

СОСТАВ ФЛЮИДА ВОССТАНОВЛЕННОЙ МАНТИИ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ И РЕЗУЛЬТАТАМ ИЗУЧЕНИЯ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В АЛМАЗАХ

А.Г. Сокол^{1,2}, А.А. Томиленко¹, Т.А. Бульбак¹, И.А. Сокол¹, П.А. Заикин³, Н.В. Соболев^{1,2}

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

² Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1, Россия.

³ Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 9, Россия

На основе результатов экспериментального моделирования в C–O–H, C–O–H–N и перидотит–C–O–H–N системах, а также исследований флюидных включений в природных алмазах выполнена комплексная оценка компонентного состава флюида, стабильного в условиях восстановленной мантии. Показано, что в верхней мантии углеводороды (УВ) могут быть генерированы как за счет реакции карбонатов с железом или вюститом и водой, так и за счет прямой реакции гидрогенизации разных фаз углерода (графита, алмаза, аморфного углерода) водородсодержащим флюидом. Источником углерода для образования УВ может быть широкий спектр мантийных минералов: алмаз, графит и карбонаты. Преимущественно легкие алканы стабильны при мантийных *P–T* параметрах как в C–O–H и C–O–H–N системах, так и в системе перидотит–флюид в широком интервале редокс-условий от ультравосстановленных, при фугитивности кислорода (f_{O_2}) ниже буфера IW (Fe–FeO), до умеренно восстановленных, при f_{O_2} на 1—2 лог. ед. выше IW. Некоторые кислородсодержащие УВ стабильны во флюиде даже в равновесии с карбонатсодержащим перидотитом. Значимые концентрации аммиака существуют либо в восстановленных областях субкратонной литосферы, либо в более глубоких частях металлсодержащей мантии. В бедных азотом восстановленных мантийных флюидах важную роль может играть метанимин (CH₃N). В работе проанализированы потенциально благоприятные для образования УВ условия в мантии Земли.

Результаты исследований включений в алмазах из кимберлитов Якутской провинции, россыпей северо-востока Сибирской платформы и Урала являются важным доказательством того, что разнообразные УВ являются распространенными компонентами восстановленных мантийных флюидов. Флюиды из включений содержат незначительное количество H₂O, метана и других легких алканов, но повышенные концентрации кислородсодержащих УВ. При этом отношение H/(H+O) в них достаточно велико и варьирует в пределах от 0.74 до 0.93. В УВ-содержащих флюидах из некоторых алмазов эклогитового парагенезиса фиксируются высокие концентрации CO₂. Заметную роль во флюидных включениях в алмазах играет молекулярный азот и азотсодержащие соединения, хлорсодержащие УВ и серосодержащие компоненты.

Экспериментальные данные и результаты изучения включений в природных алмазах свидетельствуют о стабильности углеводородов в части верхней мантии, в том числе в среде кристаллизации некоторых мантийных алмазов. Сложный комплекс преимущественно легких алканов мог образоваться в мантии из неорганических веществ. Сделан вывод, что актуальным направлением экспериментальных исследований является установление причин существенных различий в содержании метана, легких алканов, кислородсодержащих УВ и воды в природных алмазообразующих средах и экспериментальных системах. Специальное внимание необходимо уделить исследованию стабильности азот-, сера- и хлорсодержащих компонентов флюида.

Мантия, флюид, включения в алмазе, углеводы, глубинный цикл углерода и азота.

COMPOSITION OF REDUCED MANTLE FLUIDS: EVIDENCE FROM MODELING EXPERIMENTS AND FLUID INCLUSIONS IN NATURAL DIAMOND

A.G. Sokol, A.A. Tomilenko, T.A. Bul'bak, I.A. Sokol, P.A. Zaikin, and N.V. Sobolev

Experimental modeling in the C–O–H, C–O–H–N, and peridotite–C–O–H–N systems, combined with analyses of fluid inclusions in natural diamonds, is used to reconstruct the compositions of fluids that can be stable in the reduced mantle. Hydrocarbons (HCs) in the upper mantle can form either by reactions of carbonates with iron/wüstite and water or by direct hydrogenation of carbon phases (graphite, diamond, and amorphous carbon) interacting with reduced fluids. Carbon required for the formation of HCs can come from diamond, graphite, or carbonates. Mainly light alkanes are stable at the mantle pressures and temperatures in the C–O–H and C–O–H–N systems as well as in the peridotite–fluid system under ultrareduced to moderately reduced redox conditions at the oxygen fugacity from –2 to +2.5 lg units relative to the IW (Fe–FeO) buffer. Some oxygenated HCs can be stable in fluids equilibrated with carbonate-bearing peridotite. Ammonia and, to a lesser degree,

methanimine (CH_3N) are predominant nitrogen species in reduced fluids in the conditions of the subcratonic lithosphere or the Fe^0 -bearing mantle.

The presence of HCs as common constituents of reduced mantle fluids is supported by data on inclusions from natural diamonds hosted by kimberlites of the Yakutian province and from placer diamonds of the northeastern Siberian craton and the Urals. Fluid inclusions have minor amounts of H_2O , methane, and other light alkanes but relatively high concentrations of oxygenated hydrocarbons, while the $\text{H}/(\text{H} + \text{O})$ ratio varies from 0.74 to 0.93. Hydrocarbon-bearing fluids in some eclogitic diamonds have high CO_2 concentrations. Also, the fluid inclusions have significant percentages of N_2 and N-containing species, Cl-containing HCs, and S-containing compounds.

Both the experimental results and the analyses of fluid inclusions in natural diamonds indicate that HCs are stable in the upper mantle conditions. The set of hydrocarbons, mainly light alkanes, might have formed in the mantle from inorganic substances. Further research should focus on the causes of the difference between experimental and natural fluids in the contents of methane, light alkanes, oxygenated hydrocarbons, and water and on the stability of N-, S-, and Cl-containing fluid components.

Mantle, fluid, inclusions in diamond, hydrocarbons, deep cycle of carbon and nitrogen

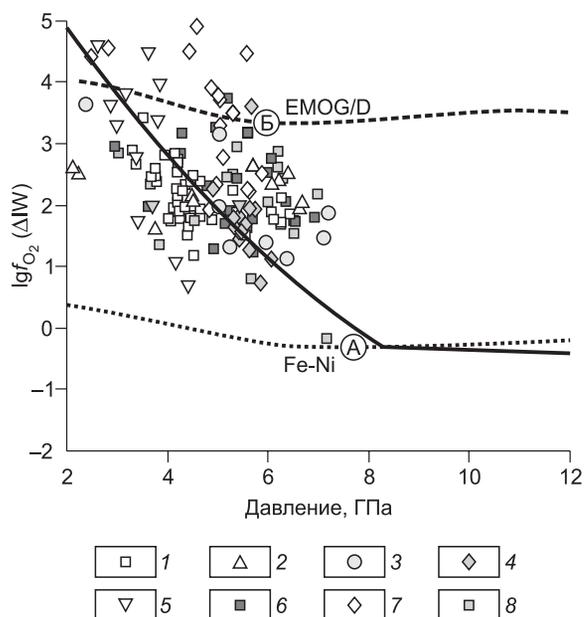
ВВЕДЕНИЕ

Мантйный флюид является важным звеном в глубинном цикле летучих, а информация о нем очень важна для реконструкции истории формирования оболочек Земли и исследования процессов глубинного минералообразования [Соболев, 1960; Кадик, 2003; Shirey et al., 2013; Etiope, Sherwood Lollar, 2013; Luth, 2014]. В связи с этим экспериментальные данные при высоких P - T параметрах и низкой f_{O_2} , а также результаты изучения включений в алмазах имеют важное значение для реконструкции состава флюидов, стабильных в условиях мантии Земли. В последние десятилетия был сделан большой шаг вперед в определении физико-химических свойств H_2O , CO_2 , CH_4 , NH_3 газов при высоких давлениях и температурах, что позволило продвинуться в направлении изучения глубинного цикла углерода, водорода и азота. Тем не менее еще существует широкий спектр нерешенных вопросов, касающихся механизма генерации углеводородов и азотсодержащих компонентов и их стабильности в широком диапазоне P - T - f_{O_2} - f_{H_2} условий.

Работами последних двух десятилетий было обосновано, что f_{O_2} в мантии на глубинах >250 км снижается до значений, при которых в перидотитах становится стабильной металлическая фаза (рис. 1) [Frost et al., 2004; Rohrbach et al., 2007; Frost and McCammon, 2008; Rohrbach, Schmidt, 2011]. Глобальная конвекция мантйного вещества транспортирует глубинные породы с низкой f_{O_2} к приповерхностным уровням Земли, что должно обеспечивать в них смену как состава флюида, так и фаз-концентраторов летучих. Исследование глубинных ксенолитов [Woodland, Koch, 2003; Goncharov et al., 2012; Yaxley et al., 2012; Stagno et al., 2013] позволило сделать вывод, что при подъеме до уровней 120–150 км f_{O_2} в мантйных породах может достигать значений буфера EMOG/D (энстатит-магнезит-оливин-графит/алмаз), что должно приводить к окислению летучих и генерации карбонатных расплавов [Stagno et al., 2013].

Рис. 1. Расчетная фугитивность кислорода для мантйных ксенолитов по данным работы [Stagno et al., 2013].

1–5 — ксенолиты из кимберлитов Каапваальского кратона, по [Woodland, Koch, 2003; Luth et al., 1990; Canil, O'Neill, 1996; Lazarov et al., 2009; Creighton et al., 2009] соответственно; 6, 7 — ксенолиты из кимберлитов кратона Слейв, по [McCammon, Корюлова, 2004; Creighton et al., 2010] соответственно; 8 — мантйные ксенолиты из кимберлитов Сибирского кратона [Yaxley et al., 2012]. Значения f_{O_2} приведены в логарифмических единицах относительно буфера IW ($\lg f_{\text{O}_2} [\Delta\text{IW}]$). Положение кривой осаждения металлической фазы (Fe-Ni) в перидотите и буфера EMOG/D (энстатит-магнезит-оливин-графит/алмаз) позаимствованы из работы [Frost, McCammon, 2008]. Сплошной линией показана тенденция снижения фугитивности кислорода с ростом давления в субкратонной перидотитовой мантии по данным [Frost, McCammon, 2008]. Кружки с буквами А и Б отмечают условия наших экспериментов в системе перцолит–C–O–H–N [Sokol et al., 2018b].



Таким образом, в процессе адиабатической декомпрессии при апвеллинге мантийного вещества с глубин ~250 до 120—150 км (см. рис. 1) флюидный режим будет определяться последовательной сменой петрологических систем: 1) перидотит с самородным железом—восстановленный флюид; 2) перидотит—флюид; 3) карбонатизированный перидотит—окисленный флюид/расплав.

Особая актуальность изучения редокс-стабильности азотсодержащих компонентов C—O—H—N системы обусловлена необходимостью исследования механизма транспорта азота на мантийные глубины [Busigny et al., 2003; Elkins et al., 2006; Halama et al., 2010; Bebout et al., 2016; Zerkle, Mikhail, 2017; Mallik et al., 2018; Mysen, 2019]. Лишь присутствие NH_3 во флюиде может обеспечивать возможность замещения $\text{K}^+ \rightarrow (\text{NH}_4^+)$ в слюдах и других калиевых минералах при высоких давлениях и температурах и таким образом обеспечивать транспорт азота в субдущированном материале на мантийные глубины [Watenphul et al., 2009, 2010; Li, Keppler, 2014; Luth, 2014; Mikhail, Sverjensky et al., 2014]. В научной литературе существует консенсус, что при мантийных P - T параметрах аммиак стабилен во флюиде лишь при f_{O_2} вблизи буфера IW [Li, Keppler, 2014; Luth, 2014; Mikhail, Sverjensky et al., 2014; Mysen, 2019]. При этом конкретные P - T - f_{O_2} - f_{H_2} условия стабильности NH_3 , особенно при давлении более 4 ГПа, остаются плохо изученными.

Целью данной работы является анализ результатов экспериментальных работ последнего времени, выполненных при мантийных P - T параметрах и направленных на исследование: 1) состава восстановленных, богатых углеводородами и аммиаком флюидов как в упрощенных модельных системах, так и в более сложных системах порода—флюид; 2) трендов окисления углеводородов и аммиака в условиях литосферной мантии. Важное значение в статье отводится анализу новых данных о составе флюидных включений в природных алмазах из кимберлитов Якутской провинции и россыпей северо-востока Сибирской платформы и Урала, а также их сопоставлению с экспериментальными данными.

АНАЛИЗ ПОДХОДОВ ПРИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ИССЛЕДОВАНИИ СОСТАВА ВОССТАНОВЛЕННЫХ ФЛЮИДОВ

Анализ экспериментальных данных свидетельствует, что в последнее время достигнут существенный прогресс в исследовании состава восстановленных флюидов и механизмов их генерации при мантийных давлениях и температурах (таблица). Исследования проведены при давлениях от 1 до 80 ГПа и температурах от 300 до более 2000 °С. При этом наиболее детально изучен диапазон давлений 2.5—7.0 ГПа и температур 1000—1400 °С, воспроизводящий условия верхней мантии. Для проведения экспериментов использовали как различные типы традиционных установок высокого давления (разного рода многопуансонные аппараты, аппарат поршень-цилиндр), так и алмазные наковальни (ДАС). Для размещения образцов использовали либо ампулы из благородных металлов (Pt и Au), либо ампулы из железа (стали). В алмазные наковальни CH_4 и H_2 вводились методом напуска газов при высоком давлении. В традиционных аппаратах высокого давления эксперименты проводили как без использования специальных приемов контроля fugitivности водорода (f_{H_2}) в ампулах с образцами, так и с применением буферов, контролирующих в них f_{H_2} . В большей части работ роль буферов исполняли $\text{Fe—FeO} + \text{H}_2\text{O}$ (IW + H_2O) или $\text{Mo—MoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (ММО + H_2O). В одной из пионерских работ в качестве источника водорода для синтеза УВ использовался гидрид титана (TiH_2) [Федоров и др., 1991]. В работе [Matveev et al., 1997] были применены буферы $\text{WC—WO}_2\text{—C} + \text{H}_2\text{O}$ (WCO + H_2O), $\text{SiC—SiO}_2\text{—C} + \text{H}_2\text{O}$ (SiC + H_2O). Величины f_{H_2} , контролируемые буферами, детально рассмотрены в работах [Matveev et al., 1997; Sokol et al., 2009; Litasov et al., 2014; Sokol et al., 2019a]. По значению контролируемой буферами f_{H_2} их можно расположить в последовательности $\text{SiC} + \text{H}_2\text{O} \gg \text{IW} + \text{H}_2\text{O} > \text{ММО} + \text{H}_2\text{O} \approx \text{WCO} + \text{H}_2\text{O}$. В работе [Sokol et al., 2018a] для исследования механизма окисления УВ флюида специально был использован внешний буфер $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (МН + H_2O), который обеспечивал отток водорода из Au ампул с образцами. Работ по исследованию состава богатых азотом восстановленных флюидов относительно немного [Li, Keppler, 2014; Sokol et al., 2017b, 2018a,b]. В них использованы традиционные установки высокого давления.

По типу используемых исходных веществ проведенные эксперименты в аппаратах высокого давления можно разделить на два типа (см. таблицу). В первом типе в качестве флюидогенерирующих веществ использовали углеводороды или кислородсодержащие органические вещества: метан, тяжелые алканы (докозан), полициклические ароматические УВ (антрацен) и карбоновые кислоты (стеариновая кислота). Метан при использовании в алмазных наковальнях, будучи подвергнутым высоким давлениям и температурам за счет реакций частичного разложения и конденсации, формировал равновесный флюид, как правило, богатый тем же метаном. Тяжелые алканы, ароматические УВ и карбоновые кислоты при P - T параметрах экспериментов претерпевали термодеструкцию, которая обеспечивала формирование УВ флюида. Совершенно иным типом источника углеводородного флюида были образцы, исходно не содержавшие УВ. В таких образцах использовались вещества, которые при мантийных P - T параме-

Специфика экспериментальных подходов, использованных для изучения углеводородных флюидов при мантйных P-T параметрах, и характеристика полученных составов

Литература	Источник УВ	Методика экспериментов			Метод анализа	Характеристика УВ-содержащего флюида
		Ампулы, ячейки	P, ГПа	T, °C, K		
[Федоров и др., 1991]	C ₁₄ H ₁₀ ± H ₂ O	Pt	2.5—4.0	1300—1440 °C	TiH ₂	CH ₄ 90 %; C ₂ H ₆ 5 %; C ₃ H ₈ 1—2 % (мол. %)
[Matveev et al., 1997]	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Au	2.4	1273 K	SiC IW WCO	CH ₄ 90 %; C ₂ H ₆ 2 %; H ₂ O 1.5 %; H ₂ 6 % CH ₄ 80 %; C ₂ H ₆ 2 %; H ₂ O 12 %; H ₂ 5 % CH ₄ 70 %; C ₂ H ₆ 1.5 %; H ₂ O 30 %; H ₂ 4 % (мол. %)
[Benedetti et al., 1999]	CH ₄	DAC	5.5	2000—3000 K	—	CH ₄ → C + углеводороды (C _x H _y)
[Kenney et al., 2002]	CaCO ₃ + FeO + H ₂ O	Pt, Fe	1—5	≤1500 °C	—	При 5 ГПа C ₁ —C ₆ алканы, преобладает CH ₄
[Scott et al., 2004]	CaCO ₃ + FeO + H ₂ O	DAC	5.7	1500 °C	—	CH ₄
[Сокол и др., 2004]	C ₁₄ H ₁₀ + H ₂ O	Pt, Au	5.5	1200—1420 °C	—	CH ₄ 17 %; H ₂ O 79 %; H ₂ 0.9 %; CO ₂ 2.4 % (мол. %)
[Kolesnikov et al., 2009]	CH ₄ , C ₂ H ₆	DAC	2—14	1000—2500 K	—	CH ₄ → C + H ₂ + C ₂ H ₆ + C ₃ H ₈ + C ₄ H ₁₀
[Sharma et al., 2009]	Графит + H ₂ CaCO ₃ + FeO + H ₂ O	DAC	5.0—6.5	>1500 °C 620 °C	—	CH ₄ + H ₂ CO ₂ ~ H ₂ O > CH ₄
[Sokol et al., 2009]	C ₁₈ H ₃₆ O ₂ C ₃₂ H ₄₆	Pt	6.3	1400—1600 °C	ММО	H ₂ O 60—70 %; H ₂ 25—30 %; CH ₄ 2 %; C ₂ H ₆ 1 % H ₂ 50 %; CH ₄ 30—45 %; C ₂ H ₆ 6—9 %; C ₃ H ₈ 3—4 % (мол. %)
[Кучеров и др., 2010]	CaCO ₃ + Fe + H ₂ O Графит + Fe + H ₂ O	Pt	5.0	1500 K	—	CH ₄ 72 %; C ₂ H ₆ 25 %; C ₃ H ₈ 2—3 % CH ₄ 93—98 %; C ₂ H ₆ 0—6 %; C ₃ H ₈ > 0.5 % (мол. %)
[Lobanov et al., 2013]	CH ₄	DAC	1.7—8.0	300—2000 K	—	При P-T верхней мантии — CH ₄ При P-T нижней мантии — алканы с H/C ~ 2
[Сонин и др., 2014]	CaCO ₃ + Ca(OH) ₂ + Fe MgCO ₃ + Ca(OH) ₂ + Fe MgCO ₃ + Ca(OH) ₂ + Fe + SiO ₂	Pt	4.5 4.0 3.0	1600 °C 1400 °C 1400 °C	—	H ₂ O > CH ₄ CO ₂ > CH ₄ > H ₂ O H ₂ O > CH ₄ > C ₉ —C ₁₀ альдегиды > C ₁₂ —C ₁₆ алканы
[Mukhina et al., 2017]	CaCO ₃ + FeO + H ₂ O	Fe	2.0—6.6	250—600 °C	—	При T > 250 °C алканы C ₁ > C ₂ > C ₃ > C ₄ + тяжелые УВ
[Sokol et al., 2017a]	C ₂₂ H ₄₆ C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Pt Au	6.3	1100—1400 °C	ММО	Алканы C ₁ (20—50 %) ≈ C ₂ (30—73 %) > C ₃ ≈ H ₂ O > C ₄ H ₂ O > C ₁ ≈ C ₂ > C ₃ > C ₄
[Matjuschkin et al., 2019]	O1 + Орх + C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Au	3.0—5.0	1150—1280 °C	IW, ММО	CH ₄ , H ₂ , C ₂ H ₆ , H ₂ O?
[Sokol et al., 2018a]	Лердолит + C ₂₂ H ₄₆ Лердолит + C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Pt, Au	5.5—7.8	1150—1350 °C	IW, ММО МН	Алканы C ₁ ≈ C ₂ > H ₂ O > C ₃ > C ₄ ≈ O-сод. органика > ненасыщ. УВ H ₂ O > CO ₂ (карбонатизация O1) > CH ₄ ≈ C ₂ , C ₉ карбоновые к-ты
[Сокол и др., 2018]	O1 + C ₂₂ H ₄₆ O1 + C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Au	6.3	1200 °C	ММО	Алканы C ₁ > C ₂ > C ₃ > H ₂ O > C ₄ H ₂ O > C ₁ , C ₉ —C ₁₄ карбоновые к-ты ≈ CH ₄ > C ₂ H ₆ > C ₁₄ —C ₁₇ алканы
[Tao et al., 2018]	Ca(Fe _{0.5} Mg _{0.5})(CO ₃) ₂ + H ₂ O	Au	1.0—6.0	600—1200 °C	—	CO ₂ > алканы C ₁ > C ₂ > C ₃ > C ₄ , H ₂ O?
[Sokol et al., 2019a]	¹³ C углерод, алмаз, графит ± CO ₂ ± H ₂ O	Pt, Au	5.5—7.8	1100—1400 °C	IW, ММО	Алканы C ₁ ≈ C ₂ > H ₂ O ≈ C ₃ > C ₄ ≈ O-сод. органика > ненасыщ. УВ

Примечание. GC — газовая хроматография; GC-MS — газовая хромато-масс спектрометрия; ИК — ИК спектроскопия; КР — спектроскопия комбинационного рассеяния света; O1 — оливин; Орх — ортопироксен; DAC — алмазные наковальни; WCO — WC—WO₂—C; IW — Fe—FeO; SiC — SiC—SiO₂—C; ММО — Mo—MoO₂ (во все буферы добавлялась вода); МН — Fe₃O₄—Fe₂O₃; TiH₂ — источник водорода (не является буфером); C₁₄H₁₀ — антрацен; C₁₈H₃₆O₂ — стеариновая кислота; C₂₂H₄₆ — докозан. Данные GC—MS приведены в относительных %.

трах за счет реакционного взаимодействия обеспечивали неорганический синтез УВ. Наиболее часто использовались образцы, содержащие карбонат (CaCO_3 , MgCO_3 , $\text{Ca}(\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})(\text{CO}_3)_2$), вюстит (FeO) или металлическое железо, а также воду или ее источник ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). В части экспериментов вместо карбоната в качестве источника углерода применяли графит, алмаз, ^{13}C углерод. При этом источником водорода выступала либо реакция окисления железа или вюстита водой непосредственно в образце, либо водородный буфер.

Для генерации богатых азотом флюидов использовали водный раствор аммиака [Li, Keppler, 2014; Li et al., 2015], азид серебра (AgN_3) [Li et al., 2015] и аммонийсодержащие минералы (например, баддингтонит ($\text{NH}_4\text{AlSi}_3\text{O}_8$)) [Watenphul et al., 2009, 2010; Li et al., 2013]. В наших работах [Sokol et al., 2017b, 2018a,b] источником NH_3 служил меламина ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$).

Для исследования составов флюидов применяли разные подходы. В алмазных наковальнях состав флюида исследовался на полуколичественном уровне с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния света, фактически *in situ*. В традиционных аппаратах высокого давления флюиды, которые помещались в ампулы из благородных металлов (Pt и Au) либо из железа, закачивались со скоростями более 100 град./с. Такие скорости закалки практически полностью останавливали переуравновешивание компонентов флюида [Matveev et al., 1997; Sokol et al., 2009; Li, Keppler, 2014; Sokol et al., 2017a; Kolesnikov et al., 2017]. После завершения экспериментов ампулы с веществом помещали в газовый хроматограф (GC), либо в газовый хромато-масс (GC-MS) спектрометр и затем их вскрывали (см. таблицу). Первый обеспечивал определение ограниченного круга газовых компонентов, второй — позволял фиксировать весь комплекс синтезированных углеводородов (до 300 компонентов). В части работ состав флюида оценивался после экспериментов на основании исследования флюидных включений в минералах (как правило, в оливине) методом спектроскопии комбинационного рассеяния света [Li, Keppler, 2014; Matjuschkin et al., 2019].

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ВОССТАНОВЛЕННЫХ ФЛЮИДОВ

Комплекс имеющихся экспериментальных и петрологических данных свидетельствует, что основными компонентами восстановленного флюида являются углеводороды и вода [Luth, 2014]. Экспериментально доказана возможность образования углеводородов за счет реакции различных источников углерода (карбонатов, графита, алмаза, аморфного углерода) и водорода, генерируемого реакцией Fe^0 или FeO с водой (см. таблицу). Важные данные получены при исследовании взаимодействия в системе карбонат (CaCO_3 , MgCO_3 , $\text{Ca}(\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})(\text{CO}_3)_2$)—вюстит (FeO) или Fe^0 — H_2O [Kenney et al., 2002; Scott et al., 2004; Sharma et al., 2009; Кучеров и др., 2010; Сонин и др., 2014; Mukhina et al., 2017]. Установлено, что такое взаимодействие обеспечивает образование смеси легких алканов с преобладанием CH_4 при P - T параметрах верхней мантии. Более того, в богатом водой флюиде может образовываться значимое количество кислородсодержащих органических веществ (C_9 — C_{10} альдегидов) и тяжелых алканов (C_{12} — C_{16}) [Сонин и др., 2014]. Метан и легкие алканы могут образовываться за счет реакции между CaCO_3 , FeO и H_2O даже при температурном режиме холодной субдукции [Mukhina et al., 2017]. А.Ю. Колесниковым с соавторами [Kolesnikov et al., 2017] проведено обобщение данных по образованию УВ за счет реакций с карбонатами как источниками углерода. Авторами сделан вывод, что синтез комплексных углеводородных систем при мантийных давлениях и температурах требует донора углерода, донора водорода и восстановленных условий.

В работе [Sokol et al., 2019a] исследован механизм образования углеводородов в реакции водородсодержащего флюида с ^{13}C аморфным углеродом, графитом и алмазом. Установлено появление легких алканов с незначительной долей ненасыщенных УВ и кислородсодержащих органических веществ в диапазоне параметров $P = 5.5$ — 7.8 ГПа, $T = 1100$ — 1400 °С. Синтез изотопно-чистых ^{13}C алканов за счет реакции ^{13}C аморфного углерода с водородсодержащим флюидом позволил доказать образование УВ из неорганического C^0 при P - T параметрах, воспроизводящих условия верхней мантии Земли. Установлено, что при 6.3 ГПа и температуре 1200—1400 °С скорость образования УВ за счет реакции графита с водородсодержащим флюидом лавинообразно растет при длительности экспериментов более 1 ч. В 10-часовых экспериментах при 1400 °С процесс приводит к увеличению количества флюида более чем на два порядка. Количество образующегося при 1200 °С в течение 10 ч УВ флюида вдвое меньше, чем при 1400 °С. Увеличение давления и температуры приводит к снижению концентрации метана в УВ флюиде и незначительному увеличению количества ненасыщенных и кислородсодержащих УВ. Среди изученных фаз углерода наименьший выход УВ наблюдается при взаимодействии водорода с алмазом. Эксперименты с добавлением в образцы CO_2 и изотопно-меченной воды (H_2^{17}O) позволили сделать вывод, что в проведенных экспериментах образование УВ осуществляется за счет прямой гидрогенезации ^{13}C аморфного углерода, графита и алмаза.

Водород играет ключевую роль в образовании УВ. Однако в мантийных флюидах при высоких P - T параметрах и низкой фугитивности кислорода его концентрация невелика. Согласно данным газо-

вой хроматографии, в С-О-Н флюиде при 2.4 ГПа и температуре 1000 °С, а также f_{H_2} , контролируемой буферами $\text{SiC} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{IW} + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{WCO} + \text{H}_2\text{O}$, его содержание в восстановленном флюиде варьирует от 4 до 6 мол. % (см. таблицу) [Matveev et al., 1997]. В практически безводных ультравосстановленных флюидах при 6.3 ГПа и температурах 1400—1600 °С, при не характерных для мантии очень низких f_{O_2} его концентрация может существенно превышать 10 мол. % [Sokol et al., 2009]. Однако при редокс-условиях вблизи буфера IW, т. е. при f_{O_2} металлсодержащей мантии, его концентрация, по-видимому, не превышает первых процентов.

Обобщение данных, полученных в экспериментах по синтезу УВ, термодеструкции тяжелых УВ, карбоновых кислот, а также стабильности метана (см. таблицу) показывает, что при давлениях, температурах и редокс-условиях, воспроизводящих мантийные параметры, могут быть стабильны флюиды, содержащие (по мере убывания значимости): метан, воду, легкие алканы $\text{C}_2\text{—C}_4$, водород, кислородсодержащие УВ [Matveev et al., 1997; Benedetti et al., 1999; Kenney et al., 2002; Sokol et al., 2004, 2009, 2017a, 2018a, 2019a,b; Kolesnikov et al., 2009, 2017; Кучеров и др., 2010; Spanu, 2011; Сонин и др., 2014]. Причем в зависимости от P - T - f_{H_2} условий соотношение основных компонентов флюида может существенно варьировать (см. рис. 1, 2). По экспериментальным данным, при f_{H_2} вблизи буфера $\text{IW} + \text{H}_2\text{O}$ при P - T параметрах верхней мантии будет стабилен богатый CH_4 и водой флюид, содержащий существенную примесь легких алканов. Увеличение температуры при таких редокс-условиях способствует частичной диссоциации метана с образованием элементарного углерода (графита, алмаза) водорода и серии $\text{C}_2\text{—C}_4$ алканов [Kolesnikov et al., 2009, 2017; Sokol et al., 2017a, 2019]. Как показала работа С.С. Лобанова с соавторами [Lobanov et al., 2013], рост давлений и температур до значений нижней мантии может приводить к утяжелению состава алканов до отношения $\text{H/C} \sim 2$.

Окисление углеводородного флюида приводит к росту в нем концентрации воды и CO_2 , а также снижению концентрации метана. С. Матвеев с соавторами [Matveev et al., 1997] зафиксировали, что в С—О—Н системе при 2.4 ГПа и 1000 °С с ростом f_{O_2} флюид меняет состав от преимущественно метаново-водного с незначительной примесью этана далее к существенно водному и затем к водно-углекислому. В бедной азотом системе С—О—Н—N с ростом концентрации воды до > 90 мол. % и фугитивности кислорода до значения на 2.5 лог. ед. выше буфера IW концентрация метана во флюиде падает практически до нуля, тогда как концентрация тяжелых алканов меняется слабо [Sokol et al., 2017a]. В серии экспериментов с системой лерцолит—С—О—Н—N последовательно увеличивали f_{O_2} и уменьшали давление и температуру так, чтобы промоделировать подъем УВ флюида через перидотитовую мантию (см. рис. 1, 2) [Sokol et al., 2018a]. В полученных образцах флюиды последовательно взаимодействовали с тремя основными типами ассоциаций минералов: металлсодержащий лерцолит → лерцолит → магнетитсодержащий лерцолит. Показано, что флюид, равновесный с металлсодержащим лерцолитом, состоит из метана и этана, и незначительной доли других легких алканов, воды, аммиака (NH_3)

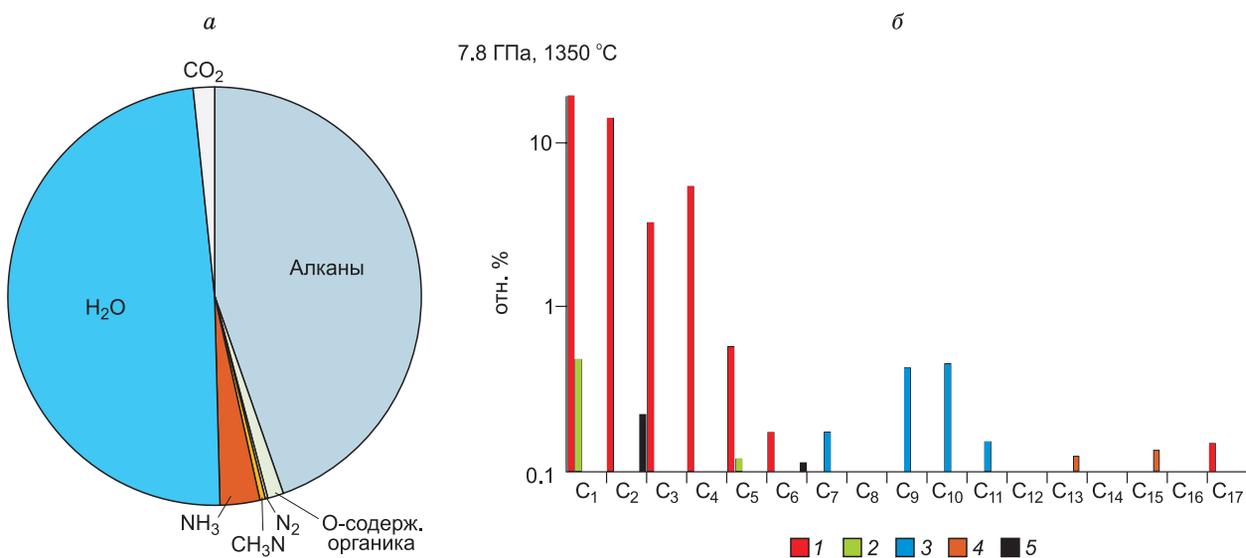


Рис. 2. Состав закаленного флюида из образца металлсодержащего лерцолита по данным работы [Sokol et al., 2018a].

Условия эксперимента приведены на рис. 1 кружком с буквой А. На круговой диаграмме (а) приведены содержания основных компонентов флюида в отн. %. На диаграмме (б) показаны концентрации во флюиде углеводородов и кислородсодержащих УВ. 1 — алканы, 2 — спирты и эфиры, 3 — альдегиды, 4 — кетоны, 5 — карбоновые кислоты.

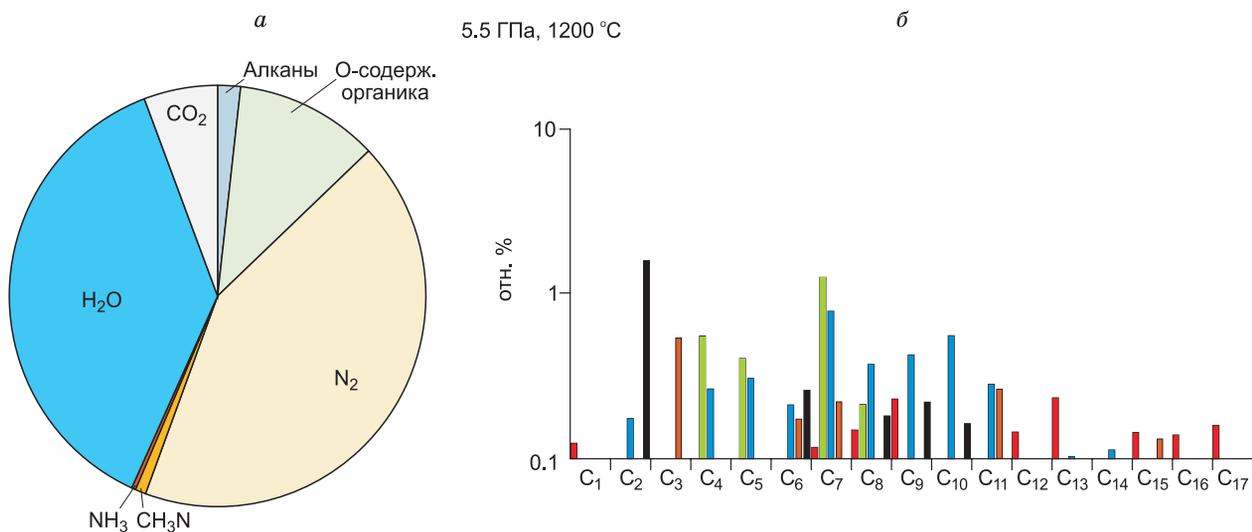


Рис. 3. Состав закаленного флюида из образца карбонатсодержащего лерцолита по данным работы [Sokol et al., 2018a].

Условия эксперимента приведены на рис. 1 кружком с буквой Б. На круговой диаграмме (а) приведены содержания основных компонентов флюида в отн. %. Высокое содержание N_2 во флюиде связано с окислением УВ и карбонатазацией оливина и ортопироксена. На диаграмме (б) показаны концентрации во флюиде углеводородов и кислородсодержащих УВ. Усл. обозн. для части «б» см. на рис. 2.

и метанимина (CH_3N) (см. рис. 2). Металлическое железо становится нестабильным в системе, если во флюиде содержится > 40 отн. % H_2O . При увеличении f_{O_2} до значений «водного максимума» флюид в равновесии с лерцолитом содержит заметно больше кислородсодержащих УВ, прежде всего метанола и уксусной кислоты, чем флюид в C–O–H–N системе. В равновесии с карбонатсодержащим лерцолитом при f_{O_2} вблизи буфера EMOD (энстатит—магнезит—оливин—алмаз) сохраняется до 9 отн. % алканов и кислородсодержащих УВ (рис. 3).

Влияние Pt и Au ампул на состав C–O–H–N флюида было проанализировано в работе [Sokol et al., 2017a]. Каталитическое влияние материала Pt ампул проявляется в том, что в закаленных флюидах из таких ампул отношение CH_4/C_2H_6 несколько ниже, чем во флюидах из Au ампул. При этом разнообразие обнаруженных в Au и Pt ампулах алканов принципиально не отличается. Пониженное содержание или отсутствие альдегидов и кетонов в богатых H_2O флюидах из Pt ампул также связано с их каталитическим превращением на поверхности платины.

Важный вклад в исследовании восстановленных флюидов вносят методы термодинамического моделирования их состава. Однако анализ полученных этими методами данных не входил в задачи данной работы. При этом важно отметить, что синтез экспериментальных данных и результатов термодинамического моделирования принципиально важен для понимания особенностей состава и механизмов генерации восстановленных флюидов.

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОНЕНТЫ ВОССТАНОВЛЕННОГО ФЛЮИДА

Закономерности образования и устойчивости аммиака (NH_3) во флюидной фазе суммированы и проанализированы для диапазона давлений 0.5—7.8 ГПа и температур 600—1400 °С. Установлено, что аммиак является основным компонентом флюида в N–O–H системе при 0.2—3.5 ГПа, 600—1400 °С и f_{O_2} вблизи буфера IW, при более высокой фугитивности кислорода преобладает N_2 [Li, Keppler, 2014]. При давлении 5.5—7.8 ГПа и температуре 1100—1500 °С установлено, что концентрации NH_3 и N_2 в богатом азотом модельном C–O–H–N флюиде варьируют в зависимости от температуры, давления и f_{O_2} [Sokol et al., 2017b]. Аммиак является доминирующим компонентом флюида, генерированного термодеструкцией меламина ($C_3H_6N_6$) или его смеси с докозаном ($C_{22}H_{46}$), или стеариновой кислотой ($C_{18}H_{36}O_2$) при 6.3 ГПа и f_{O_2} на 2 лог. ед. ниже буфера IW. Молекулярный азот становится основным азотсодержащим компонентом при f_{O_2} на 0.7 лог. ед. выше буфера IW. Таким образом, в диапазоне фугитивностей кислорода от -2 до $+4 \lg f_{O_2}$ (ΔIW) при 6.3 ГПа и 1400 °С происходит смена основного азотсодержащего компонента в богатом азотом C–O–H–N флюиде. Аммиак преобладает в номинально бескислородных флюидах

Рис. 4. Вариации отношения N_2 к NH_3 в закаленном флюиде системы Fe—C—O—H—N при увеличении концентрации CO_2 и фугитивности кислорода.

Источник азота — меламина при P - T параметрах экспериментов разлагался согласно реакции $C_3H_6N_6 \rightarrow 2NH_3 + 2N_2 + 3C$ по данным [Sokol et al., 2018b].

идах; концентрации NH_3 и N_2 близки при f_{O_2} вблизи значений буфера IW; N_2 доминирует в более окисленных флюидах. Показано, что давление в диапазоне от 5.5 до 7.8 ГПа слабо влияет на отношение $NH_3/(NH_3 + N_2)$ во флюиде.

При 6.3—7.8 ГПа и 1200—1400 °С в системе Fe—C—O—H—N доминирующим азотсодержащим компонентом закаленного флюида является аммиак ($N_2/(NH_3 + N_2) \leq 0.36$) (рис. 4). В этих экспериментах f_{H_2} контролировалась буфером Fe—FeO + H_2O или Mo—MoO₂ + H_2O , а f_{O_2} была зафиксирована реакцией окисления γ -Fe, металлического расплава или нитрида железа вблизи буфера Fe—FeO (IW). Однако, если f_{O_2} контролируется расплавом Fe—C—N, а буфер f_{H_2} отсутствует (т. е. f_{H_2} задается деталями ячейки вблизи буфера Ni—NiO + H_2O), то основным компонентом в закаленном флюиде является N_2 ($N_2/(NH_3 + N_2) = 0.91—0.99$). Таким образом, низкая f_{O_2} (вблизи буфера IW) является необходимым, но недостаточным условием стабильности NH_3 . В исследованном диапазоне параметров NH_3 во флюиде образуется только при достаточно высокой f_{H_2} , существенно выше буфера Ni—NiO + H_2O . В работах [Li, Keppler, 2014; Sokol et al., 2017b] роль f_{H_2} как параметра критически важного для стабильности NH_3 во флюидах не учитывалась.

Области стабильности основных азотсодержащих компонентов флюида были изучены в системе лерцолит—C—O—H—N в диапазоне 5.5—7.8 ГПа, 1150—1350 °С и широком диапазоне редокс-условий: по f_{O_2} от восстановительных (IW – 2.5 лог.ед) до значений буфера EMOD и по f_{H_2} от буфера IW + H_2O до MN + H_2O . В металлонасыщенном лерцолите с добавкой меламина при f_{H_2} , контролируемой буфером IW + H_2O или MMO + H_2O , в закаленном флюиде преобладал NH_3 ($N_2/(NH_3 + N_2) = 0.01—0.4$) (рис. 5). В тех же f_{O_2} - f_{H_2} редокс-условиях во флюиде из металлсодержащего лерцолита, в котором источником азота являлся воздух, также преобладал аммиак ($N_2/(NH_3 + N_2) = 0.01—0.17$). В окисленных условиях в присутствии магнезитсодержащего лерцолита при f_{H_2} , контролируемой внешним окислительным буфером MN + H_2O , отношение $N_2/(NH_3 + N_2)$ во флюиде из 150-часовых экспериментов приближалось к единице. С ростом степени окисления изученных флюидов в них резко увеличивалась концентрации CO_2 (см. рис. 5).

Нами впервые в азотсодержащих флюидах, полученных при высоких давлениях и температурах, был обнаружен азотсодержащий компонент — метанимин (CH_3N) [Sokol et al., 2017b, 2018a,b, 2019a,b]. В серии специальных экспериментов с системой C—O—H—N при 6.3 ГПа и 1200 °С в Au ампулах были получены закаленные флюиды, которые изучили масс-спектрометрией высокого разрешения в НИОХ СО РАН (Thermo Fisher Scientific Double Focusing System (DFS)) [Sokol et al., 2019b]. Присутствие во флюиде CH_3N доказано обнаружением ионов с $m/z = 29.0250$ (расчетная масса для молекулярного иона $CH_3N [M]^+$ составляет 29.0260). Ближайшая масса для молекулы атмосферного азота [$^{15}N^{14}N$]⁺ имеет $m/z = 29.0025$. Обобщение имеющихся данных позволяет сделать вывод, что концентрация CH_3N в закаленном флюиде определяется в ос-

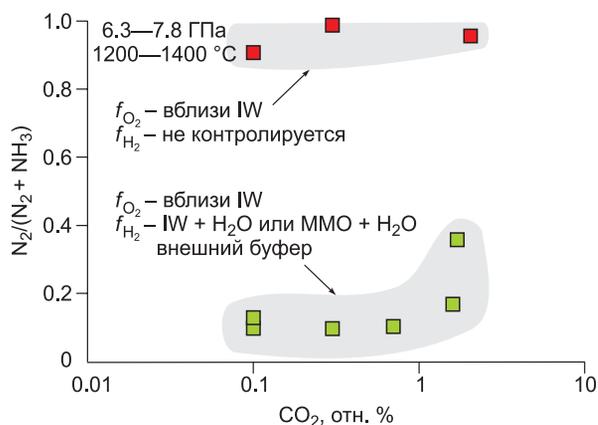
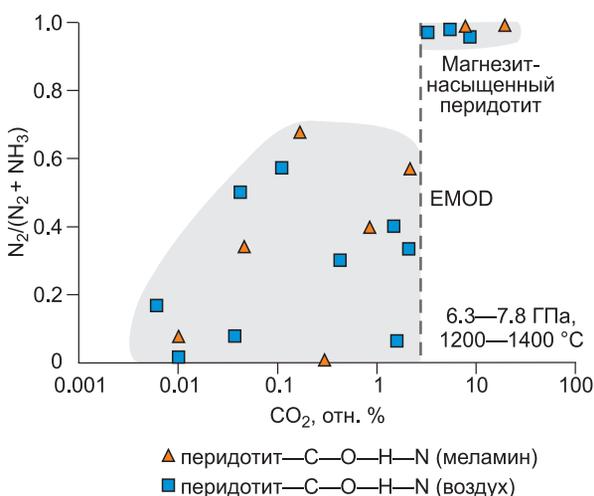


Рис. 5. Изменение отношения N_2 к NH_3 в закаленном флюиде системы перидотит—C—O—H—N при увеличении концентрации CO_2 и фугитивности кислорода.

Источник азота — меламина и N_2 воздуха [Sokol et al., 2018a]. В экспериментах с восстановленным перидотитом f_{H_2} контролировалась буферами IW + H_2O и MMO + H_2O , а в экспериментах с карбонатсодержащим перидотитом — буфером MN + H_2O . Положение буфера EMOD, по данным работы [Stachel, Luth, 2015].

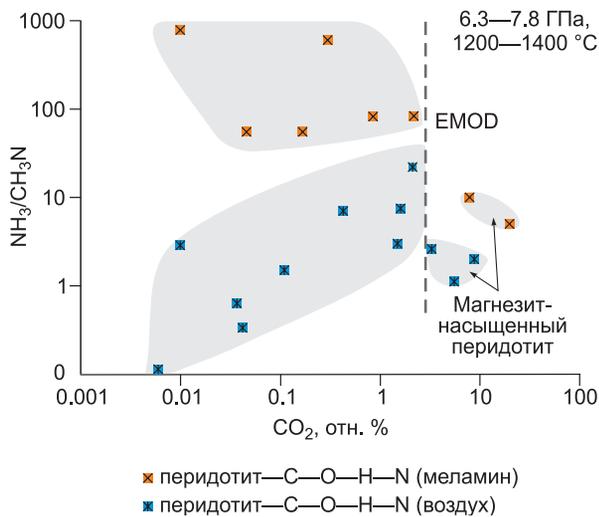


Рис. 6. Изменение отношения NH_3 к CH_3N в закаленном флюиде системы перидотит—С—О—Н—N при увеличении концентрации CO_2 и f_{O_2} .

Источник азота — меламин и воздух [Sokol et al., 2018a]. В экспериментах с восстановленным перидотитом f_{H_2} контролировалась буферами $\text{IW} + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MMO} + \text{H}_2\text{O}$, а в экспериментах с карбонатсодержащим перидотитом $\text{MH} + \text{H}_2\text{O}$. Положение буфера EMOD, по данным работы [Stachel, Luth, 2015].

новном концентрацией азота в системе. В обогащенном NH_3 флюиде содержание CH_3N незначительно как в образцах системы Fe—C—O—H—N [Sokol et al., 2018b], так и в металлсодержащем лерцолите (рис. 6) [Sokol et al., 2018a]. Причем NH_3 преобладает над CH_3N во всем изученном диапазоне f_{O_2} . В то же время в обедненном азотом флюиде содержание CH_3N часто сопоставимо с NH_3 .

Таким образом, имеющийся комплекс экспериментальных данных свидетельствует, что значимые концентрации аммиака могут существовать во флюиде, стабильном либо в областях субкратонной литосферы с низкой f_{O_2} , либо в металлсодержащей мантии. Важным фактором образования повышенных концентраций аммиака во флюиде является высокая фугитивность водорода в среде на уровне, как минимум, буфера $\text{MMO} + \text{H}_2\text{O}$ (рис. 7). Согласно полученным данным, в системах с низкой фугитивностью водорода, в резко восстановленных условиях, образование NH_3 затруднено. В бедных азотом восстановленных мантийных флюидах важную роль может играть метанимин (CH_3N). Его концентрация среди азотсодержащих компонентов флюида, находящихся в равновесии с лерцолитом, может быть

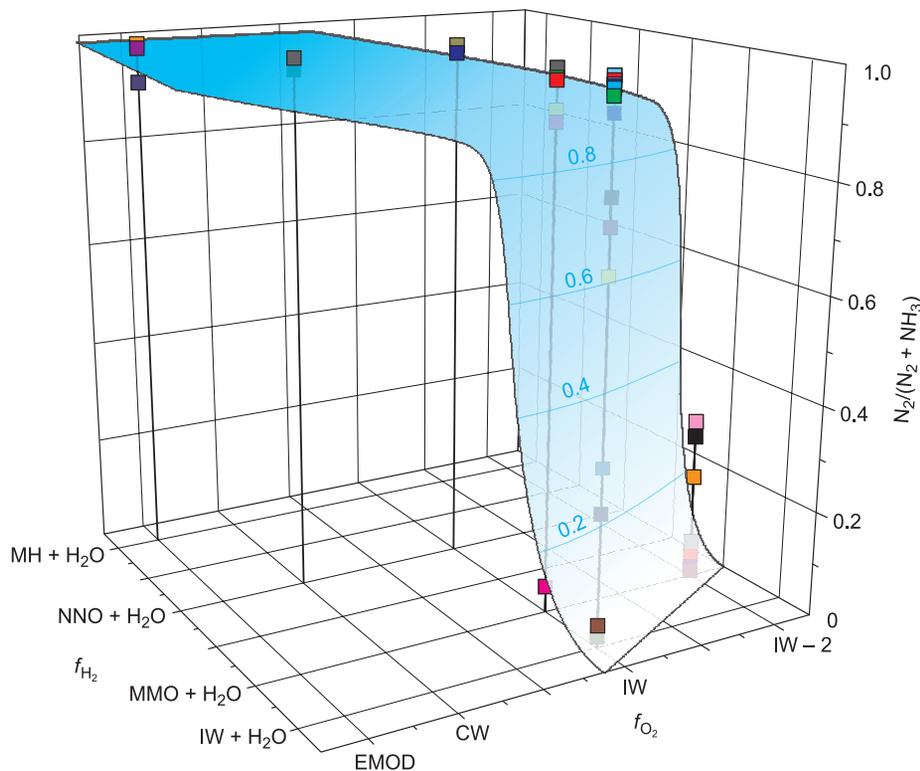


Рис. 7. Обобщение экспериментальных данных по стабильности NH_3 и N_2 в закаленных флюидах систем С—О—Н—N, Fe—C—O—H—N и перидотит—С—О—Н—N [Sokol et al., 2017b, 2018a,b] при давлении 5.5—7.8 ГПа, температуре 1150—1350 °C и в диапазоне редокс-условий по f_{O_2} от резко восстановительных ($\text{IW} - 2.5$ лог.ед) до значений буфера EMOD и по f_{H_2} от буфера $\text{IW} + \text{H}_2\text{O}$ до $\text{MH} + \text{H}_2\text{O}$.

Цветные квадратики обозначают составы экспериментально полученных флюидов.

сопоставима с концентрацией аммиака. Этот азотсодержащий компонент флюида может оказывать влияние на мантийный цикл азота, поскольку он не участвует в $(\text{NH}_4)^+ \rightarrow \text{K}^+$ замещениях и, следовательно, ограничивает растворимость азота в силикатах при низкой f_{O_2} . В рамках этой статьи мы не рассматривали влияние pH (меры кислотности—щелочности) на стабильность компонентов водных флюидов перидотитов и эклогитов. Согласно данным работ [Mikhail, Sverjensky, 2014; Mikhail et al., 2017], этот параметр в значительной мере может определять во флюидах область стабильности $(\text{NH}_4)^+$ и NH_3 .

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ПРИРОДНЫХ АЛМАЗАХ

Комплексное изучение флюидных включений в минералах мантийных пород с помощью КР- и ИК-спектроскопии, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, микротермометрии и газовой хромато-масс-спектрометрии (GC-MS) дает ключевую информацию о составе флюидов при магматических и метасоматических глубинных процессах и генезисе алмазов в мантии Земли [Соболев, 1989; Томиленко и др., 2001, 2009, 2016а,б, 2018а; Cartigny, 2005; Klein-BenDavid et al., 2007; Логвинова и др., 2011; Cartigny et al., 2014; Smith et al., 2014, 2015, 2016; Kaminsky et al., 2015; Sobolev et al., 2015, 2019а,б; Rudloff-Grund et al., 2016; Navon et al., 2017; Соболев и др., 2018]. Алмаз является одним из самых прочных и химически инертных природных контейнеров, который поддерживает при комнатной температуре «замороженное» высокое давление внутри флюидных включений, законсервированных во время кристаллизации [Roedder, 1984; Izraeli et al., 1999; Sobolev et al., 2000, 2015, 2019б; Navon et al., 2017]. С помощью КР- и ИК-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и микротермометрии во флюидных и расплавных включениях в некоторых алмазах были установлены метан, водород, углекислота и азот [Томиленко и др., 2001; Smith et al., 2014, 2015, 2016; Sobolev et al., 2015, 2019б; Kaminsky et al., 2015; Rudloff-Grund et al., 2016; Navon et al., 2017]. Вместе с тем в последние пять лет изучение флюидной составляющей расплавных включений в природных алмазах с помощью GC-MS существенно расширило (до 300 компонентов) существующее в научной литературе представление о разнообразии состава летучих из верхней мантии Земли. Согласно [Sobolev et al., 2015, 2019а,б; Томиленко и др., 2018а; Соболев и др., 2018], основными летучими компонентами флюидных включений в алмазах из кимберлитов Якутской провинции и россыпей северо-востока Сибирской платформы и Урала являются углеводороды (парафины, олефины, нафтены и арены) и их производные (спирты и эфиры, альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты). Во включениях в алмазах из кимберлитовых трубок и россыпей содержание углеводородов может достигать 79 отн. %, а их производных варьировать от 52 до 93

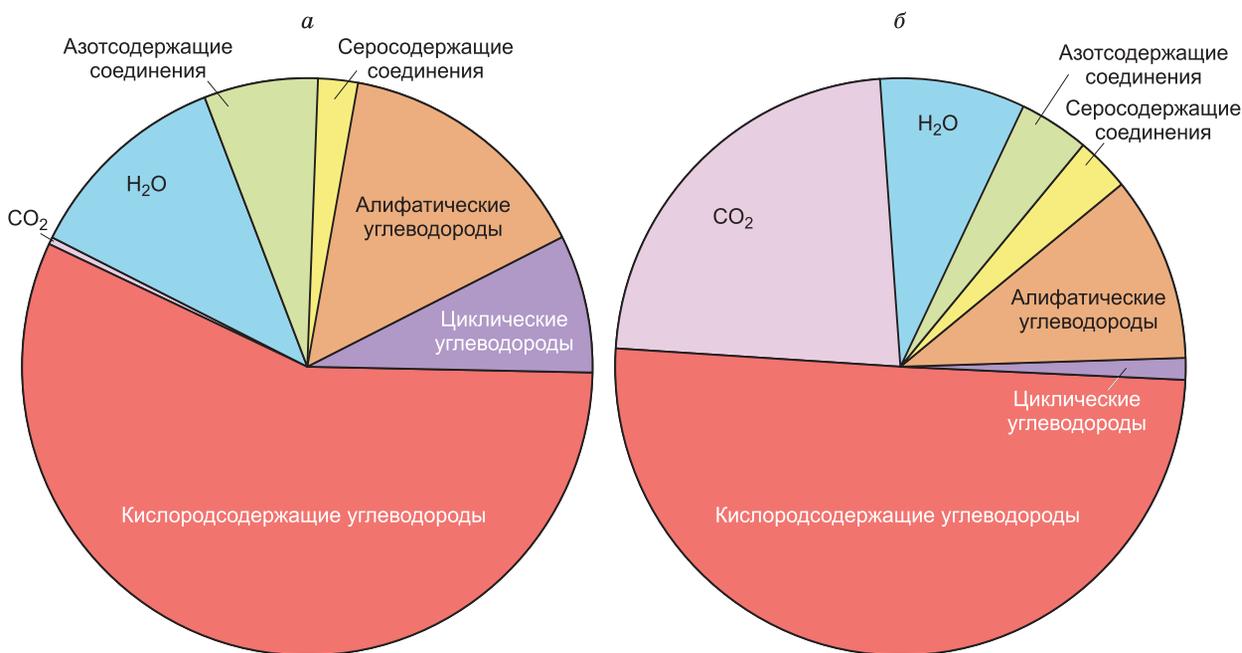


Рис. 8. Относительное содержание летучих компонентов во включениях в природных алмазах по данным GC-MS.

a — алмаз из алмазоносного перидотита из кимберлитовой тр. Удачная [Sobolev et al., 2019а]; *б* — алмаз из россыпей северо-востока Сибирской платформы, эклогитовая ассоциация [Томиленко и др., 2018а].

отн. % (рис. 8). Содержание алифатических углеводородов колеблется от 18 отн. % в алмазах из кимберлитовых трубок до 65 отн. % в алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы и Урала. Принципиально важно, что во всех случаях доля метана и других легких углеводородов (C_2 — C_4) весьма незначительна (0.1—0.7 отн. %). Важное место в составе флюидных включений занимают кислородсодержащие углеводороды, их количество варьирует от 56 отн. % в алмазах из кимберлитов до 65 отн. % в алмазах из россыпей.

Содержание воды в алмазах невелико, а CO_2 зависит от парагенезиса алмаза. В алмазах из кимберлитовых трубок Якутии содержание воды близко к 12 отн. %, а CO_2 может изменяться от 0.3 до 7 отн. %. В то же время в алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы и Урала H_2O варьирует от 0.4 до 10 отн. %, а содержание CO_2 — от 2 до 29 отн. % [Томиленко и др., 2018а; Соболев и др., 2018; Sobolev et al., 2019a,b]. На рисунке 8 приведены диаграммы, иллюстрирующие существенные отличия составов летучих в алмазах из алмазоносного перидотита кимберлитовой тр. Удачная [Sobolev et al., 2019a] и эклогитовых алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы [Томиленко и др., 2018а]. Проведенные расчеты показали, что соотношение $H/(O + H)$ для алмазов из кимберлитов Якутской провинции и россыпей северо-востока Сибирской платформы и Урала варьирует в интервале от 0.74 до 0.93 [Томиленко и др., 2018а; Соболев и др., 2018; Sobolev et al., 2019a,b]. Эти данные свидетельствуют, что f_{O_2} в среде кристаллизации изученных алмазов варьировала в широких пределах от резко восстановленных, ниже буфера IW, до значений, судя по концентрации CO_2 во включениях, приближающихся к EMOD. Обнаруженные вариации состава углеводородов, H_2O и CO_2 , по-видимому, обусловлены окислительно-восстановительными реакциями в мантийной алмазообразующей среде.

Интерес к изучению роли азота в мантийных флюидах связан с его возможным участием в образовании алмазов. Согласно данным GC-MS, молекулярный азот был обнаружен во всех изученных алмазах из кимберлитовых трубок Якутии и россыпей северо-востока Сибирской платформы и Урала. Кроме того, в этих алмазах было установлено более 24 азотсодержащих соединений, в том числе амины, амиды, имиды, нитрилы и иные азотсодержащие представители других гомологических рядов [Томиленко и др., 2001, 2018а; Sobolev et al., 2015, 2019a,b; Соболев и др., 2018]. Полученные данные свидетельствуют, что в реальной минералообразующей среде азот присутствовал как в молекулярной форме, так и в виде NH_x -ионов. Причем в алмазах Якутской провинции, северо-востока Сибирской платформы и Урала доля молекулярного азота в составе летучих обычно меньше доли азотсодержащих соединений. В сублитосферных алмазах из россыпей Урала преобладает молекулярный азот. Важно отметить, что аммиак и метанимин (CH_3N) не были обнаружены ни в одном из изученных природных алмазов [Tomilenko et al., 2018а; Соболев и др., 2018; Sobolev et al., 2019a,b].

Включения сульфидов широко представлены в алмазах мантийных ксенолитов из кимберлитов, что свидетельствует об их важной роли в процессах глубинного минералообразования [Meyer, 1987; Vulanova et al., 1996]. Прямым свидетельством участия соединений серы в процессах алмазообразования в мантии Земли являются расплавные металл-углерод-сульфидные включения в природных алмазах [Smith et al., 2016]. В настоящее время общепризнано, что сера является обычным компонентом C — O — H — N — S глубинных флюидов, но данных о летучих соединениях серы в мантии Земли в научной литературе до последнего времени не было [Thomassot et al., 2007, 2009; Тэйлер, Ли, 2009; Tsuno, Dasgupta, 2015]. GC-MS исследования, проведенные в последние пять лет, позволили получить первые данные о серосодержащих соединениях во флюидных включениях в алмазах. В частности, в алмазах из кимберлитовых трубок Якутии и россыпей северо-востока Сибирской платформы и Урала было установлено от 3 до 16 серосодержащих соединений, в том числе диоксид серы (SO_2), карбонил серы (COS), сероуглерод (CS_2), диметил дисульфид ($C_2H_6S_2$) и большое количество тиофенов от 2-метилтиофена (C_5H_6S) до 3-бутилтиофена ($C_8H_{12}S$) и др. Их содержание во флюидных включениях колеблется от 0.2 до 9 отн. % [Томиленко и др., 2018а; Соболев и др., 2018; Sobolev et al., 2019a,b].

В природных алмазах впервые обнаружены хлорсодержащие углеводороды. Они присутствуют практически во всех изученных флюидных включениях. Причем их содержание в отдельных образцах достигает 3.5 отн. % [Томиленко и др., 2018а; Соболев и др., 2018; Sobolev et al., 2019a,b]. Главным образом это хлорсодержащие парафины, но также были обнаружены хлорсодержащие олефины, хлорсодержащие циклические углеводороды и хлорсодержащие эфиры. Эти находки свидетельствуют о устойчивости хлорсодержащих углеводородов в условиях верхней мантии и возможности эффективного транспорта хлора восстановленным флюидом в глубинных оболочках. Полученные данные важны для понимания глубинного цикла хлора.

Несомненно, интересно сравнить состав летучих из природных алмазов с синтетическими алмазами, выращенными при высоких давлениях и температурах в металл-углеродных системах (алмазы НРНТ) [Palyanov et al., 2010; Томиленко и др., 2018б,в], и алмазами, полученными методом парофазного осаждения (CVD-алмазами) [Tomilenko et al., 2019]. Согласно [Томиленко и др., 2018б,в; Tomilenko et al., 2019], состав первичных флюидных включений и летучих расплавных включений в синтетических моно-

кристаллических алмазах, выращенных при высоких давлениях и температурах в металл-углеродных системах, и в CVD-алмазах в основном состоят из углеводородов и их производных с общим содержанием до 87 отн. %. В этих алмазах были идентифицированы алифатические (парафины и олефины), циклические (нафтены и арены) и кислородсодержащие (спирты и эфиры, альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты) углеводороды, а также азот-, хлор- и серосодержащие соединения. Следует отметить, что в синтетических алмазах, как и в природных, достаточно высокое содержание кислородсодержащих углеводородов до 64 отн. %. Рассчитанная величина отношения $N/(O + N)$ для этих алмазов составляет от 0.82 до 0.93 [Томиленко и др., 2018б,в; Tomilenko et al., 2019]. Таким образом, интервалы $N/(O + N)$ отношений для флюидных включений в синтетических и части природных алмазов из кимберлитовых трубок Якутии и россыпей северо-востока Сибирской платформы и Урала перекрываются. Этот важный факт указывает на сходные окислительно-восстановительные условия в металл-углеродных системах, в которых образуются синтетические алмазы, и в некоторых мантийных алмазообразующих средах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ данных экспериментальных работ позволяет сделать вывод, что углеводороды, преимущественно легкие алканы, стабильны при мантийных P - T параметрах как в упрощенных модельных системах, так и в системе перидотит—флюид в широком интервале редокс-условий от ультравосстановленных до значений f_{O_2} , характерных для так называемого «водного максимума» ($IW + 2$ лог. ед.). Карбоновые кислоты и другие кислородсодержащие УВ стабильны в преимущественно водно-азотно-углекислом флюиде даже в равновесии с карбонатсодержащим перидотитом. Углеводороды могут быть генерированы как за счет реакции карбонатов с водой и металлическим железом или вюститом, так и за счет прямой реакции гидрогенизации разных фаз углерода (графита, алмаза, аморфного углерода) водородсодержащим флюидом (при контролируемой внешним буфером f_{H_2}). Источником углерода для образования углеводородов служит широкий спектр мантийных минералов: карбонаты, алмаз и графит. Полученные результаты обеспечивают экспериментальное обоснование возможности неорганического образования УВ в богатых летучими и восстановленных мантиях планет земной группы и, возможно, в Земле на ранних этапах ее развития. Вероятно, благоприятные условия для генерации углеводородов существуют в зонах взаимодействия субдукционных флюидов с металлсодержащей мантией. Значимые концентрации аммиака могут существовать при повышенной f_{H_2} во флюиде, стабильном либо в относительно восстановленных областях субкратонной литосферы, либо в металлсодержащей мантии. В бедных азотом восстановленных мантийных флюидах важную роль играет метанин (CH_3N).

Данные исследования включений в алмазах из кимберлитов Якутской провинции и россыпей северо-востока Сибирской платформы и Урала являются важными аргументом в пользу того, что разнообразные углеводороды являются ключевыми компонентами восстановленных мантийных флюидов. Среди наиболее характерных особенностей таких флюидов из включений в алмазах необходимо отметить: 1) низкую концентрацию метана и других легких алканов и одновременно повышенную концентрацию кислородсодержащих УВ; 2) вариацию в них отношения $N/(N + O)$ в достаточно широких пределах от 0.74 до 0.93; 3) как правило, низкую концентрацию H_2O (менее 12 отн. %) и иногда высокую концентрацию CO_2 во флюидных включениях в алмазах эколгитового парагенезиса (до 29 отн. %); 4) широкое распространение в таких флюидах молекулярного азота и азотсодержащих соединений (аминов, первичных амидов, имидов, нитрилов и других) и полное отсутствие аммиака; 5) присутствие хлорсодержащих УВ и серосодержащих компонентов.

Обобщение данных экспериментального изучения модельных систем и результатов исследования углеводородных включений в природных алмазах является существенным шагом в понимании флюидного режима мантии. Наиболее важный вывод заключается в том, что углеводороды были стабильны в восстановленном флюиде верхней мантии и, в частности, в среде кристаллизации некоторых мантийных алмазов. Причем сложный комплекс различных, преимущественно легких алканов, и кислородсодержащих УВ мог образоваться в мантии из неорганических веществ. Важную роль в таких флюидах играли азот-, сера- и хлорсодержащие компоненты. Актуальным направлением экспериментальных исследований в будущем является изучение трендов изменения компонентного состава флюида во включениях при транспортировке алмазов к поверхности. Необходимо выявить причины принципиальных различий в относительном вкладе метана, легких алканов, кислородсодержащих углеводородов и воды во включениях в алмазах и экспериментальных системах. Специальное внимание необходимо уделить исследованию стабильности азот-, сера- и хлорсодержащих компонентов флюида.

Работа выполнена при поддержке РФФ (гранты 16-17-10041, 19-17-00128) и РФФИ (грант 18-05-00761).

ЛИТЕРАТУРА

Кадик А.А. Восстановленные флюиды мантии: связь с химической дифференциацией планетарного вещества // *Геохимия*, 2003, № 9, с. 928—940.

Кучеров В.Г., Колесников А.Ю., Дюжева Т.И., Куликова Л.Ф., Николаев Н.Н., Сазанова О.А., Бражкин В.В. Синтез сложных углеводородных систем при термобарических параметрах, соответствующих условиям верхней мантии // *ДАН*, 2010, т. 433, № 3, с. 361—364.

Логвинова А.М., Вирт Р., Томиленко А.А., Афанасьев В.П., Соболев Н.В. Особенности фазового состава наноразмерных кристаллофлюидных включений в аллювиальных алмазах северо-востока Сибирской платформы // *Геология и геофизика*. 2011, т. 52 (11), с. 1634—1648.

Соболев В.С. Условия образования месторождений алмазов // *Геология и геофизика*, 1960 (1), с. 7—22.

Соболев Е.В. Тверже алмаза. Новосибирск, Наука, 1989, 192 с.

Соболев Е.В., Ленская С.В. О проявлении «газовых» примесей в спектрах природных алмазов // *Геология и геофизика*, 1965 (2), с. 157—159.

Соболев Н.В., Соболев А.В., Томиленко А.А., Кузьмин Д.В., Граханов С.А., Батанова В.Г., Логвинова А.М., Бульбак Т.А., Костровицкий С.И., Яковлев Д.А., Федорова Е.Н., Анастасенко Г.Ф., Николенко Е.И., Толстов А.В., Реутский В.Н. Перспективы поисков алмазоносных кимберлитов в северо-восточной части Сибирской платформы // *Геология и геофизика*, 2018, т. 59 (10), с. 1701—1719.

Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н., Пальянова Г.А., Томиленко А.А. Кристаллизация алмаза во флюидных и карбонатно-флюидных системах при мантийных P , T параметрах. Часть 1. Состав флюида // *Геохимия*, 2004, № 9, с. 949—958.

Сокол А.Г., Куприянов И.Н., Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Пальянов Ю.Н., Соболев Н.В. Особенности формирования водородсодержащих дефектов в оливине в присутствии водно-углеводородного флюида при 6.3 ГПа и 1200 °С // *ДАН*, 2018, т. 483, № 2, с. 198—201.

Сонин В.М., Бульбак Т.А., Жимулев Е.И., Томиленко А.А., Чепуров А.И., Похиленко Н.П. Синтез тяжелых углеводородов при температуре и давлении верхней мантии Земли // *ДАН*, 2014, т. 454, № 1, с. 84—94.

Томиленко А.А., Рагозин А.Л., Щацкий В.С., Шебанин А.П. Вариации состава флюидной фазы в процессе кристаллизации природных алмазов // *ДАН*, 2001, т. 378, № 6, с. 802—805.

Томиленко А.А., Ковязин С.В., Похиленко Л.Н., Соболев Н.В. Первичные углеводородные включения в гранате алмазоносного эколгита из кимберлитовой трубки Удачная, Якутия // *ДАН*, 2009, т. 426, № 4, с. 533—536.

Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Хоменко М.О., Кузьмин Д.В., Соболев Н.В. Состав летучих компонентов в оливинах из разновозрастных кимберлитов Якутии (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии) // *ДАН*, 2016а, т. 468, № 6, с. 684—689.

Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Похиленко Л.Н., Кузьмин Д.В., Соболев Н.В. Особенности состава летучих компонентов в пикроильменитах из разновозрастных кимберлитов Якутской провинции (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии) // *ДАН*, 2016б, т. 469, № 1, с. 82—85.

Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Логвинова А.М., Сонин В.М., Соболев Н.В. Особенности состава летучих компонентов в алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии) // *ДАН*, 2018а, т. 481, № 3, с. 310—314.

Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Чепуров А.И., Сонин В.М., Жимулев Е.И., Похиленко Н.П. Состав углеводородов в синтетических алмазах, выращенных в системе Fe—Ni—C (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии) // *ДАН*, 2018б, т. 481, № 4, с. 422—425.

Томиленко А.А., Жимулев Е.И., Бульбак Т.А., Сонин В.М., Чепуров А.И., Похиленко Н.П. Особенности состава летучих компонентов в синтетических алмазах, выращенных в системе Fe—S—C (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии) // *ДАН*, 2018в, т. 482, № 2, с. 204—208.

Тэйлор Л.А., Ли Я. Включения сульфидов в алмазах не являются моносульфидным твердым раствором // *Геология и геофизика*, 2009, т. 50 (12), с. 1547—1559.

Федоров И.И., Чепуров А.И., Осоргин Н.Ю., Сокол А.Г., Соболев Н.В. Экспериментальное и термодинамическое моделирование флюида C—O—N в равновесии с графитом и алмазом при высоких PT -параметрах // *Докл. АН СССР*, 1991, т. 320, с. 710—712.

Bebout G.E., Lazzeri K.E., Geiger C.A. Pathways for nitrogen cycling in Earth's crust and upper mantle: a review and new results for microporous beryl and cordierite // *Am. Mineral.*, 2016, v. 101, p. 7—24.

Benedetti L.R., Nguyen J.H., Caldwell W.A., Liu H., Kruger M., Jeanloz R. Dissociation of CH₄ at high pressures and temperatures: diamond formation in giant planet interiors? // *Science*, 1999, v. 286 (5437), p. 100—102.

- Bulanova G.P., Griffin W.L., Ryan C.G., Shestakova O.Y., Barnes S.J.** Trace elements in sulfide inclusions from Yakutian diamonds // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1996, v. 124 (2), p. 111—125.
- Busigny V., Cartigny P., Philippot P., Ader M., Javoy M.** Massive recycling of nitrogen and other fluid-mobile elements (K, Rb, Cs, H) in a cold slab environment: evidence from HP to UHP oceanic metasediments of the Schistes Lustrés nappe (western Alps, Europe) // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2003, v. 215 (1—2), p. 27—42.
- Canil D., O'Neill H.St.C.** Distribution of ferric iron in some upper-mantle assemblages // *J. Petrol.*, 1996, v. 37, p. 609—635.
- Cartigny P.** Stable isotopes and the origin of diamond // *Elements*, 2005, v. 1, p. 79—84.
- Cartigny P., Palot M., Thomassot E., Harris J.W.** Diamond formation: a stable isotope perspective // *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 2014, v. 42 (1), p. 699—733.
- Creighton S., Stachel T., Matveev S., Höfer H., McCammon C., Luth R.W.** Oxidation of the Kaapvaal lithospheric mantle driven by metasomatism // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2009, v. 157 (4), p. 491—504.
- Creighton S., Stachel T., Eichenberg D., Luth R.W.** Oxidation state of the lithospheric mantle beneath Diavik diamond mine, central Slave craton, NWT, Canada // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2010, v. 159 (5), p. 645—657.
- Elkins L.J., Fischer T.P., Hilton D.R., Sharp Z.D., McKnight S., Walker J.** Tracing nitrogen in volcanic and geothermal volatiles from the Nicaraguan volcanic front // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, v. 70 (20), p. 5215—5235.
- Etiopie G., Sherwood Lollar B.** Abiotic methane on Earth // *Rev. Geophys.*, 2013, v. 51 (2), p. 276—299.
- Frost D.J., McCammon C.A.** The redox state of Earth's mantle // *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 2008, v. 36, p. 389—420.
- Frost D.J., Lieske C., Langenhorst F., McCammon C.A., Tronnes R.G., Rubie D.C.** Experimental evidence for the existence of iron-rich metal in the Earth's lower mantle // *Nature*, 2004, v. 248, p. 409—412.
- Goncharov A.G., Ionov D.A., Doucet L.S., Pokhilenko L.N.** Thermal state, oxygen fugacity and C—O—H fluid speciation in cratonic lithospheric mantle: new data on peridotite xenoliths from the Udachnaya kimberlite, Siberia // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2012, v. 357, p. 99—110.
- Halama R., Bebout G.E., John T., Schenk V.** Nitrogen recycling in subducted oceanic lithosphere: the record in high- and ultrahigh-pressure metabasaltic rocks // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2010, v. 74 (5), p. 1636—1652.
- Izraeli E.S., Harris J.W. and Navon O.** Raman barometry of diamond inclusions // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1999, v. 173, p. 351—360.
- Kaminsky F.V., Wirth R., Schreiber A.** A microinclusion of lower-mantle rock and other minerals and nitrogen lower-mantle inclusions in a diamond // *Can. Mineral.*, 2015, v. 53, p. 83—104.
- Kenney J.F., Kutcherov V.A., Bendeliani N.A., Alekseev V.A.** The evolution of multicomponent systems at high pressures: the thermodynamic stability of the hydrogen-carbon system: the genesis of hydrocarbons and the origin of petroleum // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2002, v. 99, p. 10976—10981.
- Klein-Ben David O., Izraeli E.S., Hauri E., Navon O.** Fluid inclusions in diamonds from the Diavik mine, Canada, and the evolution of diamond-forming fluids // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, v. 71, p. 723—744.
- Kolesnikov A., Kutcherov V.G., Goncharov A.F.** Methane-derived hydrocarbons produced under upper-mantle conditions // *Nat. Geosci.*, 2009, v. 2 (8), p. 566—570.
- Kolesnikov A.Y., Saul J.M., Kutcherov V.G.** Chemistry of hydrocarbons under extreme thermobaric conditions // *ChemistrySelect*, 2017, v. 2, p. 1336—1352.
- Lazarov M., Woodland A.B., Brey G.P.** Thermal state and redox conditions of the Kaapvaal mantle: a study of xenoliths from the Finsch mine, South Africa // *Lithos*, 2009, v. 112S, p. 913—923.
- Li Y., Keppler H.** Nitrogen speciation in mantle and crustal fluids // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2014, v. 129, p. 13—32.
- Li Y., Wiedenbeck M., Shcheka S., Keppler H.** Nitrogen solubility in upper mantle minerals // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2013, v. 377, p. 311—323.
- Li Y., Huang R., Wiedenbeck M., Keppler H.** Nitrogen distribution between aqueous fluids and silicate melts // *Earth Planet Sci Lett.*, 2015, v. 411, p. 218—228.
- Litasov K.D., Shatskiy A.F., Ohtani E.** Melting and subsolidus phase relations in peridotite and eclogite systems with reduced C—O—H fluid at 3—16 GPa // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2014, v. 391, p. 87—99.
- Lobanov S.S., Chen P.N., Chen X.J., Zha C.S., Litasov K.D., Mao H.K., Goncharov A.F.** Carbon precipitation from heavy hydrocarbon fluid in deep planetary interiors // *Nat. Commun.*, 2013, v. 4, p. 1—7.
- Luth R.W.** Volatiles in Earth's mantle // *Treatise on geochemistry*, 2nd ed. Oxford, Elsevier, 2014, p. 355—391.
- Luth R.W., Virgo D., Boyd F.R., Wood B.J.** Ferric iron in mantle-derived garnets // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1990, v. 104(1), p. 56—72.

- Mallik A., Li Y., Wiedenbeck M.** Nitrogen evolution within the Earth's atmosphere: mantle system assessed by recycling in subduction zones // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2018, v. 482, p. 556—566.
- Matjuschkin V., Woodland A.B., Yaxley G.M.** Methane-bearing fluids in the upper mantle: an experimental approach // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2019, v. 174 (1), p. 1—14.
- Matveev S., Ballhaus C., Fricke K., Truckenbrodt J., Ziegenben D.** Volatiles in the Earth's mantle: I. Synthesis of CHO fluids at 1273 K and 2.4 GPa // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, v. 61, p. 3081—3088.
- McCammon C.A., Kopylova M.G.** A redox profile of the Slave mantle and oxygen fugacity control in the cratonic mantle // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2004, v. 148 (1), p. 55—68.
- Meyer H.O.A.** Inclusions in diamonds // *Mantle xenoliths* / Ed. P.H. Nixon. Chichester, England, John Wiley & Sons, 1987, p. 501—522.
- Mikhail S., Sverjensky D.A.** Nitrogen speciation in upper mantle fluids and the origin of Earth's nitrogen-rich atmosphere // *Nat. Geosci.*, 2014, v. 7, p. 816—819.
- Mikhail S., Barry P.H., Sverjensky D.A.** The relationship between mantle pH and the deep nitrogen cycle // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2017, v. 209, p. 149—160.
- Mukhina E., Kolesnikov A., Kutcherov V.** The lower pT limit of deep hydrocarbon synthesis by CaCO_3 aqueous reduction // *Sci. Rep.*, 2017, v. 7, p. 1—5.
- Mysen B.** Nitrogen in the Earth: abundance and transport // *Progress Earth Planet. Sci.*, 2019, v. 6 (1), p. 1—15.
- Navon O., Wirth R., Schmidt C., Jablon B. M., Schreiber A., Emmanuel S.** Solid molecular nitrogen (d-N_2) inclusions in Juina diamonds: Exsolution at the base of transition zone // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2017, v. 464, p. 237—247.
- Palyanov Y.N., Borzdov Y.M., Kupriyanov I.N., Khokhryakov A.F.** Effect of H_2O on diamond crystal growth in metal-carbon systems // *Cryst. Growth Des.*, 2010, v. 12 (11), p. 5571—5578.
- Roedder E.** Fluid inclusions. Reviews in mineralogy. Mineralogical Society of America, 1984, v. 12, 644 p.
- Rohrbach A., Schmidt M.W.** Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon-iron redox coupling // *Nature*, 2011, v. 472, p. 209—212.
- Rohrbach A., Ballhaus C., Golla-Schindler U., Ulmer P., Kamenetsky V. S., Kuzmin D.V.** Metal saturation in the upper mantle // *Nature*, 2007, v. 449, p. 456—458.
- Rudloff-Grund J., Brenker F.E., Marquardt K., Howell D., Schreiber A., O'Reilly S.Y., Griffin W.L., Kaminsky F.V.** Nitrogen nanoinclusions in milky diamonds from Juina area, Mato Grosso State, Brazil // *Lithos*, 2016, v. 265, p. 57—67.
- Scott H.P., Hemley R.J., Mao H., Herschbach D.R., Fried L.E., Howard W.M., Bastea S.** Generation of methane in the Earth's mantle: In situ high pressure-temperature measurements of carbonate reduction // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2004, v. 101, p. 14023—14026.
- Sharma A., Cody G.D., Hemley R.J.** In situ diamond-anvil cell observations of methanogenesis at high pressures and temperatures // *Energy Fuels*, 2009, v. 23 (11), p. 5571—5579.
- Shirey S.B., Cartigny P., Frost D. J., Keshav S., Nestola F., Nimis P., Pearson D.G., Sobolev N.V., Walter M.J.** Diamonds and the geology of mantle carbon // *Rev. Miner. Geochem.*, 2013, v. 75 (1), p. 355—421.
- Smith E.M., Kopylova M.G., Frezzotti M.L., Afanasiev V.P.** N-rich fluid inclusions in octahedrally-grown diamond // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2014, v. 393, p. 39—48.
- Smith E.M., Kopylova M.G., Frezzotti M.L., Afanasiev V.P.** Fluid inclusions in Ebelyakh diamonds: Evidence of CO_2 liberation in eclogite and the effect of H_2O on diamond habit // *Lithos*, 2015, v. 216—217, p. 106—117.
- Smith E.M., Shirey S.B., Nestola F., Bullock E.S., Wang J., Richardson S.H., Wang W.** Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle // *Science*, 2016, v. 354 (6318), p. 1403—1405.
- Sobolev N.V., Fursenko B.A., Goryainov S.V., Shu J., Hemley R.J., Mao A., and Boyd F.R.** Fossilized high pressure from the Earth's deep interior: the coesite-in-diamond barometer // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2000, v. 97 (22), p. 11875—118879.
- Sobolev N.V., Logvinova A.M., Fedorova E.N., Luk'yanova L.I., Wirth R., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Reutsky V.N., Efimova E.S.** Mineral and fluid inclusions in the diamonds from the Ural placers, Russia // *AGU Fall Meeting*, 2015, V11C-3073.
- Sobolev N.V., Logvinova A.M., Tomilenko A.A., Wirth R., Bul'bak T.A., Luk'yanova L.I., Fedorova E.N., Reutsky V.N., Efimova E.S.** Mineral and fluid inclusions in diamonds from the Urals placers, Russia: Evidence for solid molecular N_2 and hydrocarbons in fluid inclusions // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2019a, v. 266, p. 197—219.
- Sobolev N.V., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Logvinova A.M.** Composition of hydrocarbons in diamonds, garnet, and olivine from diamondiferous peridotites from the Udachnaya pipe in Yakutia, Russia // *Engineering*, 2019b, v. 5, p. 471—478.

Sokol A.G., Pal'yanov Y.N., Pal'yanova G.A., Tomilenko A.A. Diamond crystallization in fluid and carbonate-fluid systems under mantle *PT* conditions: 1. Fluid composition // *Geochem. Int.*, 2004, v. 42 (9), p. 830—838.

Sokol A.G., Palyanova G.A., Palyanov Yu.N., Tomilenko A.A., Melenevsky V.N. Fluid regime and diamond formation in the reduced mantle: experimental constraints // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, v. 73, p. 5820—5834.

Sokol A.G., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Palyanova G.A., Sokol I.A., Palyanov Y.N. Carbon and nitrogen speciation in N-poor C–O–H–N fluids at 6.3 GPa and 1100—1400 °C // *Sci. Rep.*, 2017a, v. 7, p. 1—19.

Sokol A.G., Palyanov Y.N., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Palyanova G.A. Carbon and nitrogen speciation in nitrogen-rich C–O–H–N fluids at 5.5—7.8 GPa // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2017b, v. 460, p. 234—243.

Sokol A.G., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Kruk A.N., Sokol I.A., Palyanov Y.N. Fate of fluids at the base of subcratonic lithosphere: Experimental constraints at 5.5—7.8 GPa and 1150—1350 °C // *Lithos*, 2018a, v. 318, p. 419—433.

Sokol A.G., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Kruk A.N., Zaikin P.A., Sokol I.A., Seryotkin, Y.V., Palyanov Y.N. The Fe–C–O–H–N system at 6.3—7.8 GPa and 1200—1400 °C: implications for deep carbon and nitrogen cycles // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2018b, v. 173, p. 1—17.

Sokol A.G., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Sokol I.A., Zaikin P.A., Palyanova G.A., Palyanov Y.N. Hydrogenation of carbon at 5.5—7.8 GPa and 1100—1400 °C: Implications to formation of hydrocarbons in reduced mantles of terrestrial planets // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2019a, v. 291, p. 12—23.

Sokol I., Sokol A., Bul'bak T., Nefyodov A., Zaikin P., Tomilenko A. C- and N-bearing species in reduced fluids in the simplified C–O–H–N system and in natural pelite at upper mantle *P–T* conditions // *Minerals*, 2019b, v. 9 (11), p. 712—729.

Spanu L., Donadio D., Hohl D., Schwegler E., Galli G. Stability of hydrocarbons at deep Earth pressures and temperatures // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2011, v. 108, p. 6843—6846.

Stachel T., Luth R.W. Diamond formation — where, when and how? // *Lithos*, 2015, v. 220, p. 200—220.

Stagno V., Ojwang D.O., McCammon C.A., Frost D.J. The oxidation state of the mantle and the extraction of carbon from Earth's interior // *Nature*, 2013, v. 493, p. 84—88

Sverjensky D.A., Stagno V., Huang F. Important role for organic carbon in subduction-zone fluids in the deep carbon cycle // *Nat. Geosci.*, 2014, v. 7, p. 1—5.

Tao R., Zhang L., Tian M., Zhu J., Liu X., Liu J., Höfer H.E., Stagno V., Fei Y. Formation of abiotic hydrocarbon from reduction of carbonate in subduction zones: Constraints from petrological observation and experimental simulation // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2018, v. 239, p. 390—408.

Thomassot E., Cartigny P., Harris J.W., Viljoen K.S. Methane related diamond crystallization in the Earth's mantle: Stable isotope evidences from a single diamond-bearing xenoliths // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, v. 257, p. 362—371.

Thomassot E., Cartigny P., Harris J.W., Lorand J.P., Rollion-Bard C., Chaussidon M. Metasomatic diamond growth: A multi-isotope study (¹³C, ¹⁵N, ³³S, ³⁴S) of sulphide inclusions and their host diamonds from Jwaneng (Botswana) // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2009, v. 282, p. 79—90.

Tomilenko A., Sonin V., Bul'bak T., Chepurov A. Composition of volatile components in the polycrystalline CVD diamond (by coupled gas chromatographic–mass spectrometric analysis) // *Carbon Lett.*, 2019, v. 29, p. 327—336.

Tsuno K., Dasgupta R. Fe–Ni–Cu–C–S phase relations at high pressures and temperatures — The role of sulfur in carbon storage and diamond stability at mid-to deep-upper mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2015, v. 412, p. 132—142.

Watenphul A., Wunder B., Heinrich W. High-pressure ammonium-bearing silicates: implications for nitrogen and hydrogen storage in the Earth's mantle // *Am. Mineral.*, 2009, v. 94, p. 283—292.

Watenphul A., Wunder B., Wirth R., Heinrich W. Ammonium-bearing clinopyroxene: a potential nitrogen reservoir in the Earth's mantle // *Chem. Geol.*, 2010, v. 270, p. 240—248.

Woodland A.B., Koch M. Variation in oxygen fugacity with depth in the upper mantle beneath Kaapvaal craton, South Africa // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2003, v. 214, p. 295—310.

Yaxley G.M., Berry A.J., Kamenetsky V.S., Woodland A. B. Golovin A.V. An oxygen fugacity profile through the Siberian Craton—Fe K-edge XANES determinations of Fe³⁺/ΣFe in garnets in peridotite xenoliths from the Udachnaya East kimberlite // *Lithos*, 2012, v. 140—141, p. 142—151.

Zerkle A.L., Mikhail S. The geobiological nitrogen cycle: from microbes to the mantle // *Geobiology*, 2017, v. 15 (3), p. 343—352.

*Поступила в редакцию
23 января 2020 г.*