, с одной стороны, часть углерода находится там в атомарном состоянии и входит в кристаллическую решетку силикатов [42].

С другой стороны, определенная его доля является продуктом переноса конвективными течениями мантии из зон поддвига плит в рифтовые системы и участвует в коромантийном цикле экзогенного углерода. Следовательно, в мантии Земли может содержаться ничтожно малое количество этого элемента, а его суммарные концентрации не влияют на процессы изменения во времени массы задействованного в глобальном цикле углерода.

В некоторых рифтовых зонах отмечен широкий спектр проявления различных составов углеводородных газов от метана (CH_4) и этана (C_2H_6) до пропана (C_3H_8) и бутана (C_4H_{10}). Их генерация, по-видимому, происходит в приповерхностных и низкотемпературных условиях среды, а не за счет выноса из глубокой мантии, т.к. сложные углеводороды в свободном состоянии при высоких РТ условиях становятся неустойчивыми и разлагаются на более простые, вплоть до метана (CH_4). Выявленное разнообразие составов углеводородных соединений в рифтовых зонах 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 пород, 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 из зон субдукции привносятся углерод, 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 смысла значений возраста.

Исследованные нами процессы позволяют сделать вывод, что коромантийный цикл углерода связан с формированием данного элемента в одних геодинамических условиях и его переносом за счет мантийной конвекции и дрейфа литосферных плит в другие. В результате этого углерод подвергается многостадийному преобразованию из хемогенного 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 экзогенного происхождения. Данный процесс тесно связан с коромантийным циклом углерода, т.к. первичным его поставщиком является углекислый газ и продукты преобразования углеродистого вещества (карбиды, карбонаты, углеводороды, органическое

вещество). Вместе они формируют глобальный цикл углерода в природе.

Количество генерируемых описанными способами углеводородных газов абиогенного происхождения, скорее всего, не могут формировать крупных газовых и нефтегазовых месторождений, т.к. значительная их часть переносится в гидросферу, а затем и в атмосферу. Лишь некоторое количество углеводородных соединений может отлагаться в океанических осадках и формировать в них залежи газогидратов [1].

Одним из основных выводов проведенных исследований является фактор отсутствия необходимости нахождения большого количества воды и кислорода в мантии Земли для физико-химической трансформации корового вещества в ее астеносфере.

Приведенные в статье данные позволяют заключить, что предложенное впервые в 20-ые годы 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. Оценивая масштабы ее проявления, можно сделать вывод, что, скорее всего, глубинные процессы переноса экзогенного вещества не имеют широкого распространения. Попадающие в мантию многочисленные мелкие фрагменты и рассеянные частицы могут образовывать лишь устойчивый геохимический шлейф коровой направленности, распространяющийся в плоскости перемещения конвективных потоков. Объемы выноса растворенных углеродистых соединений в гидротермальных системах рифтовых зон земной коры могут также позволить оценить масштабы проявления данного процесса.

Источник финансирования. Работа выполнена в рамках государственных заказов № 0149-2019-0005 и № 0226-2019-0053.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баланюк И.Е., Донгарян Л.Ш.* Роль гидротермального метана в образовании газогидратных залежей // Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений. 1994. № 3. С. 22–28.
2. *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.
3. *Богданов Ю.А., Лисицын А.П., Сагалевиц А.М., Гурвич Е.Г.* Гидротермальный рудогенез океанского дна. М.: Наука, 2006. 256 с.
4. *Бурков В.Д., Крапивин В.Ф., Шалаев В.С.* Сбалансированная модель глобального биохимического круговорота углерода // Лесной Вестник. 2012. № 9. С. 86–93.
5. *Галимов Э.М.* Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 1968. 226 с.
6. *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 // Докл. СССР. 1988. Т. 299. № 4. С. 977–981.
7. *Добрецов Н.Л., Кулаков И.Ю., Литасов К.Д., Кукарина Е.В.* Значение геологии, экспериментальной петрологии и сейсмотомографии для комплексной оценки субдукционных процессов // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 1–2. С. 21–55.
8. *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. 145–147.
9. *Доусон Дж.* Кимберлиты и ксенолиты в них. М.: Мир, 1983. 300 с.
10. *Жариков В.А.* Основы физико-химической петрологии. М.: Изд-во МГУ, 1976. 420 с.
11. *Каррер П.* Курс органической химии. М.: Госхимиздат, 1962. 1216 с.
12. *Крапивин В.Ф., Шалаев В.С., Бурков В.Д.* Моделирование глобальных циклов углерода и метана // Лесной Вестник, № 5. 2015. С.170–176.
13. *Косолапова Т.Я.* Карбиды. М.: Изд.-во Metallургия, 1968. 300 с.
14. *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.
15. *Ронов А.Б., Ярошевский А.А.* Химический состав земной коры и ее оболочек // Тектоносфера Земли. М.: Недра, 1978. С. 376–402.
16. *Романкевич Е.А., Ветров А.А.* Массы углерода в гидросфере Земли // Геохимия. 2013. № 6. С. 483–509.
17. *Самсонов Г.В.* Физико-химические свойства соединений тугоплавких металлов с бором, углеродом, азотом и особенностями двойных сплавов // Укр. хим. журн. 1957, т XXIII. Вып. 3. 287 с.
18. *Семихатов М.А., Раабен М.Е., Сергеев В.Н. и др.* Биотические события и положительная изотопная аномалия карбонатного углерода 2.3–2.06 млрд лет назад // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 1999. С. 3–27.
19. *Соболев Н.В.* Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1974. 264 с.
20. *Соболев Н.В., Галимов Э.М., Ивановская И.М., Ефимова Э.С.* Изотопный состав углерода алмазов, содержащих кристаллические включения // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. № 6. С. 1217–1220.
21. *Соболев Н.В., Добрецов Н.Л., Отани Э. и др.* Проблемы, связанные с кристаллогенезисом и глубинным циклом углерода. // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 1–2. С. 5–20.
22. *Сорохтин И.О., Козлов Н.Е., Глазнев В.Н., Чикирëв И.В.* Геология и потенциальная нефтегазоносность полуострова Рыбачий (Кольский полуостров) // Гео-

- логия, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2011. № 5. С. 14–19.
23. *Сорохтин Н.О., Козлов Н.Е., Глазнев В.Н., Чикирѳев И.В.* Потенциальная нефтегазоносность западной части арктического шельфа России и прогнозные критерии поиска УВ сырья в прибрежной зоне Кольского полуострова // Вестник Мурманского государственного технического университета. 2010. Т. 13. № 4-1. С. 736–750.
 24. *Сорохтин Н.О., Козлов Н.Е., Чикирѳев И.В. и др.* Эволюция северо-западной части Тимано-Варангерского нефтегазоносного бассейна // Вестник КНЦ РАН. 2011. № 3. С. 3–20.
 25. *Сорохтин О.Г.* Строение континентальных литосферных плит и происхождение кимберлитов // Проблемы теоретической геодинамики и тектоники литосферных плит. М.: Изд. Ин-та океанологии АН СССР, 1981. С. 161–168.
 26. *Сорохтин О.Г.* Тектоника литосферных плит и происхождение алмазоносных кимберлитов // Общая и региональная геология, геологическое картирование. М.: ВИЭМС, 1985. 47 с.
 27. *Сорохтин О.Г., Леин А.Ю., Баланюк И.Е.* Термодинамика океанических гидротермальных систем и abiогенная генерация метана // Океанология. 2001. Т. 41. № 6. С. 898–909.
 28. *Сорохтин О.Г., Митрофанов Ф.П., Сорохтин Н.О.* Происхождение алмазов и Перспективы алмазоносности восточной части Балтийского щита // Апатиты: КНЦ РАН, 1996. 144 с.
 29. *Сорохтин О.Г., Чилингар Дж.В., Сорохтин Н.О.* Теория развития Земли (происхождение, эволюция и трагическое будущее). М.: Ижевск: Изд-во “Институт компьютерных исследований”, 2010. 751 с.
 30. *Хефс Й.* Геохимия стабильных изотопов. М.: Мир, 1983. 200 с.
 31. *Agte C., Moers K.Z.* Anorg. allgem. Chem., 1931. В. 198. S. 233.
 32. *Cooper B.S., Coleman S.H., Barnard P.C., Butterworth J.S.* Paleotemperatures in the northern North Sea Basin. Petrol. und Cont. Shelf North-West Europe // Geology. 1975. V. 1. P. 487–492.
 33. *Cruse A.M., Seewald J.S.* Chemistry of low-molecular weight hydrothermal fluids from Middle Valley, Northern Juan de Fuca Ridge // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. P. 2079–2092.
 34. *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 Planet. Sci. Lett., 1986. V. 78. P. 189–199.
 35. *Kampbelle J.* The Vapor-Phase Deposition of Refractory Materials: I. General Conditions and Apparatus // Electrochem. Soc. 1949. V.96. №5. P. 318.
 36. *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 // Proceed. of the National Acad. of Sci. of the USA. 2002. V. 99. P. 10976–10981.
 37. *Kutcherov V.A., Bendeliani N.A., Alekseev V.A., Kenney J.F.* Synthesis of hydrocarbons from minerals at pressures up to 5 GPa // Doklady phys. Chem. 2002. V. 387. P. 328–330.
 38. *Melton C.E., Giardini A.A.* The composition and significance of gas released from natural diamonds from Africa and Brazil // Amer. Miner. 1974. V. 59. P. 775–782.
 39. *Proskurowski G., Lilley M.D., Seewald J.S. et al.* Abiogenic hydrocarbon production at Lost City hydrothermal field // Science. 2008. V.319. P. 604–607.
 40. *Ringwood A.E., Major A.* The system Mg₂SiO₄–Fe₂SiO₄ at high pressures and temperatures // Phys. Earth Planet. Int. 1970. V. 3. P. 89–108.
 41. *Swart P.K., Pillinger C.T., Milledge H.J., Seal M.* Carbon isotopic variation within individual diamonds // Nature. 1983. V. 303, P. 793–795.
 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 // Geochim. J. 1983. V. 17. № 2. P. 95–104.

The Crust-Mantle Carbon Cycle and Origin of Abiogenic Hydrocarbons

N. O. Sorokhtin^{a, #}, L. I. Lobkovsky^a, N. E. Kozlov^{b, ##}

^a*Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

^b*Geology Institute Kolscogo NS RAN, Apatity, Russia*

[#]*e-mail: nsorokhtin@ocean.ru*

^{##}*e-mail: kozlov.n.e@yandex.ru*

A part of carbonaceous connections plunges into a sublithospheric mantle and is transmitted convective flow to rift zones of mid-ocean ridges. There they transform again, forming new chemical compounds and are taken out by hydrothermal processes on a surface in the form of the carbonates dissolved in a fluid, different hydrocarbons and carbon dioxide gas. Dropping out of solutions, they are deposited on a sea floor in the form of rainfall, forming carbonate and carbon-containing structurally-material complexes. As a result of manifestation of the multistage mechanism of physical and chemical transformations in crust-mantle areas of Earth carbonaceous connections acquire features of an abiogenic (mantle) origin, though are initially exogenous in origin. The crust-mantle cycle of carbon is a part of global process of the cyclic transport of carbon of the atmosphere in a mantle and back.

Keywords: carbon, carbon-containing structurally-material complexes