

**ГЛУБИННЫЙ ЦИКЛ УГЛЕРОДА И ГЛУБИННАЯ ГЕОДИНАМИКА:
РОЛЬ ЯДРА И КАРБОНАТИТОВЫХ РАСПЛАВОВ В НИЖНЕЙ МАНТИИ**

Н.Л. Добрецов¹, А.Ф. Шацкий^{2,3}

¹ *Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптога, 3, Россия*

² *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптога, 3, Россия*

³ *Отделение наук о Земле, Университет Тохoku, Сэндай, Япония*

Содержание углерода в силикатных оболочках Земли не превышает 1 % от его концентрации в примитивных метеоритах группы C1, из вещества которых с большой вероятностью была сформирована Земля. Данный факт может объясняться преимущественным перераспределением углерода в жидкую металлическую фазу на ранней стадии дифференциации вещества в виде магматического океана и как следствие перераспределением углерода в металлическое ядро.

Основные черты теплопереноса в Земле определяются многослойной конвекцией, наиболее интенсивной во внешнем ядре и астеносфере, и периодическими усилениями плюмовой активности в виде разрастающейся системы быстрых мантийных струй, поднимающихся от ядра к поверхности Земли. Плюмы переносят значительные объемы CO₂, H₂O и K₂O (предположительно в виде карбонатитового или водно-карбонатитового расплава), выделяющихся в результате дегазации ядра при его взаимодействии с окисленным силикатным веществом.

Высокие скорости подъема плюмов объясняются двумя механизмами: (1) плавлением на фронте плюма за счет выделения летучих (H₂O, CO₂) по принципу «газовой горелки» (скорость подъема 60—110 см/год) или (2) течением, контролируемым диффузионным транспортом силикатных компонентов через карбонатитовый расплав (скорость подъема 50—100 см/год).

Геодинамические процессы, углерод, карбонатитовые расплавы.

**DEEP CARBON CYCLE AND GEODYNAMICS:
THE ROLE OF THE CORE AND CARBONATITE MELTS IN THE LOWER MANTLE**

N.L. Dobretsov and A.F. Shatskiy

Carbon, though being abundant in the Solar system, barely exceeds 0.01 wt.% in the silicate mantle, whereas it is ~3.6 wt.% in primitive chondritic meteorites that most likely formed our planet. This deficit may be due to redistribution of carbon in the liquid metal phase and then in the core at the stage of magma ocean fractionation, because carbon is much more soluble in Fe–Ni±S melt than in silicate melts. The terrestrial heat and mass transfer are controlled mainly by layered convection and periodic peaks of plume activity as fast mantle jets that rise from the core. Plumes carry significant amounts of CO₂, H₂O, and K₂O (most probably in the form of carbonatite or hydrous carbonatite melts) released by the degassing core on its interaction with oxidized silicate material. There are two mechanisms that may maintain fast plume ascent: (1) local melting at the plume front as a result of doping with volatiles (H₂O, CO₂) as in a gas burner (rise rate 60–110 cm/yr) or (2) flow controlled by diffusion transport of silicate components in carbonatite melt (rise rate ~100 cm/yr).

Geodynamics, carbon circle, carbonatite melt, kimberlite diamond

ВВЕДЕНИЕ

Внешний цикл углерода в поверхностных осадках, гидросфере и атмосфере последние десятилетия изучался очень интенсивно, поскольку он определяет накопление топливных ресурсов (угля, нефти, газа) и возможности глобального изменения климата, включая влияние региональной атмосферной активности на изменения климата и биосферы.

Поверхностный цикл углерода взаимосвязан с глубинным циклом углерода, о котором известно гораздо меньше. В первом приближении, в его потоке из глубин Земли преобладает углерод, выделяемый в виде CO_2 и CH_4 при вулканических извержениях, а возвратный поток углерода внутрь Земли реализуется в зонах субдукции, где поглощаются карбонатные осадки, регулирующие поверхностный цикл. Многие детали этих процессов неизвестны, поскольку не организован их мониторинг. Нельзя даже сказать с уверенностью, что преобладает — выделение углерода из глубин Земли или его поглощение в зонах субдукции, а также вариации этих потоков в региональном масштабе и в ходе истории Земли.

Для решения этих вопросов в декабре 2009 г. в США была инициирована международная программа по изучению глубинных резервуаров и потоков углерода (DCO — Deep Carbon Observatory), в которой участвуют ученые и научно-исследовательские группы из стран Евросоюза, США, Англии, России, Японии и Китая. В рамках DCO сформулированы шесть главных направлений исследований, ориентированных на решение следующих вопросов:

1. Каковы пути обмена углеродом между поверхностью и недрами Земли? Каковы удельные восходящие и нисходящие потоки углерода на этих путях?
2. Каковы химические формы нахождения углерода в глубинах Земли?
3. Насколько изменчивы содержания углерода в глубинах Земли?
4. Как связаны поверхностный и глубинный цикл углерода, и как быстро они меняются во времени?
5. Какова связь глубинного цикла углерода с геодинамикой Земли?
6. Каковы возможные альтернативы происхождения и содержания углерода в Земле и на ее поверхности.

При поддержке дирекции программы DCO в августе 2009 г. в Новосибирске (в Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН) и на Алтае (в кемпинге «Денисова пещера» Института археологии и этнографии СО РАН) была проведена международная конференция «Deep Carbon Observatory-3». Настоящая статья подготовлена на основе доклада, сделанного на этой конференции.

Прежде чем сформулировать основные задачи доклада и статьи, напомним основные сведения о распространении углерода. В Солнечной системе углерод занимает четвертое место после водорода, гелия и кислорода, причем кислород и углерод достаточно близки по распространенности и на порядок превышают содержания Si, Mg и Fe [Anders, Grevesse, 1989]. В примитивных метеоритах, таких как углистые хондриты C1, из вещества которых с большой вероятностью была сформирована Земля, содержание углерода составляет 3.6 мас. % [Lodders, 2003]. Тогда как в силикатной мантии содержание углерода оценивается на два порядка ниже 0.01—0.04 мас. % [Javoy, 1997; McDonough, 2003]. Принимая во внимание, что на стадии аккреции большая часть углерода могла сохраняться в конденсированной форме [Wood, 1993, 2011], а также высокую растворимость углерода в Fe-Ni±S расплаве (на уровне 3—6 мас. %) [Dasgupta et al., 2009; Lord et al., 2009], на много порядков превышающую его растворимость в силикатном расплаве и силикатных минералах [Борздов и др., 1999; Shcheka et al., 2006], данное несоответствие может быть объяснено преимущественным перераспределением углерода в жидкую металлическую фазу на стадии дифференциации вещества магматического океана и как следствие его накоплением в ядре. Поэтому в данной статье мы обсуждаем комплекс проблем, связанных с вероятными пределами концентрации углерода в ядре Земли, процессами, контролирующими баланс восходящих и нисходящих потоков углерода в мантии, вероятными механизмами и скоростью транспорта глубинного углерода к земной поверхности, а также геодинамическими процессами, неотрывно связанными с этим транспортом.

ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА В ЗЕМЛЕ

Глобальный цикл углерода тесно взаимосвязан с геодинамическими процессами. Основные черты теплопереноса в Земле определяются многослойной конвекцией, наиболее интенсивной во внешнем ядре и астеносфере, и периодическими усилениями плюмовой активности в виде разрастающейся системы быстрых мантийных струй, поднимающихся от ядра к поверхности Земли.

На рис. 1, А показана базовая модель конвекции в мантии. Структура конвекции во внешнем ядре точно не установлена. Но, скорее всего, это быстро перестраиваемые ячейки и вихри в турбулентном режиме [Larson, Olson, 1991]. В нижней мантии — это медленная конвекция (до 2 см в год), определяемая интенсивным нагревом от ядра и высокой вязкостью нижней мантии [Dobretsov, Kirdyashkin, 1998; Добрецов и др., 2001]. Горизонтальный размер ячеек сопоставим с мощностью нижней мантии (диаметр варьирует от 3500 до 5000 км). В верхней мантии скорость конвекции достигает 15—20 см/год, судя по максимальной скорости спрединга и субдукции, а максимальный диаметр ячеек варьирует от 4000 км (как в нижней мантии) до 8000—10000 км в зависимости от градиента температуры на нижней границе астеносферы. Этот градиент зависит от процессов в слое С — возможного растекания холодного субдуцированного материала от зон субдукции и разогрева в зонах восходящего течения в нижней мантии [Добрецов и др., 2001].

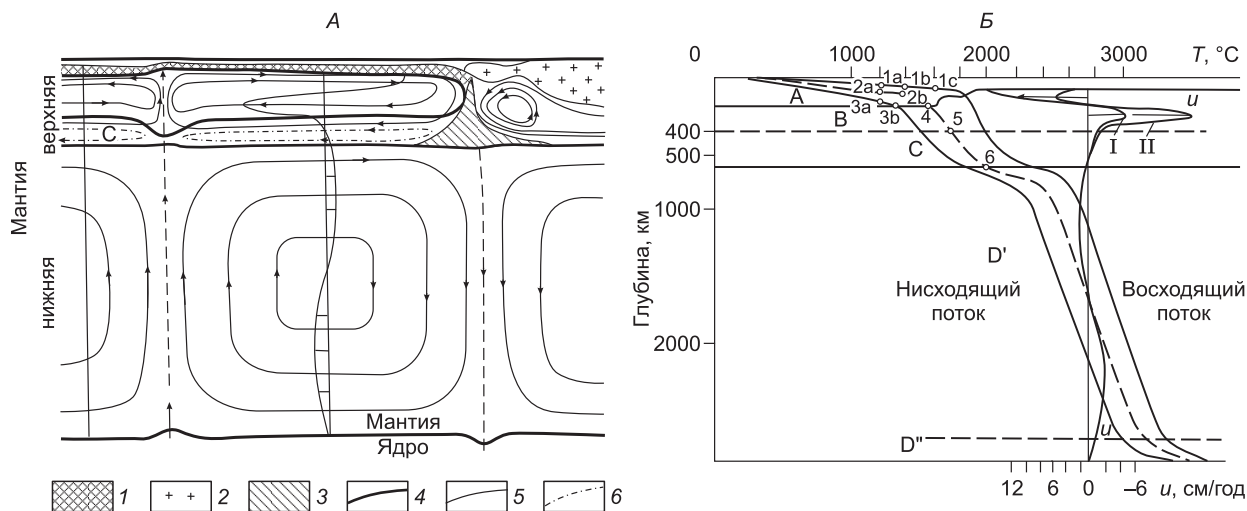


Рис. 1. А — обобщенная модель мантийной конвекции [Dobretsov, Kiriyashkin, 1998; Добрецов, 2010].

1, 2 — океаническая и континентальная литосфера; 3 — субдуцированная плита с возможным растеканием в слое С; 4 — границы геосфер; 5, 6 — потоки в астеносфере, нижней мантии и слое С.

Б — мантийные температуры, рассчитанные для восходящих и нисходящих мантийных потоков [Добрецов и др., 2001; Добрецов, 2010].

А — литосфера; В — астеносфера; С — переходная зона; D' — нижняя мантия, D'' — переходная зона. Точки 1а, 1б, 1с; 2а, 2б; 3а, 3б; 4, 5 — *P-T*-параметры, оцененные на основании состава мантийных ксенолитов. Скорости потоков в верхней мантии показаны для stagnирующих (I) и подвижных (II) плит.

Рассчитанное распределение температуры в восходящих и нисходящих конвективных потоках в мантии (см. рис. 1, Б) согласуется с *P-T* оценками для глубинных ксенолитов, вынесенных из литосферы и верхней части астеносферы базальтами и кимберлитами [Добрецов и др., 2001]. Температура на границе верхняя и нижняя мантия (около 670 км) варьирует от 1800 до 2300 °С (см. рис. 1, Б), что согласуется с другими оценками температуры этой границы (рис. 2). Оценки температуры на границе мантия—ядро менее определенные (см. рис. 1, Б), они соответствуют 3300—3660 °С, но в литературе оценки этой температуры варьируют сильнее (3300—4200 °С), хотя именно от этой температуры зависит стабильность карбида Fe₇C₃ или алмаза во внешнем ядре вблизи границы с мантией (рис. 3). Температура поверхности внешнего ядра, возможно, варьирует мало из-за интенсивной конвекции.

Наибольшие температурные градиенты устанавливаются в переходном слое D''. Слой D'' имеет латеральные неоднородности по температуре. В нем присутствуют холодные домены, соответствующие зонам нисходящих потоков мантии и зонам субдукции океанических плит, и горячие домены, в частности под центральной частью Тихого океана и под Африкой. На рис. 2, А показаны проекции неоднородностей в слое D'' на поверхность Земли с контурами континентов [Maruyama et al., 2007]. Такие горячие аномалии, где возникает область плавления, фиксируемые по зонам ультранизких скоростей распространения сейсмических волн (ULVZ), являются источником мантийных плюмов — мощных восходящих потоков (струй) разогретого мантийного вещества, которые интенсифицируют отток тепла от ядра и, вероятно, обеспечивают транспорт летучих компонентов, образующихся при дегазации ядра (рис. 3, 4) [Добрецов, 2008].

Относительно высокотемпературная часть нижнемантийного слоя вблизи границы с ядром MBL (mantle boundary layer или слой D'') наиболее отчетливо выделяется в центральной части Тихого океана, образуя основание трехлучевого мантийного суперплюма, показанного черным кругом со стрелками. Здесь же располагается наиболее крупная аномалия ULVZ [Helmerger et al., 2000; Garnero, 2004]. Эта аномалия вытянута вдоль северо-западного луча Тихоокеанского суперплюма. Вдоль северо-восточного луча устанавливается еще одна небольшая Галапагосская аномалия ULVZ. На продолжении юго-западного луча Тихоокеанского суперплюма располагается область горячей MBL под Антарктидой, известной своими полями мантийно-плюмового магматизма [Irvine, 1988; Inoue et al., 1990].

Другие три небольшие аномалии ULVZ расположены в зоне Африканского суперплюма под Африкой и Северной Атлантикой. В промежуточной области между Африканским суперплюмом и северо-западной ветвью Тихоокеанского суперплюма установлена еще одна аномалия ULVZ — под Гавайями и СВ Канадой (см. рис. 3). Возможно, с.-з. и с.-в. ветви Тихоокеанского суперплюма вместе с Африканс-

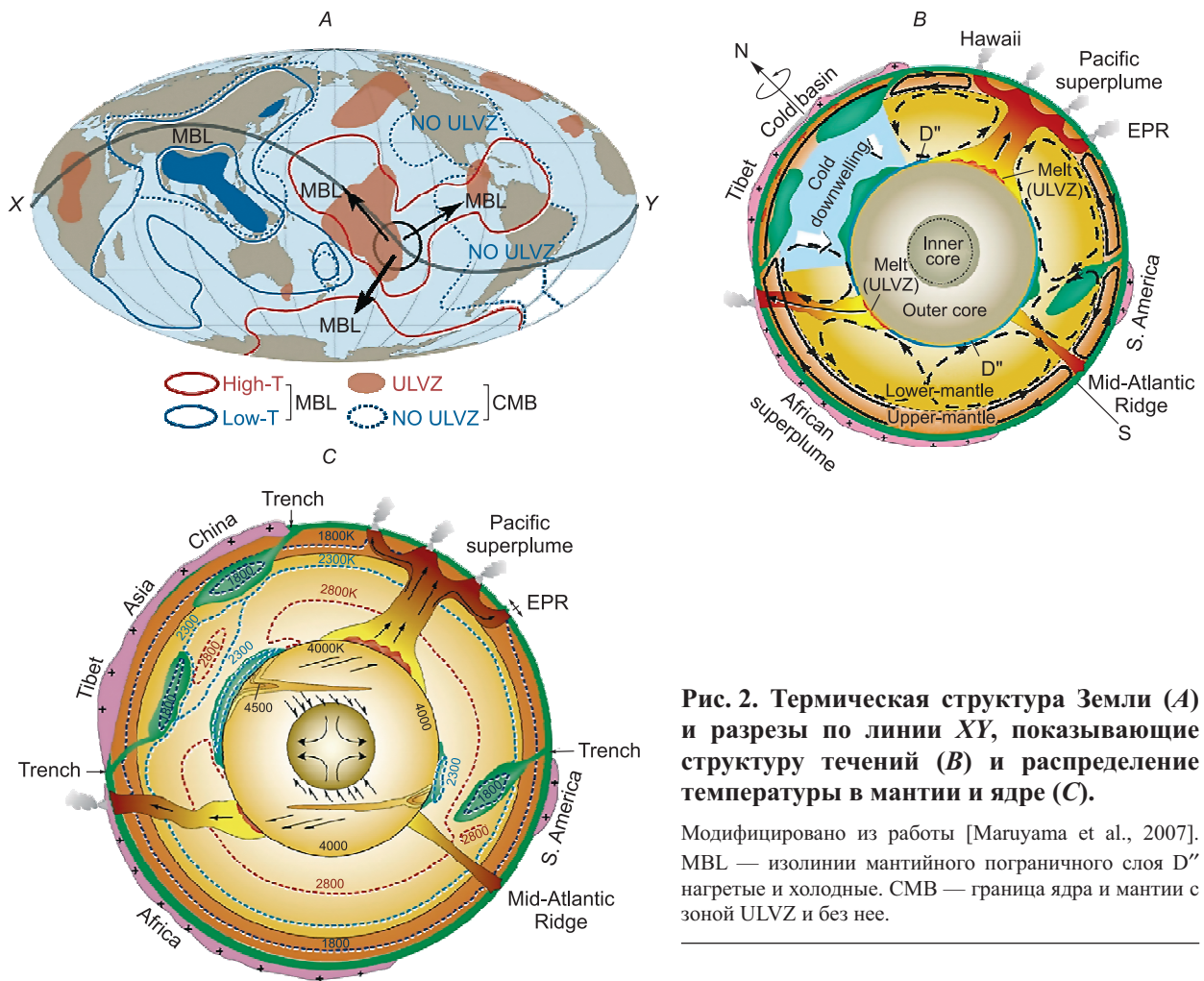


Рис. 2. Термическая структура Земли (A) и разрезы по линии XY, показывающие структуру течений (B) и распределение температуры в мантии и ядре (C).

Модифицировано из работы [Maruyama et al., 2007]. MBL — изолинии мантийного пограничного слоя D'' нагретые и холодные. CMB — граница ядра и мантии с зоной ULVZ и без нее.

ким суперплюмом и Гавайско-Канадской зоной ULV образуют кольцо, в центре которого устанавливается холодная зона MBL под Северной Америкой. Но максимально холодная зона MBL нисходящих потоков, также с трехлучевой конфигурацией, установлена под Юго-Восточной Азией с центром в районе Вьетнама и под Южной Америкой с центром в Перу, как впервые отмечено в работе [Irvine, 1988].

На рис. 2, B и C показаны разрезы вдоль линии X—Y на рис. 2, A. На них отмечены утолщения холодных участков MBL, где, возможно, накапливается холодный и тяжелый материал в результате опускания реститового материала, накопленного в слое C вблизи зон субдукции. В участках ULVZ показана зона частичного плавления и восходящие потоки суперплюмов. На рис. 2, B добавлены плоские конвективные ячейки в верхней мантии (в астеносфере и слое C) (см. рис. 1). Для нижней мантии характерны «нестационарные» конвективные ячейки (штриховые линии на рис. 2, B), разрушаемые интенсивными восходящими течениями суперплюмов и ассоциируемыми с ними нисходящими течениями. Но эти локализованные восходящие и нисходящие течения, частично нарушающие конвекцию в нижней мантии, происходят лишь в эпохи суперплюмов, неоднократно повторявшихся в истории Земли, как например, в современную эпоху (начиная с 120 млн лет).

Термохимические плюмы (см. рис. 3, 4) являются, таким образом, главными каналами теплообмена в нижней мантии. На схематических рисунках 2, B и 2, C они показаны как обширные (диаметром 200—1000 км) колонны, поднимающиеся от зон частичного плавления (ULVZ) на границе ядро—мантия и расчленяющихся на более локальные плюмы в верхней мантии. Эта модель чисто качественная, так как не описывает количественно процессы зарождения и разрастание ULVZ и не подтверждается сейсмографическими изображениями. Допускается, что в нижней мантии эти широкие плюмы с преобладанием твердых фаз и локальными (или струйными) участками накопления расплавленного материала [Campbell, Griffiths, 1990].

Сейсмографические изображения Гавайского и Исландского плюмов (см. рис. 3) [Zhao, 2001] больше соответствуют локальному плюму диаметром около 100 км, что подтверждается для Гавайского

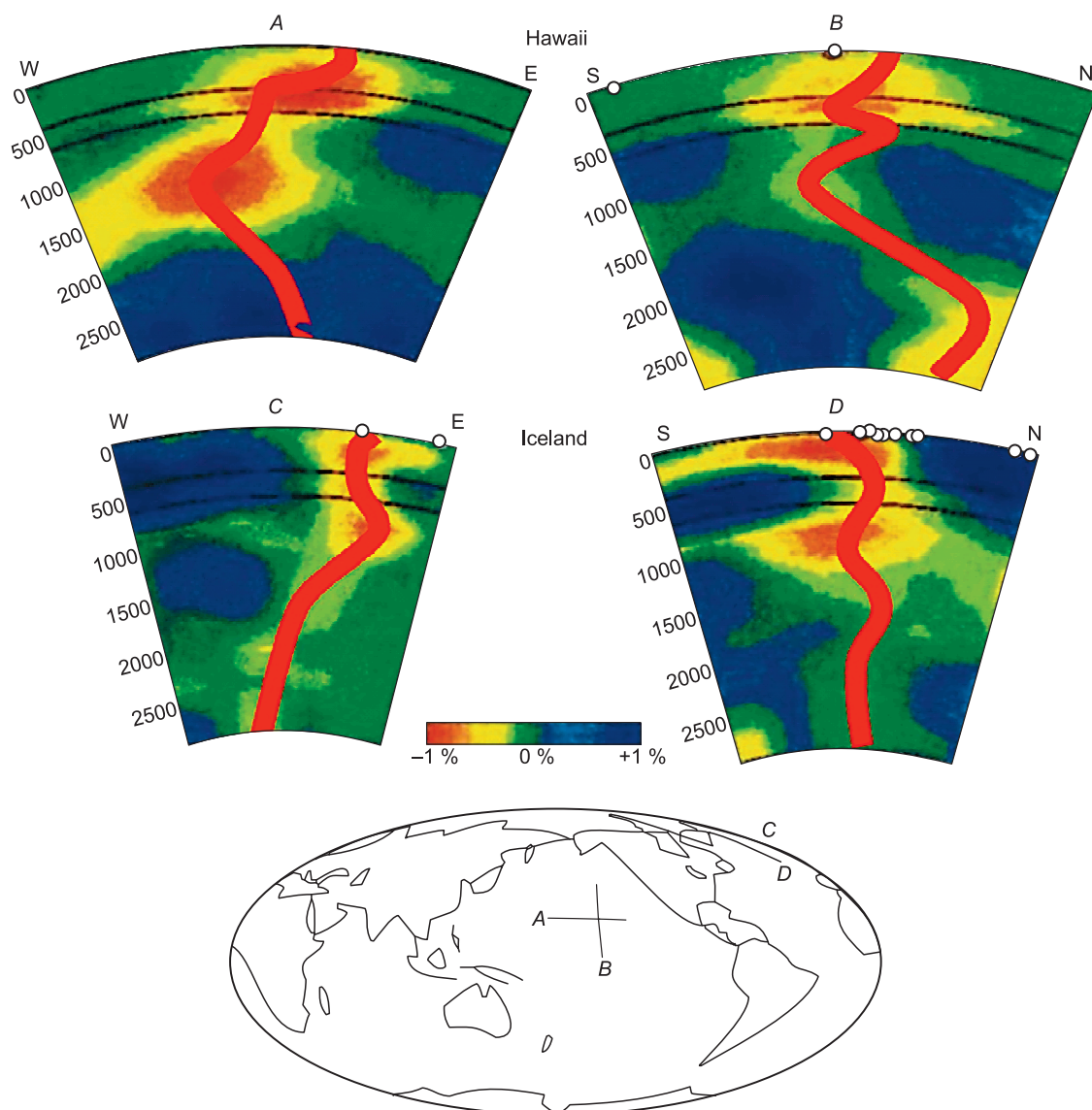


Рис. 3. Сейсмографическое изображение (по *P*-волнам) мантийных плюмов Гавайского (*A*, *B*) и Исландского (*C*, *D*).

Положение разрезов отмечено на карте мира. Красный цвет означает пониженную скорость (нагретые участки), синий — высокую скорость (холодные участки), по [Zhao, 2001]. Оранжевая линия — вероятная позиция плюма диаметром 100 км, остальные аномалии отражают тепловое поле вокруг плюма.

плюма другими независимыми оценками [Sobolev et al., 2011a]. Такие более локальные струи деформируются под влиянием мантийных течений, в наибольшей степени для более «старого» (с возрастом более 83 млн лет) Гавайского плюма в участках наиболее быстрых течений в астеносфере и в верхней части нижней мантии, где наблюдается и максимальный разогрев окружающей мантии под длительным воздействием плюма (см. рис. 3).

Этой сейсмотомографической модели соответствует модель термохимического плюма, образующегося под влиянием локального потока летучих, выделяющихся в оси воронкообразных течений в верхнем пограничном слое жидкого ядра. Она детализована на основе экспериментальных исследований и модельных расчетов, подтверждена сравнением с геологическими данными [Добрецов, 2008, 2010; Кирдяшкин и др., 2009] и в схематизированном виде показана на рис. 4.

Базовая реакция, приведенная на рис. 4, представляет выделение из расплавленного железного ядра восстановленных соединений (водорода, метана, гидридов), их окисление под воздействием FeO и Fe₂O₃, накопленных в виде магнезиовюститита и пост-перовскита в основании слоя D'', и образование

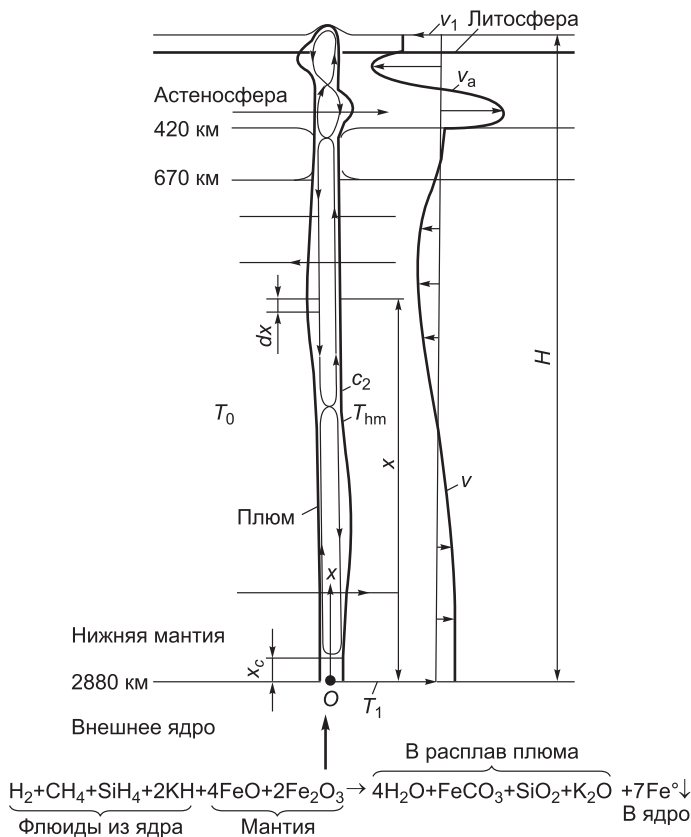


Рис. 4. Схематическая иллюстрация термохимического канала плюма, деформированного горизонтальным мантийным течением.

Сравнительные профили скоростей горизонтального течения в верхней мантии (v_a), нижней мантии (v) и скорость дрейфа литосферных плит (v_1) приведены справа. T_{hm} — температура у границы канала плюма. T_0 — температура окружающей мантии. T_1 — температура на границе ядро мантия. x , dx , x_c — переменные, характеризующие динамику подъема плюма. Модифицировано из [Добрецов, 2008; Кирдяшкин и др., 2009]. Внизу приведена реакция флюидов, выделяющихся из ядра, с FeO и Fe₂O₃ в магнезиовюстите слоя D'' нижней мантии.

окисленных летучих. Среди них главное значение имеют H₂O и CO₂ (+K₂O и др.), которые понижают температуру от существующей T_1 на границе ядро—мантия до T_{hm} температуры флюидсодержащего расплава в канале плюма (на 120 °C для 3 % H₂O и на 60 °C для 3 % CO₂). Такое количество H₂O и CO₂ и соответствующее снижение температуры на 120—60 °C достаточно для проплавления канала плюма по механизму «газовой горелки» или локального «впрыскивания» вещества, заметно понижающего температу-

ру плавления, что подтверждено экспериментально [Кирдяшкин и др., 2009].

Канал плюма имеет в основном цилиндрическую форму с отклонениями в местах максимального влияния горизонтальных мантийных течений (см. рис. 3, 4) для длительно существующих плюмов (80 млн лет и более). В канале плюма возникают самостоятельные конвективные ячейки, а за плюмом в сторону горизонтальных течений возникает температурный след (см. рис. 3). Время проплавления и подъема плюма от границы ядро—мантия к основанию литосферы 3—5 млн лет.

Возникающий расплав, обогащенный H₂O, CO₂, K₂O и др., может быть как водно-окисно-карбонатитовый, так и щелочно-карбонатитовый. Выбор варианта и возможная эволюция расплавов обсуждается в следующих разделах.

Далее от описания геодинамической структуры перейдем к принципу ее работы. С позиции тепломассопереноса модель Земли можно представить следующим образом. Ядро Земли является своего рода ядерным реактором, непрерывно вырабатывающим тепловую энергию за счет распада изотопа K⁴⁰, возможно, изотопов U и Th, и вышеприведенной реакции окисления (см. рис. 4). Мантия, в свою очередь, выполняет роль «плохого» теплоотвода. Дело в том, что количество тепла, непрерывно генерируемого ядром, превышает значение кондуктивного теплового потока, который может обеспечить окисно-силикатная мантия. Конвективный тепловой поток, который мог бы решить эту проблему, затруднен в силу высокой вязкости нижней мантии. В силу недостаточной интенсивности и нестационарности конвекции в нижней мантии ядро Земли время от времени перегревается. Результатом этого являются периодические локальные выбросы избытка тепловой энергии, накопленной в ядре. Это и приводит к рождению мантийных плюмов, которые больше всего в геологической истории меняли процессы внутри (геодинамику) и на поверхности Земли (климат). Расчетная модель структуры термохимического плюма приведена на рис. 4.

Срединно-океанические хребты (COX или MOR), общая протяженность которых составляет 65 тыс. км, венчают область воздымающихся потоков мантийного вещества. В зоне MOR происходит рождение (кристаллизация) новой океанической коры, которая раздвигается в стороны в направлении континентов. Исследование намагниченности MORB различного возраста свидетельствует о том, что магнитное поле Земли испытывало многократные изменения как по своей интенсивности, так и по направлению — от современного до прямо противоположного. При инверсии северный и южный магнитные полюса меняются местами. Максимальное число инверсий составляет шесть инверсий за миллион лет. На рис. 5 показаны пики частоты магнитных инверсий за последние 100—140 млн лет и их корреляция с геодинамическими показателями — интенсивностью мантийного магматизма и тектонической

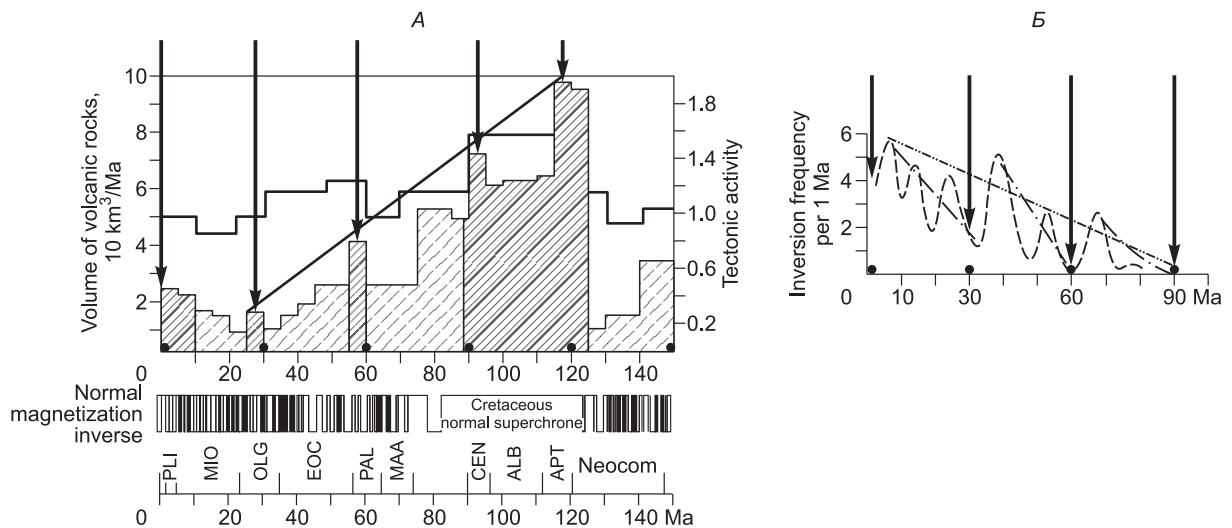


Рис. 5. Корреляция всплесков мантийного вулканизма (А) с минимумами частоты инверсий магнитного поля Земли (Б).

Последние объясняются понижением температуры в ядре при оттоке тепла в эпохи плюмового магматизма [Larson, Olson, 1991]. Процесс периодически повторяется снова. Модифицировано из работ [Larson, Olson, 1991; Зоненшайн, Кузьмин, 1993; Добрецов и др., 2001]. Тонкая черная линия (А) — тектоническая активность.

активностью [Larson, Olson, 1991; Добрецов и др., 2001]. Из графика на рис. 5, А видно, что периодичность всплесков вулканической активности составляет порядка 30 млн лет. Данные всплески коррелируют с минимумами частоты инверсий магнитного поля Земли (см. рис. 5, Б). Наблюдаемая корреляция связана с динамикой теплообмена между ядром и мантией и влияет на динамику и осадконакопление в океане [Диденко, 2011].

Магнитное поле планет и звезд генерируется упорядоченным движением электропроводящего флюида, как, например, внешнее жидкое металлическое ядро Земли [Аугноу, 2007; King et al., 2010]. Повышение температуры на границе ядро—мантия (или величины температурного перепада вдоль мантийного разреза) не успевает «разогнать» нижнемантийную конвекцию, но интенсифицирует нижнемантийные плюмы. Плюмы обеспечивают отвод тепла от границы ядро—мантия. Когда общая мощность тепловой энергии, переносимой плюмами, превышает мощность тепловых источников в земном ядре, температура на границе ядро—мантия понижается. В результате мощность мантийного теплоотвода (плюмов) становится ниже, чем мощность теплового источника в ядре. Это приводит к разогреву и росту интенсивности конвекции в ядре. С последним связывают увеличение частоты инверсий магнитного поля Земли, наблюдаемое в периоды геодинамического «затишья» между пиками плюмового магматизма (см. рис. 5). Разогрев ядра неминуемо ведет к повышению температуры на границе с мантией, что вновь интенсифицирует рождение плюмов и процесс повторяется снова.

Температура на границе ядро—мантия порядка 3800 °С, ее перепады на 100 °С, выделение летучих из ядра (H₂, CH₄ и др.) обеспечивают работу всего этого механизма. Максимум извержений расплавов из плюмовых вулканов в мезозое приходится на период около 90—120 млн лет тому назад. В это время не было магнитных инверсий (см. рис. 5). Это так называемый меловой суперхрон от 84 до 124 млн лет тому назад.

Крупные максимумы плюмового магматизма соответствуют крупнейшим вымираниям в истории Земли. Связано это с тем, что массовые извержения расплавов приносят огромные количества тепла. Кроме того, в атмосферу выбрасываются колоссальные количества вулканических газов (H₂O, CO₂, CO, CH₄, H₂S, SO₂, H₂, N₂, HCl и HF) и пепла. Поэтому данные события неизбежно сопровождаются кардинальными климатическими изменениями, нарушающими сформированные за миллионы лет экосистемы.

Существенную роль в формировании плюмов и характер связанного с ними магматизма вносит не только температура, но и состав. Плотность внешнего и внутреннего ядра Земли, по геофизическим данным, на 10 и 2.5 % ниже, чем плотность чистого железа при соответствующих условиях. Данное несоответствие связывают с примесью легких элементов, важнейшим из которых является углерод. Как показано на рис. 4, зарождение плюмов на границе ядро—мантия связано с процессами дегазации ядра. Это приводит к обогащению материала плюмов летучими компонентами, выделяющимися из ядра в результате окислительно-восстановительного взаимодействия с окисным и силикатным материалом мантии.

ВОЗМОЖНЫЕ ПРЕДЕЛЫ КОНЦЕНТРАЦИИ УГЛЕРОДА В ЯДРЕ

Валовое содержание углерода в ядре определялось на стадии дифференциации исходного вещества Земли, т.е. разделении металлического и силикатного расплава в интервале от 2 до 30 ГПа [Dasgupta et al., 2009; Wood, 2011]. С учетом имеющихся экспериментальных данных по растворимости углерода в расплаве железа в приповерхностных условиях (2 ГПа и 2200 °C) и коэффициентов распределения углерода между металлическим и силикатным расплавом, максимально возможная концентрация углерода в ядре составляет 6—7 мас. %. Согласно экстраполированным от 50 до 130 ГПа экспериментальным данным, растворимость углерода в жидком ядре при 4000 К оценивается на уровне 7.5 мас. % (рис. 6) [Lord et al., 2009]. Предельные концентрации углерода в металлическом расплаве контролируются выпадением субликвидусного алмаза при $T > 4000$ К (> 7.5 мас. % C) или карбида железа Fe_7C_3 при $T = 3300$ — 4000 К (3—7.5 мас. % C) (см. рис. 6). На основании этих данных, Fe_7C_3 либо алмаз являются наиболее вероятной субликвидусной фазой углерода в ядре.

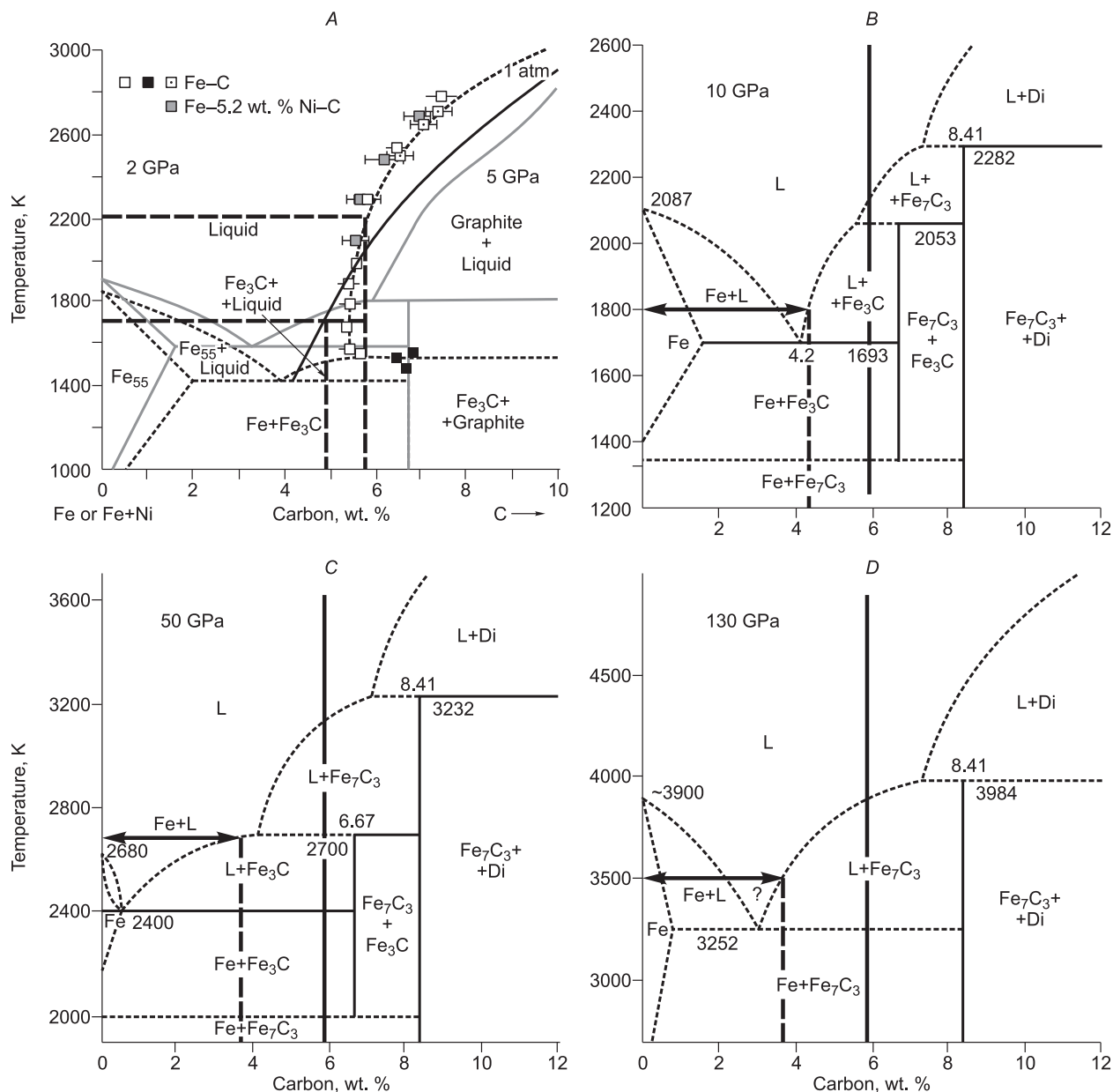


Рис. 6. Фрагменты фазовой диаграммы Fe—C при 0—5 ГПа (A), 10 (B), 50 (C) и 130 ГПа (D).

L — жидкость, Gr — графит, Di — алмаз. Диаграмма (A) из работы [Dasgupta, Walker, 2008], (B, C, D) — из работы [Lord et al., 2009]. Жирными штриховыми линиями показаны возможные пределы содержания углерода в расплаве железа и соответствующие им температуры и фазовые переходы. Жирной сплошной линией отмечена максимальная концентрация углерода в расплаве железа около 6 % (при 2200°K, 2 ГПа на стадии дифференциации элементов в магматическом океане), соответствующая середине интервала 4—8 %.

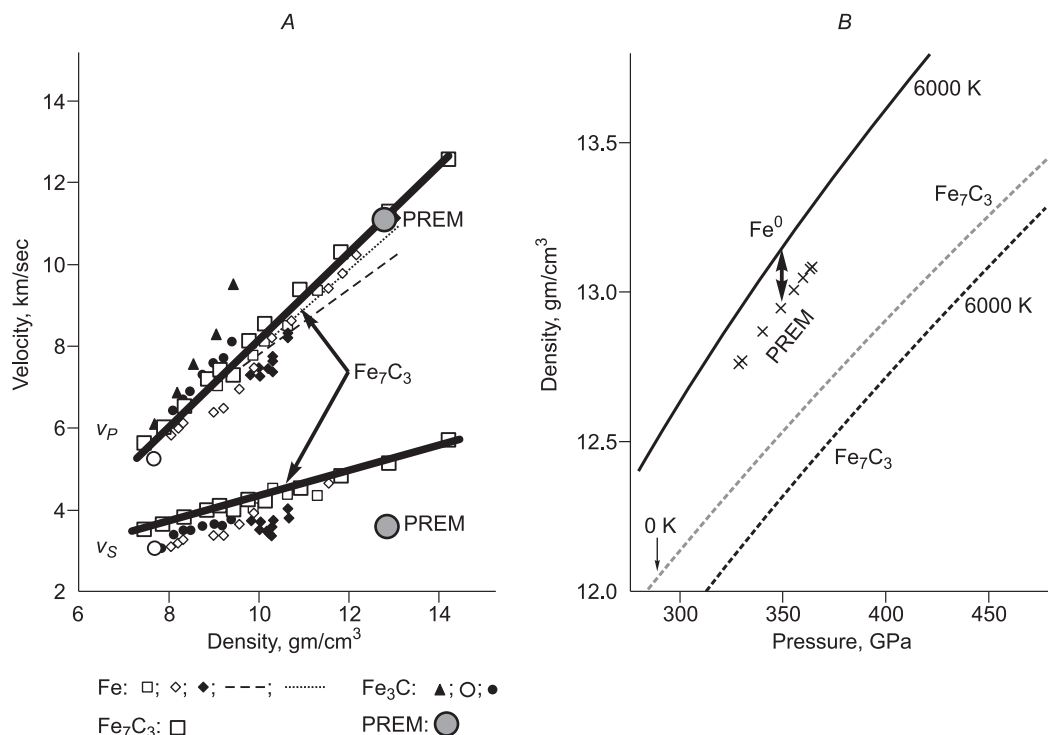


Рис. 7. Диаграммы, иллюстрирующие сейсмические и плотностные характеристики железоуглеродной системы в сравнении с PREM.

Модифицировано из [Isaak, Anderson, 2003; Mookherjee et al., 2011]. Стрелками показана плотность и скорости v_p и v_s для Fe_7C_3 (A); плотность и доля Fe_7C_3 в смеси с Fe^0 при 350 ГПа и 6000 К вблизи границы внутреннего ядра (B).

Это предполагает возможность присутствия дополнительной углеродсодержащей фазы, Fe_7C_3 , сосуществующей с hcp (гексагональная плотнейшая упаковка) Fe во внутреннем ядре Земли. На рис. 7, A показано соответствие измеренных скоростей сейсмических волн v_p и плотности для ферромагнитной фазы Fe_7C_3 [Mookherjee et al., 2011] и внутреннего ядра в модели PREM [Dziewonski, Anderson, 1981]. v_p хорошо согласуются с моделью PREM, но v_s существенно (на 30 %) превышают значения модели. Однако данное несоответствие может быть объяснено нелинейностью термоупругих свойств при параметрах ядра [Steinle-Neumann et al., 2001], а также частичным плавлением (3—10 %) предполагаемым во внутреннем ядре [Singh et al., 2000].

Сопоставляя при 6000 К и 350 ГПа плотность железа ~ 13.1 г/см³, $Fe_7C_3 \sim 12.3$ г/см³ и PREM ~ 12.96 г/см³ получим около 16 % Fe_7C_3 , что дает содержание углерода во внутреннем ядре на уровне 1.6 мас. % (1.7×10^{24} г С) [Mookherjee et al., 2011] (см. рис. 7, B).

Также известны экспериментальные оценки возможной концентрации углерода во внутреннем ядре, сделанные в допущении, что основным концентратором углерода является алмаз, а не карбид. На основании полученных данных по скорости прохождения ударных волн через Fe-Ni-алмазный композит авторы заключают, что внутреннее ядро может содержать до 10—15 мас. % С [Титов и др., 2004; Ани-сичкин и др., 2009]. В свете последних экспериментальных данных по фазовым взаимоотношениям в системе Fe-C (см. рис. 6) такая ситуация возможна, но сильно зависит от температуры на границе жидкого ядра.

ПОТОК И РЕЗЕРВУАРЫ УГЛЕРОДА В МАНТИИ И КОРЕ

На рис. 8 показаны основные резервуары и бюджет распределения углерода в Земле. Основная часть углерода концентрируется в ядре $20\text{—}80 \times 10^{23}$ г С (ближе к 80, согласно вышеприведенным экспериментальным оценкам), на порядок меньше масса углерода в мантии 6×10^{23} г С (с разбросом от 0.8 до 12.5×10^{23} г С), и еще на порядок меньше в континентальной коре 0.8×10^{23} г С ($0.7\text{—}1.0 \times 10^{23}$ г С) и 0.14×10^{23} г С в океанической коре [Dasgupta, Hirschmann, 2010].

На поверхность глубинный углерод поступает тремя путями — эмиссия в среднеокеанических хребтах, мантийных плюмах в океанах и на континентах, и в островных дугах и задуговых бассейнах.

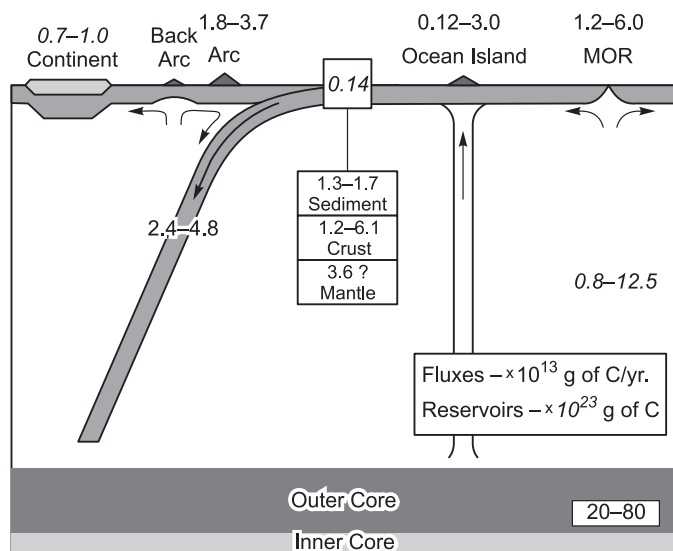


Рис. 8. Оценки массопотоков углерода в год и массы углерода в важнейших резервуарах (цифры курсивом), иллюстрирующие глубинный цикл углерода [Dasgupta, Hirschmann, 2010].

Ежегодный приток углерода из трех мантийных источников суммарно дает 2.6×10^{13} г/год [Hages, Waldbauer, 2006] или $1.3\text{—}9.0 \times 10^{13}$ г/год [Dasgupta, Hirschmann, 2010].

По максимальным и средним оценкам, доли этих трех источников сопоставимы, и суммарно их вклад оценивается в 2.6×10^{13} г/год [Hayes, Waldbauer, 2006] или $1.3\text{—}9.0 \times 10^{13}$ г/год, в среднем около 5.0×10^{13} г/год [Dasgupta, Hirschmann, 2010]. Если принять минимальные оценки в срединно-океанических

хребтах и островных дугах (1.2 и 1.8×10^{13} г/год) и максимальные оценки $2.5\text{—}3.0 \times 10^{13}$ г/год в мантийных плюмах (с учетом недооценки доли карбонатитов), мы получим суммарный поток $5.5\text{—}6.0 \times 10^{13}$ г/год, что близко к средней цифре 5.0×10^{13} г/год, по данным [Dasgupta, Hirschmann, 2010] и максимально оцененному оттоку углерода в глубь Земли в зонах субдукции 4.8×10^{13} г/год.

Но углеродный цикл в субдукционных зонах наименее изучен и вызывает множество вопросов [Litasov et al., 2011]. Здесь выделяются три части: 1) осадки мощностью $0.1\text{—}1.5$ км, в которых ежегодно образуется $1.3\text{—}1.7 \times 10^{13}$ г/год; 2) океаническая кора с ежегодным добавлением углерода $1.2\text{—}6.1 \times 10^{13}$ г/год; 3) серпентинизированные перидотиты, доля карбонатов в которых очень мала, $0\text{—}0.6 \times 10^{13}$ г/год.

Сумма минимальных и максимальных оценок доли углерода в осадках и океанической коре ($1.3 + 1.2$ и $1.7 + 6.1 \times 10^{13}$ г/год) превышает оценки (2.4×10^{13} г/год и 4.8×10^{13} г/год) в погружающейся океанической коре зон субдукции, что подтверждает проблематичность многих оценок в зонах субдукции и незначительную роль серпентинизированных перидотитов литосферной мантии для углерода. Но доля серпентинитов в источнике H_2O и CO_2 при дегидратации, декарбонатизации и плавлении погружающейся плиты. По оценке [Litasov et al., 2011], удаление воды из зоны субдукции в виде флюидов и расплавов происходит практически полностью и только 0.1% воды может транспортироваться в погружающейся плите на глубину более $200\text{—}300$ км. Напротив, декарбонатизация происходит на $20\text{—}70\%$, и субдукция может транспортировать минимум $1\text{—}2\%$ CO_2 в промежуточный слой С. Поскольку образование магм, обогащенных CO_2 , из слоя С неизвестно, можно предположить, что релиты, обогащенные CO_2 , накапливаются в слое С и далее погружаются до слоя D'' в нижней мантии. Они служат дополнительным источником формирования карбонатитовых расплавов в нижней мантии.

Сопоставление современных P - T трендов субдукции [Peacock, Wang, 1999] с диаграммами фазовых взаимоотношений в субдуцируемых метабазальтах и морских осадках показывает, что локальные области, обогащенные окисленными формами углерода, могут объясняться субдукцией [Kerrick, Connolly, 2001]. Однако, как уже обсуждалось ранее [Maruyama, Liou, 2005; Dasgupta, Hirschmann, 2010], на протяжении большей части истории Земли ($> 500\text{—}800$ млн лет) субдуцируемые плиты были гораздо горячее современных [Hopkins et al., 2008] и не могли обеспечивать транспорт карбонатных осадков в мантию в силу их плавления на малых глубинах (≤ 100 км).

Таким образом, баланс притока и оттока углерода от поверхности может быть либо примерно сбалансирован, либо преобладает приток глубинного углерода, особенно в периоды массовых извержений, связанных с мантийными плюмами [Sobolev et al., 2011b].

Более отчетливо соблюдается баланс по Fe_2O_3 , определяющий степень окисления поверхностных и глубинных слоев, в том числе окисление до $[CO_3]$ и $[CO_4]$ в карбонатах. Суммарное выделение Fe_2O_3 из трех главных глубинных источников 9.8×10^3 кг/с (7.68×10^{13} г/год) заметно меньше, чем погружение Fe^{3+} в зонах субдукции, оцениваемое 12.5×10^3 кг/с (56.4×10^{13} г/год) [Lescuyer, Ricard, 1999]. Решающий вклад в этот баланс вносит гидротермальное изменение базальтов и окисление осадков океанической коры, которые могут давать до 20.8×10^3 кг Fe_2O_3 /с.

Постоянный приток Fe^{3+} в зонах субдукции можно допустить в течение всей истории Земли начиная с 3.5 млрд лет, что обусловило постепенное окисление верхней мантии, максимальное на глубинах

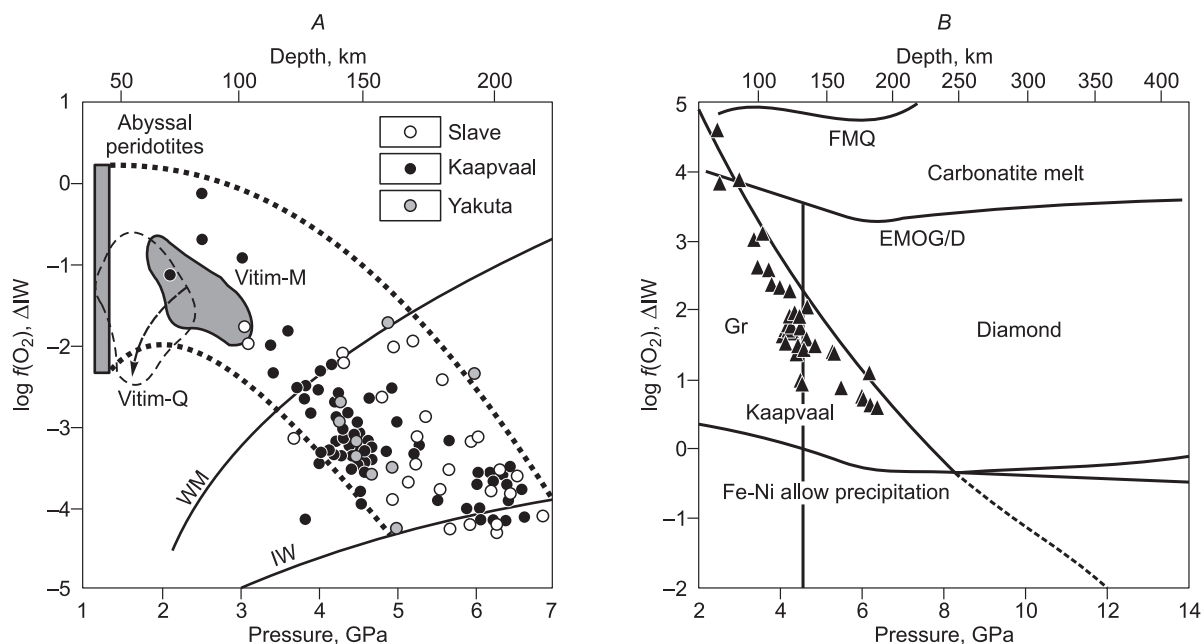
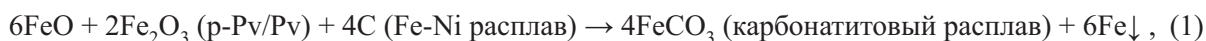


Рис. 9. Оценки окислительно-восстановительных условий в мантии, основанные на анализе гранатосодержащих перидотитов.

Положение соответствующих буферных равновесий WM, IW, FMQ, EMOG показано для сравнения. (A) — [Litasov, 2011], (B) — [Frost, McCammon, 2008; Stagno, Frost, 2010].

до 100 км и минимальное на глубинах около и более 200 км (6—7 ГПа, рис. 9, A). На рис. 9, B показано уменьшение окисления мантийных пород с глубиной на фоне диаграммы, показывающей устойчивость графита, алмаза, карбонатитового расплава и металлического железа. Большая часть верхней мантии характеризуется восстановленными условиями с фугитивностью кислорода, монотонно понижающейся с глубиной от буфера EMOG/D ($\log(f_{O_2}) = IW + 4$) на глубине 90 км до IW на глубине 230—410 км. Ниже 230—410 км окислительно-восстановительные условия в мантии контролируются присутствием металлического железа в количестве 0.1 мас. % в переходной зоне (TZ, 410—660 км) и 1.0 мас. % в нижней мантии (LM, 660—2900 км) [Frost, McCammon, 2008; Foley, 2011]. Несомненно, что валовое содержание металлического железа в мантии потенциально достаточно, чтобы полностью восстановить окисленное вещество субдукционных плит. Однако чрезвычайно медленная диффузия кислорода в силикатах ($<10^{-16}$ м²/с при параметрах мантийной адиабаты [Dobson et al., 2008]) гарантируют сохранность окисленного материала вплоть до границы с ядром.

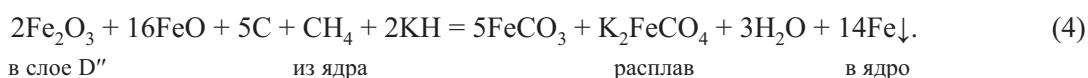
Окислительно-восстановительное взаимодействие субдуцированного материала с ядром Земли должно быть многократно быстрее, чем с мантией в силу резкого повышения температуры в переходном слое D'' и как следствие существенного роста скоростей диффузии кислорода в силикатах. Хорошо перемешиваемое металлическое ядро гарантирует непрерывный приток углерода к границе ядро—мантия. Гипотетически окислительно-восстановительное взаимодействие с участием углерода может происходить по следующим реакциям:



Параллельно происходит реакция окисления CH₄ из ядра:



Суммарная реакция:



Присутствие сидерита в восходящих доменах нижней мантии подтверждено находкой FeCO₃ в виде включения в алмазе в ассоциации с запрещенным для верхней мантии парагенезисом (Mg,Fe)SiO₃ +

+ (Mg,Fe)O [Stachel et al., 2000]. Если реакции (1)—(4) справедливы, то поток окисленного углерода, образующегося в результате данного взаимодействия, составляет более 2.1×10^{13} г/год, исходя из потока Fe_2O_3 в год, оцененного [Lecuyer, Ricard, 1999]. Это значение хорошо согласуется с оценками потока углерода, привносимого на поверхность мантийными расплавами. Данные оценки варьируют от 9×10^{13} г C/год [Dasgupta, Hirschmann, 2010] до 2.6×10^{13} г C/год [Hayes, Waldbauer, 2006]. Близкие значения потока углерода, экстрагируемого из ядра, и потока углерода, наблюдаемого на поверхности, дают право предположить, что ядро может являться главным источником углерода на земной поверхности.

Данное заключение также согласуется с близостью изотопного состава углерода в базальтах (MORB и OIB), кимберлитах, карбонатитах и алмазе, к первичному изотопному составу углерода в Земле, $\delta^{13}\text{C} = -4.5 \text{‰}$ [Deines, Gold, 1973; Galimov, 1991]. В то же время изотопный состав кислорода большинства мантийных расплавов характеризуется систематическим отклонением от исходного изотопного равновесия кислорода в мантии ($\delta^{18}\text{O} = 6 \text{‰}$) в сторону океанических осадков ($\delta^{18}\text{O} = 26 \text{‰}$) [Eiler et al., 2000; Pearson et al., 2003]. Это подкрепляет наше предположение о том, что образование CO_2 (карбонатитового расплава) происходит в результате взаимодействия кислорода субдуцируемой плиты с углеродом ядра.

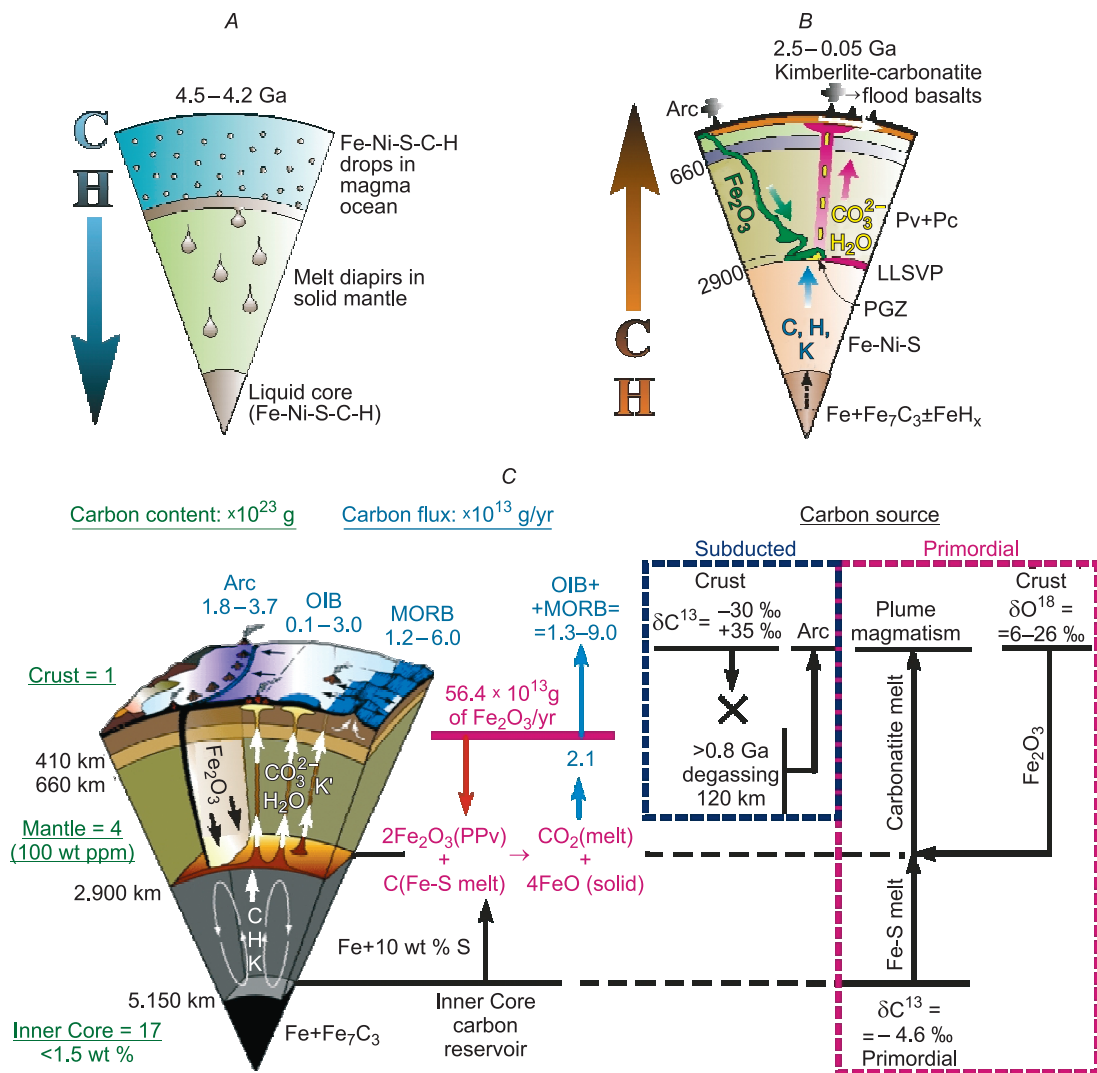


Рис. 10. Предложенная модель глобального кругооборота углерода в Земле.

На начальной стадии углерод, растворенный в металлическом расплаве, накапливался в ядре (A) [Wood, 2011]. В дальнейшем происходила дегазация ядра в результате его взаимодействия с окисленными силикатами (B). Дегазация и рост ядра продолжаются по настоящее время (C), о чем свидетельствует активная магматическая деятельность в зонах срединно-океанических хребтов и океанических островов. PGZ — зона генерации плюмов, LLSVP — зона низких сейсмических скоростей, Pv, PPv — (Mg,Fe)SiO₃ перовскит и постперовскит, MORB, OIB — срединно-океанические и островные базальты. Arc — островдужный вулканизм. Справа на рис. C показаны возможные реакции и взаимодействие первичных потоков в MOR и плюмах с вторичной субдукцией коры.

Обоснованная выше модель экстракции углерода из внешнего ядра и перенос его в нижней мантии в виде карбонатитовых расплавов, трансформирующихся в верхней мантии в кимберлиты, OIB и MORB, показана на рис. 10. Образующийся карбонатитовый расплав с дополнительными количествами воды и углекислоты растворяет на фронте подъема Са-перовскит, Mg-перовскит, Са-Al-фазу и поднимается в виде водно-окисного карбонатитового флюида-расплава. Его трансформация вблизи границы верхняя—нижняя мантия и в слое С во многом еще дискуссионна, но в конечном итоге поднимающийся плюм смешивается с расплавом из астеносферы и превращается в щелочно-базитовую или щелочно-пикритовидную магму, обогащенную калием и углекислотой.

Остальные пути миграции углерода в верхней мантии и коре, обсужденные выше, также суммированы на рис. 10.

КАРБОНАТИТОВЫЕ РАСПЛАВЫ КАК ГЛАВНЫЕ АГЕНТЫ МИГРАЦИИ УГЛЕРОДА В МАНТИИ

Силикаты составляют подавляющее большинство магматических пород, изверженных на земную поверхность. Вместе с тем быстрый рост температуры солидуса «сухих» эколгитов и передотитов с глубиной исключает возможность существования «сухих» силикатных расплавов на глубинах, превышающих 100 км. Отметим, что силикатные магмы, прежде всего базальты, содержат CO_2 и H_2O . Малая концентрация летучих в этих породах не означает их малую концентрацию в мантийном источнике, а связана с ростом степеней плавления при адиабатической декомпрессии в ходе подъема магмы, а также серией реакций декарбонатизации и дегидратации, приводящих к вскипанию расплава и потере летучих на глубинах 30—60 км. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что для большей части глубинной мантии характерны расплавы малых степеней плавления, экстремально обогащенные легкими и некогерентными элементами, в особенности Na_2O , K_2O , CO_2 (на уровне 30—40 мас. %) \pm H_2O (до 10—30 мас. %). Эти расплавы устойчивы в широком диапазоне мантийных P - T условий верхней и нижней мантии в равновесии с породами как основного, так и ультраосновного парагенезиса (рис. 11). Магматические процессы в мантии приурочены либо к малоокисленным зонам апвеллинга в СОХ, где формируется MORB, либо к мантийным плюмам, характеризующимся более окисленными условиями по сравнению с вмещающей мантией, о чем свидетельствуют глубинные включения CO_2 и карбонатов в мантийных минералах, выносимых кимберлитами и щелочными базальтами. Щелочные карбонатитовые расплавы, локализованные в окисленных доменах восходящей мантии, являются глубинными предшественниками

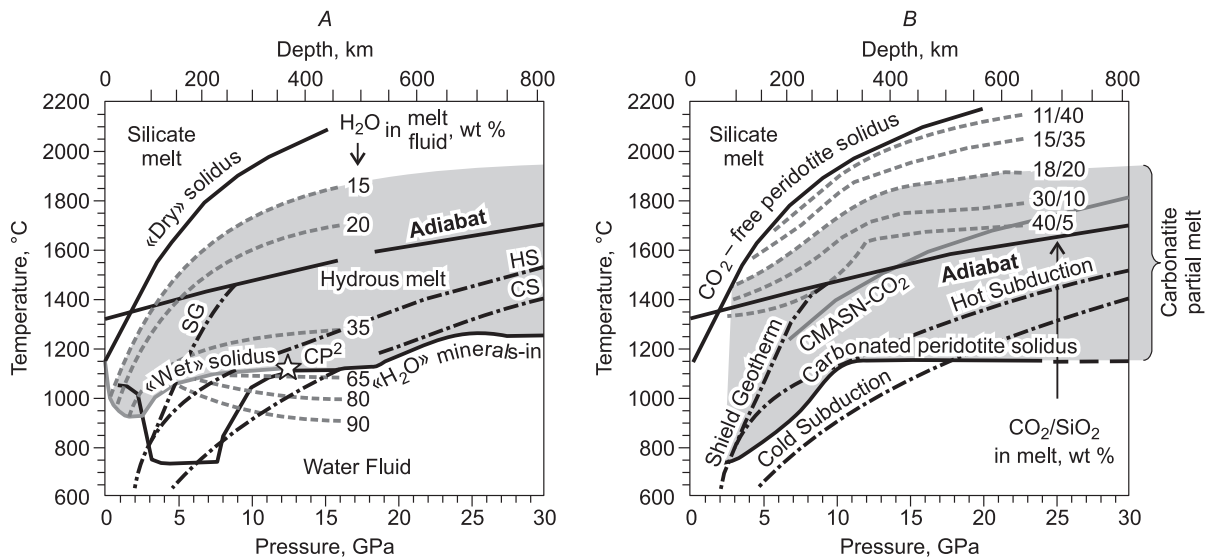


Рис. 11. Салидус системы перидотит– H_2O (вода в избытке) (А) и перидотит– CO_2 (В).

«Wet» solidus — солидус перидотита в избытке вода [Iwamori, 2004]. « H_2O » minerals in — верхний предел устойчивости водосодержащих минералов [Litasov, 2011]. CP^2 — вторая критическая точка в системе $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [Stalder et al., 2001]. Штриховой линией отмечено равновесное содержание воды в расплаве/суперкритическом флюиде (А) на основании экспериментальных данных [Inoue, 1994; Sumita, Inoue, 1996; Stalder et al., 2001] и содержание CO_2/SiO_2 в карбонатитовом расплаве (В) (Литасов К.Д., устное сообщение). CMASN-CO_2 — солидус системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ перидотит– CO_2 [Litasov, Ohtani, 2009]. Салидус К-содержащего карбоната, близкого по составу к частичным выплавкам карбонатизированного перидотита, по данным [Litasov et al., 2012]. *Adiabat* — мантийная адиабата; *SG* — плитная геотерма; *HS* и *CS* — геотермы горячей и холодной субдукционной плиты соответственно.

менее глубинных магматических процессов, которые, в свою очередь, характеризуются высокими степенями плавления и преобладанием силикатной составляющей.

Существует целый ряд свидетельств высокой активности карбонатитовых расплавов в глубинных доменах восходящих плюмовых потоков.

1. В первую очередь это кимберлиты, пронизывающие с высокой скоростью кратоны мощностью 150—250 км. По разным оценкам, протокимберлитовые расплавы зарождались в переходной зоне и/или в основании литосферной мантии [Boyd, Nixon, 1975; Sobolev, 1977; Agashev et al., 2008]. Согласно экспериментальным и петрологическим данным, состав кимберлитового расплава кардинально отличается от состава породы кимберлита [Kamenetsky et al., 2004; Golovin et al., 2007] и соответствует Na-K-Ca карбонатиту (≤ 15 мас. % SiO_2 , $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 5\text{—}18$ мас. %, $\text{Na/K} \approx 2$, $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Fe}) = 0.6\text{—}0.8$) [Sharygin et al., 2012].

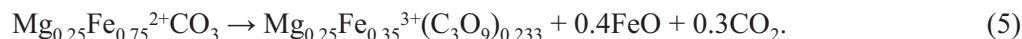
2. Включения в мантийных минералах также свидетельствуют о присутствии карбонатитовых расплавов, обогащенных щелочами и водой в глубинной мантии. Например, щелочноземельные карбонаты, а также сингенетические включения флогопита присутствуют в монокристаллах алмаза [Соболев и др., 2009; Bulanova et al., 2010], щелочные карбонатитовые и водно-карбонатитовые расплавы — в «волокнистых» и «облаковидных» алмазах [Логвинова и др., 2011; Зедгенизов и др., 2011] и оливине [Golovin et al., 2012].

3. Экспериментально обосновано, что щелочные карбонатитовые расплавы $\pm \text{H}_2\text{O}$ являются единственной средой, способной обеспечивать нуклеацию и рост алмазов при параметрах литосферной мантии (т.е. большинства природных алмазов) [Пальянов Ю.Н. и др., 1998; Сокол и др., 1998; Sokol et al., 2009; Pal'yanov et al., 1999a,b, 2002; Шацкий и др., 2002; Sokol, Pal'yanov, 2004].

4. Резкое обогащение редкими и некогерентными элементами, наблюдаемое в многочисленных мантийных ксенолитах, а также характерное изменение их минерального состава (Na-пироксен, апатит, K-пироксен и т.д.) являются свидетельством карбонатитового «метасоматоза» (реакциями с карбонатитовым расплавом). Предполагается, что обогащенные некогерентными элементами карбонатитовые расплавы вносили существенный вклад в геохимические особенности базальтового магматизма горячих точек и тех MOR, которые находились под влиянием плюмов [Green, Wallace, 1988; Yaxley et al., 1991].

5. Находки алмазов с включениями из переходной зоны (TZ) и нижней мантии (LM) [Harte, 2010] свидетельствуют о наличии на этих глубинах пересыщенного углеродом расплава, из которого росли алмазы. Резкое обогащение этих включений некогерентными элементами, Sg и LREE (= хондриты $\times 10^{2-3}$) свидетельствует о том, что кристаллизация минералов включений и алмаза происходила из карбонатитового расплава [Walter et al., 2008; Dalou et al., 2009]. Это также подтверждается находками карбонатных включений в алмазах, содержащих CaSiO_3 или $\text{MgO} + \text{MgSiO}_3$ [Stachel et al., 2000; Brenker et al., 2007; Bulanova et al., 2010].

Устойчивость карбонатов при нижнемантийных P - T параметрах подтверждена экспериментально многими исследователями [Fiquet et al., 1994; Ono et al., 2007; Nagai et al., 2010]. Более того, в последние годы был теоретически [Cancarevic et al., 2007] и экспериментально [Ono et al., 2007; Boulard et al., 2011] установлен ряд новых более плотных карбонатных фаз с четверной координацией углерода (CO_4^{4-}), термодинамически устойчивых при нижнемантийных P - T параметрах. Согласно теоретическим расчетам, в системе K_2O – K_2CO_3 ортокарбонат образуется при минимальных давлениях около 23—32 ГПа [Cancarevic et al., 2007]. В Mg-Fe карбонатах такой переход с образованием колец из трех тетраэдров $\text{C}_3\text{O}_9^{6-}$ возможен в средней части нижней мантии (> 80 ГПа) [Oganov et al., 2008]. Реакция здесь может быть записана в виде



Согласно последним экспериментальным данным, в системе $\text{FeO} + \text{CO}_2$ ортокарбонат железа устойчив в широком диапазоне нижнемантийных P - T параметров (по меньшей мере 40—97 ГПа и 1460—2640 К) [Boulard et al., 2012]. На основании этих экспериментальных данных была предложена следующая реакция:



Здесь знаменательно появление трехвалентного железа в структуре карбоната как результат повышения давления, а не прямого окисления.

Несмотря на широкий диапазон P - T устойчивости, стабильность карбонатов в мантии во многом ограничена окислительно-восстановительными условиями. Напомним, что большая часть мантии буферизуется металлическим железом, начиная с глубины 230 км [Frost, McCammon, 2008] (см. рис. 9) или 400 км [Foley, 2011]. Экспериментально показано, что область стабильности карбонатов на две логарифмические единицы превышает буфер железо—вюстит, $\log(f_{\text{O}_2}) = \Delta\text{IW} + 2$, в интервале 16—45 ГПа и 1500—1700 °С [Stagno et al., 2011]. Вместе с тем это не исключает возможность пересечения линии бу-

фера IW с областью стабильности карбонатов при больших давлениях и температурах [Stagno et al., 2011].

Кроме того, экспериментально показано, что с повышением температуры увеличение доли силикатной составляющей в карбонатитовом расплаве сопровождается расширением области стабильности CO_3^{2-} в сторону более восстановленных условий [Stagno, Frost, 2010]. С другой стороны, устойчивость окисленных форм углерода в верхней и нижней мантии, установленная по включениям в алмазах, может быть связана с гетерогенностью окислительно-восстановительных условий в мантии, которая следует из ряда петрологических и геохимических наблюдений. В частности, об этом свидетельствует большой разброс окислительно-восстановительных условий кристаллизации природных алмазов. Так, в качестве включений в алмазах установлены как окисленные (карбонат, CO_2 , H_2O) [Томиленко и др., 1997, 2001; Рагозин и др., 2009; Bulanova et al., 2010; Логвинова и др., 2011], так и восстановленные (Fe, карбид железа, углеводороды) минеральные и флюидные фазы [Томиленко и др., 2001; Рагозин и др., 2009; Bulanova et al., 2010; Логвинова и др., 2011; Kaminsky, 2012]. Алмаз сам по себе является индикатором подобной гетерогенности, поскольку его кристаллизация обеспечивается пересыщением материнского расплава углеродом, происходящим либо в результате эволюции состава мантийных флюидов/расплавов [Palyanov et al., 2007a; Palyanov, Sokol, 2009], либо за счет окислительно-восстановительного взаимодействия [Pal'yanov et al., 2002, 2005, 2007b; Bataleva et al., 2012].

МЕХАНИЗМ ПОДЪЕМА КАРБОНАТИТОВЫХ РАСПЛАВОВ В НИЖНЕЙ МАНТИИ

Восходящие потоки разогретого мантийного вещества (плюмы) являются ключевым элементом мантийной геодинамики. Во-первых, плюмы обеспечивают эффективный отвод тепловой энергии (до 80—90 % в периоды активности суперплюмов) от ядра, где тепло непрерывно генерируется радиоактивным распадом и химическими реакциями, контролируя его температуру и как следствие перепад температуры вдоль мантийного разреза [Leng, Zhong, 2008; Добрецов, 2010]. Во-вторых, плюмы переносят значительные объемы CO_2 , H_2O и K_2O (предположительно в виде карбонатитового или водно-карбонатитового расплава), выделяющихся в результате дегазации ядра при его взаимодействии с окисленным силикатным веществом [Dobretsov, 2010] (см. рис. 4). Несмотря на то что частичное плавление является очевидной характеристикой вещества плюмов, многие геодинамические построения игнорируют присутствие расплава и базируются на модели мантийной конвекции, лимитируемой исключительно твердофазной диффузией [Schubert, 1992].

Тем не менее имеется ряд веских доводов, указывающих на важную роль жидкой фазы в мантийной геодинамике. Во-первых, состав, а следовательно и свойства сверхглубинных расплавов принципиально отличаются от силикатных магм. Данные расплавы характеризуются высокими концентрациями K, Na, CO_2 и H_2O , приближаясь по составу к щелочному карбонатиту $\pm \text{H}_2\text{O}$ [Grassi, Schmidt, 2011; Литасов, 2011; Litasov et al., 2011; Litasov et al., 2012] (см. рис. 11, B). В отличие от низкобарических силикатных расплавов, высокобарические карбонатитовые расплавы полностью смачивают межзерновые границы в мантийных породах даже при незначительных степенях плавления < 0.1 об. %. Согласно нашим экспериментальным данным, полученным при P - T параметрах, отвечающих глубинам до 700 км, скорости диффузии силикатных компонентов в карбонатитовом расплаве на несколько порядков выше, чем в мантийных минералах. Поэтому наличие карбонатитового расплава радикально понижает вязкость мантийных пород. Во-вторых, плюмовый магматизм сопровождается выделением колоссальных количеств вулканических газов, прежде всего CO_2 и H_2O , образующихся в результате реакций декарбонатизации и дегидратации флюидонасыщенных глубинных магм. Это свидетельствует о высоком содержании этих компонентов в материале плюма [Sobolev, Sobolev, 2011]. В-третьих, скорости подъема плюмов многократно превышают скорости дрейфа континентов и среднемантийной конвекции, поскольку положения больших магматических провинций LIPs и горячих точек на поверхности Земли практически вертикально проецируются на соответствующие зоны зарождения плюмов (PGZs) [Burke et al., 2008; Добрецов, 2010] и время импульсов мантийного магматизма и отсутствия магнитных инверсий совпадают (см. рис. 5).

Высокие скорости подъема плюмов объясняются двумя механизмами: 1) плавлением на фронте плюма за счет выделения летучих (H_2O , CO_2) по принципу «газовой горелки» [Добрецов и др., 2001; Добрецов, 2008, 2010]; 2) течением, контролируемым диффузией в межзерновой среде карбонатитового расплава, а не твердофазной диффузией [Shatskiy et al., 2012]. Таким образом, ультращелочные карбонатитовые расплавы, вероятно, играют определяющую роль в тепломассопереносе от ядра в нижней мантии. В слое C и верхней мантии возможны более сложные процессы, в том числе смешение карбонатитового расплава с силикатным расплавом в астеносфере.

Подъем карбонатитового расплава может осуществляться путем его просачивания по межзерновым порам или в виде диапиров (рис. 12). Стоит заметить, что глубинная мантия представляет собой

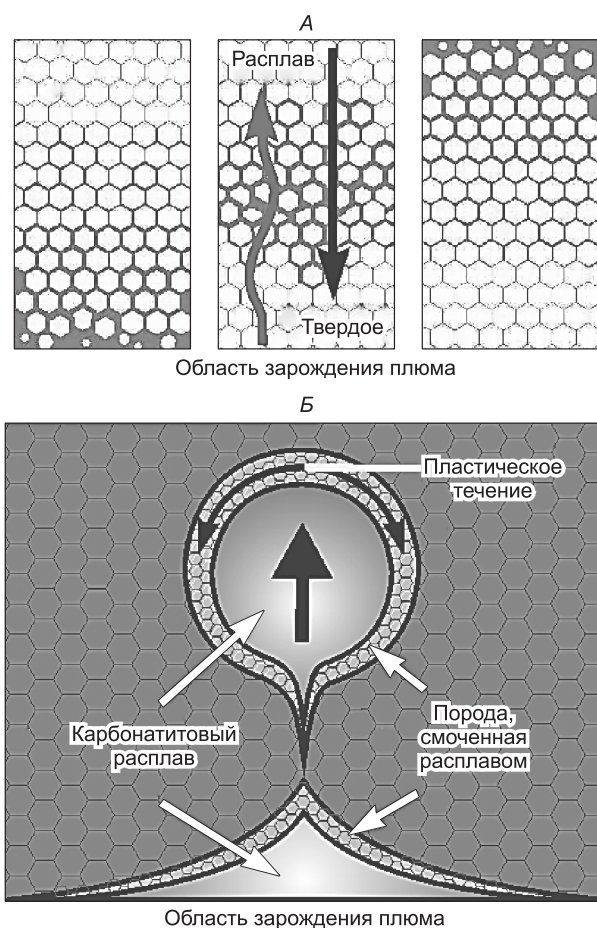


Рис. 12. Два возможных механизма подъема карбонатитового расплава в теле плюма.

А — если скорость образования расплава в PGZ ниже, чем скорость инфильтрации в «сухую» породу, движение расплава происходит путем механизма просачивания по межзерновым порам. Процесс лимитирован пластическим течением силикатной матрицы (механизм течения). *Б* — если расплав образуется в «избытке», то его миграция осуществляется путем движения диапиров.

твердую силикатную матрицу, в которой нет интерстиционных пор, по которым может просачиваться расплав. Для того чтобы расплав начал просачиваться, нужно создать поры или проплавлять матрицу согласно двум вышеизложенным механизмам. Расплав всегда стремится просочиться во вмещающие породы, если угол смачивания не превышает 60° [Watson, 1982]. В случае карбонатитового расплава углы смачивания не превышают $30\text{--}35^\circ$ [Hunter, McKenzie, 1989]. Как было показано экспериментально на примере системы щелочной карбонатит—дунит, просачивание осуществляется путем растворения неустойчивых межзерновых границ в равновесном карбонатитовом расплаве, диффузионным транспортом растворенного силиката в магматическую камеру и выпадением (кристаллизацией) растворенного вещества на стенках камеры (механизм растворения—переотложения) (см. рис. 12).

Согласно данным [Hammouda, Laporte, 2000], скорость инфильтрации карбонатитового расплава описывается следующим уравнением:

$$v_{inf} = dx/dt = \sqrt{D_\phi/t}, \quad (7)$$

где x — характеристическая глубина диффузии и D_ϕ — коэффициент диффузии фракции расплава. Порядок величины D_ϕ такой же, как коэффициент диффузии молекул в карбонатитовом расплаве (т.е. $D_\phi \approx D$). Порядок последней величины оценен экспериментально и составляет около $2\text{--}6 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ [Shatskiy et al., 2012]. Очевидно, что скорость подъема карбоната путем пористого течения лимитирована скоростью формирования пор, т.е. процессом инфильтрации в сухую породу. Заметим, что процесс инфильтрации имеет высокую линейную скорость на начальном этапе (на уровне 1 м/год). Тем не менее скорость очень быстро замедляется в силу увеличения длины диффузионного пробега молекул.

Если объемная скорость генерации карбонатитового расплава в зоне источника превышает объемную скорость инфильтрации, неизбежна сегрегация расплава и формирование диапиров. Размер и скорость подъема диапиров во многом зависит от реологических свойств вмещающих пород. Даже с учетом нелинейной реологии высокая вязкость пород нижней мантии предполагает достаточно низкие скорости подъема диапиров малого масштаба. Тем не менее любая карбонатитовая камера неизбежно окружена высокопластичным слоем пород, смоченных расплавом, деформация которых лимитируется скоростью диффузии силикатных компонентов в жидкой фазе. С учетом этой особенности скорость утонения высокопластичного слоя над диапиром диаметром 1 км оценивается на уровне 1—100 м в год. В силу того, что толщина пластичного слоя лимитирована скоростью инфильтрации расплава, скорость подъема диапиров не превышает 50—100 см/год.

Характерно, что скорости подъема мантийных струй одного порядка получены и для случая механизма «газовой горелки» (см. рис. 4) 60—110 см/год, и для подъема карбонатитового расплава в виде диапира, лимитируемого скоростью диффузии силикатных компонентов в карбонатитовом расплаве. Перекрытие этих значений, возможно, показывает наиболее вероятный интервал 50—100 см/год скорости подъема карбонатитовых и/или окисно-водно-карбонатитовых расплавов в нижней мантии.

Мы привели лишь общую схему глобального кругооборота углерода в Земле и возможные модели подъема карбонатитовых плюмов (см. рис. 4, 12). За пределами статьи остались многие дискуссионные

вопросы, связанные со слабой изученностью процессов в нижней мантии и эволюцией геодинамических процессов в истории Земли. Мы упомянули рубеж около 700 млн лет, когда произошло существенное изменение режима субдукции [Maquyama, Liou, 2005; Dasgupta, Hirschmann, 2010; Добрецов, 2010], но не коснулись ранних этапов развития Земли. В частности, можно назвать важный рубеж около 3200 млн лет, когда появились массивные алмазы в мантии (что свидетельствует об окислении CH_4 до CO_2 и увеличении мощности литосферы более 100 км), что совпало с выделением внутреннего ядра [Добрецов, 2010]. Мы надеемся продолжить дискуссию в следующих статьях.

Подготовленная статья поддержана в рамках междисциплинарных проектов СО РАН № 31 и № 20, проекта Минобрнауки № 14, В37.21.0601, РФФИ (грант 12-05-01167) и программы G-SOE университета Тохоку. Авторы выражают признательность академику Н.В. Соболеву за консультации и приглашение участвовать в DCO-3, члену-корреспонденту Е.В. Складову и К.Д. Литасову за полезные замечания при доработке рукописи.

ЛИТЕРАТУРА

Анисичкин В.Ф., Борздиловский С.А., Караханов С.М., Половинкин В.Г., Титов В.М., Туркин А.И. Скорость звука за фронтом ударной волны в смесях железа с серой и кремнием // Физика горения и взрыва, 2009, т. 45, № 1, с. 100—107.

Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н., Калинин А.А., Соболев Н.В. Исследование кристаллизации алмаза в щелочных силикатных, карбонатных и карбонат-силикатных расплавах // Докл. РАН, 1999, т. 366 (4), с. 530—533.

Диденко А.Н. О возможной причине квазипериодических колебаний частоты геомагнитных инверсий и величины $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в морских карбонатных породах в фанерозое // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (12), с. 1945—1956.

Добрецов Н.Л. Геологические следствия термохимической модели плюмов // Геология и геофизика, 2008, т. 49 (7), с. 587—604.

Добрецов Н.Л. Глобальная геодинамическая эволюция Земли и глобальные геодинамические модели // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (6), с. 761—784.

Добрецов Н.Л., Кирдяшкин А.Г., Кирдяшкин А.А. Глубинная геодинамика. Новосибирск, Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2001, 408 с.

Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С., Араухо Д., Гриффин В.Л. Карбонатные и силикатные среды кристаллизации волокнистых алмазов из россыпей северо-востока Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (11), с. 1649—1664.

Зоненшайн Л.П., Кузьмин М.Н. Палеогеодинамика. М., Наука, 1993, 192 с.

Кирдяшкин А.А., Добрецов Н.Л., Кирдяшкин А.Г. Термические и гидродинамические связи между расплавом в канале термохимического плюма и горизонтальным мантийным течением // Докл. РАН, 2009, т. 426 (5), с. 674—678.

Литасов К.Д. Физико-химические условия плавления мантии Земли в присутствии С–О–Н-флюида по экспериментальным данным // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (5), с. 613—635.

Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Похиленко Н.П. Фазовые соотношения и плавление в системах перидотит– H_2O – CO_2 и эклогит– H_2O – CO_2 при давлениях 3—27 ГПа // Докл. РАН, 2011, т. 437 (5), с. 669—674.

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.

Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Борздов Ю.М., Соболев Н.В. Экспериментальное исследование процессов кристаллизации алмаза в системах «карбонат—углерод» в связи с проблемой генезиса алмаза в магматических и метаморфических породах // Геология и геофизика, 1998, т. 39 (12), с. 1780—1792.

Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Соболев Н.В. Экспериментальное моделирование мантийных алмазообразующих процессов // Геология и геофизика, 2005, т. 46 (12), с. 1290—1303.

Рагозин А.Л., Шацкий В.С., Зедгенизов Д.А. Новые данные о составе среды кристаллизации алмазов V разновидности из россыпей северо-востока Сибирской платформы // Докл. РАН, 2009, т. 425 (4), с. 527—531.

Соболев Н.В., Логвинова А.М., Ефимова Э.С. Сингенетические включения флогопита в алмазах кимберлитов: свидетельство роли летучих в образовании алмазов // Геология и геофизика, 2009, т. 50 (4), с. 1588—1606.

Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н., Борздов Ю.М., Хохряков А.Ф., Соболев Н.В. Кристаллизация алмаза в расплаве Na_2CO_3 // Докл. РАН, 1998, т. 361А (6), с. 821—824.

Титов В.М., Анисичкин В.Ф., Бордзиловский С.А., Караханов С.М., Туркин А.И. Измерение скорости звука за фронтом ударной волны в смесях железа с алмазом // *Физика горения и взрыва*, 2004, т. 40, № 4, с. 117—130.

Томиленко А.А., Чепуров А.И., Пальянов Ю.Н., Похиленко Л.Н., Шебанин А.П. Летучие компоненты в верхней мантии (по данным изучения флюидных включений) // *Геология и геофизика*, 1997, т. 38 (1), с. 276—285.

Томиленко А.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С., Шебанин А.П. Вариации состава флюидной фазы в процессе кристаллизации природных алмазов // *Докл. РАН*, 2001, т. 378 (6), с. 802—805.

Шацкий А.Ф., Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н. Особенности фазообразования и кристаллизации алмаза в ультракалийевых карбонат-силикатных системах с углеродом // *Геология и геофизика*, 2002, т. 43 (10), с. 940—950.

Agashev A.M., Pokhilenko N.R., Takazawa E., McDonald J.A., Vavilov M.A., Watanabe I., Sobolev N.V. Primary melting sequence of a deep (> 250 km) lithospheric mantle as recorded in the geochemistry of kimberlite-carbonatite assemblages, Snap Lake dyke system, Canada // *Chem. Geol.*, 2008, v. 255, p. 317—328.

Anders E., Grevesse N. Abundance of the elements — meteoritic and solar // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989, v. 53, p. 197—214.

Aurnou J.M. Planetary core dynamics and convective heat transfer scaling // *Geophys. Astrophys. Fluid Dynamics*, 2007, v. 101, p. 327—345.

Bataleva Y.V., Palyanov Y.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Palyanova G.A. Conditions for the origin of oxidized carbonate-silicate melts: implications for mantle metasomatism and diamond formation // *Lithos*, 2012, v. 128, p. 113—125.

Boulard E., Gloter A., Corgne A., Antonangeli D., Auzende A.I., Perrillat J.P., Guyot F., Fiquet G. New host for carbon in the deep Earth // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2011. 108(13), p. 5184—5187.

Boulard E., Menguy N., Auzende A.I., Benzerara K., Bureau H., Antonangeli D., Cogne A., Morard G., Siebert J., Perrillat J.P., Guyot F., Fiquet G. Experimental investigation of the stability of Fe-rich carbonates in the lower mantle // *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 2012. v. 117.

Boyd F.R., Nixon P.H. Origins of the ultramafic nodules from some kimberlites of northern Lesotho and the Monastery Mine, South Africa // *Phys. Chem. Earth*, 1975, v. 9, p. 431—454.

Brenker F.E., Vollmer C., Vincze L., Vekemans B., Szymanski A., Janssens K., Szaloki I., Nasdala L., Joswig W., Kaminsky F. Carbonates from the lower part of transition zone or even the lower mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, v. 260, p. 1—9.

Bulanova G.P., Walter M.J., Smith C.B., Kohn S.C., Armstrong L.S., Blundy J., Gobbo L. Mineral inclusions in sublithospheric diamonds from Collier 4 kimberlite pipe, Juina, Brazil: subducted protoliths, carbonated melts and primary kimberlite magmatism // *Contr. Miner. Petrol.*, 2010, v. 160, p. 489—510.

Burke K., Steinberger B., Torsvik T.H., Smethurst M.A. Plume generation zones at the margins of large low shear velocity provinces on the core–mantle boundary // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2008, v. 265, p. 49—60.

Campbell I.H., Griffiths R.W. Implications of mantle plume structure for the evolution of flood basalts // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1990, v. 99, p. 79—93.

Cancarevic Z.P., Schon J.C., Jansen M. Possible existence of alkali metal orthocarbonates at high pressure // *Chem. Europ. J.*, 2007, v. 13, p. 7330—7348.

Dalou C., Koga K.T., Hammouda T., Poitrasson F. Trace element partitioning between carbonatitic melts and mantle transition zone minerals: implications for the source of carbonatites // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, v. 73, p. 239—255.

Dasgupta R., Walker D. Carbon solubility in core melts in a shallow magma ocean environment and distribution of carbon between the Earth's core and the mantle // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, v. 72, p. 4627—4641.

Dasgupta R., Hirschmann M.M. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2010, v. 298, p. 1—13.

Dasgupta R., Buono A., Whelan G., Walker D. High-pressure melting relations in Fe-C-S systems: implications for formation, evolution, and structure of metallic cores in planetary bodies // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, v. 73, p. 6678—6691.

Deines P., Gold D.P. Isotopic composition of carbonatite carbonates and their bearing on isotopic composition of deep-seated carbon // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1973, v. 37, p. 1709—1733.

Dobretsov N.L., Kirdyashkin A.G. Deep-seated geodynamics. 1st Edition. Balkema Publ., Rotterdam, 1998.

- Dobretsov N.L., Shatskiy A.F.** Possible carbon flux from the core-phenomenological constraints. Abstr. of the 3rd Deep Carbon Cycle International Workshop, Novosibirsk-Altay, 2011, p. 35.
- Dobson D.P., Dohmen R., Wiedenbeck M.** Self-diffusion of oxygen and silicon in MgSiO₃ perovskite // Earth Planet. Sci. Lett., 2008, 270(1–2), p. 125–129.
- Dziewonski A.M., Anderson D.L.** Preliminary reference Earth model // Phys. Earth Planet. Inter., 1981, v. 25, p. 297–356.
- Eiler J.M., Schiano P., Kitchen N., Stolper E.M.** Oxygen-isotope evidence for recycled crust in the sources of mid-ocean-ridge basalts // Nature, 2000, v. 403, p. 530–534.
- Fiquet G., Guyot F., Itie J.P.** High-pressure X-ray diffraction study of carbonates: MgCO₃, CaMg(CO₃)₂, and CaCO₃ // Amer. Miner., 1994, v. 79, p. 15–23.
- Foley S.F.** A reappraisal of redox melting in the Earth's mantle as a function of tectonic setting and time // J. Petrol., 2011, v. 52, p. 1363–1391.
- Frost D.J., McCammon C.A.** The redox state of Earth's mantle // Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 2008, v. 36, p. 389–420.
- Galimov E.M.** Isotope fractionation related to kimberlite magmatism and diamond formation // Geochim. Cosmochim. Acta, 1991, v. 55, p. 1697–1708.
- Garnero E.J.** A new paradigm for Earth's core–mantle boundary // Science, 2004, v. 304, doi:10.1126/science.1097849.
- Ghosh S., Ohtani E., Litasov K.D., Terasaki H.** Solidus of carbonated peridotite from 10 to 20 GPa and origin of magnesiocarbonatite melt in the Earth's deep mantle // Chem. Geol., 2009, v. 262, p. 17–28.
- Golovin A.V., Sharygin V.V., Pokhilenko N.P.** Melt inclusions in olivine phenocrysts in unaltered kimberlites from the Udachnaya-East pipe, Yakutia: some aspects of kimberlite magma evolution during late crystallization stages // Petrol., 2007, v. 15, p. 168–183.
- Golovin A.V., Sharygin I.S., Korsakov A.V., Pokhilenko N.P.** Can parental kimberlite melts be alkali-carbonate liquids: results of investigation of composition melt inclusions in the mantle xenoliths from kimberlites, 10th International kimberlite conference, Bangalore, India, 2012, p. 10IKC-91.
- Grassi D., Schmidt M.W.** The melting of carbonated pelites from 70 to 700 km depth // J. Petrol., 2011, v. 52, p. 765–789.
- Green D.H., Wallace M.E.** Mantle metasomatism by ephemeral carbonatite melts // Nature, 1988, v. 336, p. 459–462.
- Hammouda T., Laporte D.** Ultrafast mantle impregnation by carbonatite melts // Geol., 2000, v. 28, p. 283–285.
- Harte B.** Diamond formation in the deep mantle: the record of mineral inclusions and their distribution in relation to mantle dehydration zones // Miner. Mag., 2010, v. 74, p. 189–215.
- Hayes J.M., Waldbauer J.R.** The carbon cycle and associated redox processes through time // Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences, 2006, v. 361, p. 931–950.
- Helmberger D., Ni S., L., W., J., R.** Seismic evidence for ultralow-velocity zones beneath Africa and eastern Atlantic // J. Geophys. Res., 2000, v. 105(B10), p. 23865–23878.
- Hopkins M., Harrison T.M., Manning C.E.** Low heat flow inferred from > 4 Gyr zircons suggests Hadean plate boundary interactions // Nature, 2008, v. 456, p. 493–496.
- Hunter R.H., McKenzie D.** The equilibrium geometry of carbonate melts in rocks of mantle composition // Earth Planet. Sci. Lett., 1989, v. 92, p. 347–356.
- Inoue K., Fukao Y., Tanabe K., Ogata Y.** Whole mantle *P*-wave travel time tomography // Phys. Earth Planet. Inter., 1990, v. 59, p. 294–328.
- Inoue T.** Effect of water on melting phase relations and melt composition in the system Mg₂SiO₄–Mg–SiO₃–H₂O up to 15 GPa // Phys. Earth Planet. Inter., 1994, v. 85, p. 237–263.
- Irvine T.N.** A global convection framework // Carnegie Inst. Year Book, 1988, v. 87, p. 3–8.
- Isaak D.G., Anderson O.L.** Thermal expansivity of HCP iron at very high pressure and temperature // Physica B-Condensed Matter, 2003, v. 328, p. 345–354.
- Iwamori H.** Phase relations of peridotites under H₂O-saturated conditions and ability of subducting plates for transportation of H₂O // Earth Planet. Sci. Lett., 2004, v. 227, p. 57–71.
- Javoy M.** The major volatile elements of the Earth: their origin, behavior, and fate // Geophys. Res. Lett., 1997, v. 24, p. 177–180.
- Kamenetsky M.B., Sobolev A.V., Kamenetsky V.S., Maas R., Danyushevsky L.V., Thomas R., Pokhilenko N.P., Sobolev N.V.** Kimberlite melts rich in alkali chlorides and carbonates: a potent metasomatic agent in the mantle // Geology, 2004, v. 32, p. 845–848.

- Kaminsky F.** Mineralogy of the lower mantle: a review of 'super-deep' mineral inclusions in diamond // *Earth-Sci. Rev.*, 2012, v. 110, p. 127—147.
- Kerrick D.M., Connolly J.A.D.** Metamorphic devolatilization of subducted oceanic metabasalts: implications for seismicity, arc magmatism and volatile recycling // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2001, v. 189, p. 19—29.
- King E.M., Soderlund K.M., Christensen U.R., Wicht J., Aurnou J.M.** Convective heat transfer in planetary dynamo models // *Geochem. Geophys. Geosys.*, 2010, v. 11.
- Larson R.L., Olson P.** Mantle plumes control magnetic reversal frequency // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1991, v. 107, p. 437—447.
- Lecuyer C., Ricard Y.** Long-term fluxes and budget of ferric iron: implication for the redox states of the Earth's mantle and atmosphere // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1999, v. 165, p. 197—211.
- Leng W., Zhong S.J.** Controls on plume heat flux and plume excess temperature // *J. Geophys. Res.-Solid Earth*, 2008, v. 113.
- Litasov K.D., Ohtani E.** Solidus and phase relations of carbonated peridotite in the system CaO—Al₂O₃—MgO—SiO₂—Na₂O—CO₂ to the lower mantle depths // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2009, v. 177, p. 46—58.
- Litasov K.D., Shatskiy A., Ohtani E.** Abstr. of the 3rd Deep Carbon Cycle International Workshop, Novosibirsk-Altay, 2011, p. 38.
- Litasov K.D., Shatskiy A., Ohtani E., Yaxley G.M.** The solidus of alkaline carbonatite in the deep mantle // *Geology*, 2012. Doi: 10.1130/G33488.1.
- Lodders K.** Solar system abundances and condensation temperatures of the elements // *Astrophys. J.*, 2003, v. 591, p. 1220—1247.
- Lord O.T., Walter M.J., Dasgupta R., Walker D., Clark S.M.** Melting in the Fe—C system to 70 GPa // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2009, v. 284, p. 157—167.
- Maruyama S., Liou J.G.** From snowball to Phanerozoic Earth // *Intern. Geol. Rev.*, 2005, v. 47, p. 775—791.
- Maruyama S., Santosh M., Zhao D.** Superplume, supercontinent, and post-perovskite: mantle dynamics and anti-plate tectonics on the core–mantle boundary // *Gond. Res.*, 2007, v. 11, p. 7—37.
- McDonough W.F.** Compositional model for the Earth's core / Eds. H.D. Holland, K.K. Turekian // *Treatise on geochemistry*. Oxford, Elsevier — Pergamon., 2003, p. 547—568.
- Mookherjee M., Nakajima Y., Steinle-Neumann G., Glazyrin K., Wu X.A., Dubrovinsky L., McCammon C., Chumakov A.** High-pressure behavior of iron carbide (Fe₇C₃) at inner core conditions // *J. Geophys. Res., Sol. Earth*, 2011, v. 116.
- Nagai T., Ishido T., Seto Y., Nishio-Hamane D., Sata N., Fujino K.** Pressure-induced spin transition in FeCO₃-siderite studied by X-ray diffraction measurements // *J. Physics: Conference Series*, 2010, v. 215, 012002.
- Oganov A.R., Ono S., Ma Y., Glass C.W., Garcia A.** Novel high-pressure structures of MgCO₃, CaCO₃ and CO₂ and their role in Earth's lower mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2008, v. 273, p. 38—47.
- Ono S., Kikegawa T., Ohishi Y.** High-pressure transition of CaCO₃ // *Amer. Miner.*, 2007, v. 92, p. 1246—1249.
- Pal'yanov Y.N., Sokol A.G.** The effect of composition of mantle fluids/melts on diamond formation processes // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 690—700.
- Pal'yanov Y.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Khokhryakov A.F., Sobolev N.V.** Diamond formation from mantle carbonate fluids // *Nature*, 1999a, v. 400, p. 417—418.
- Pal'yanov Y.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Khokhryakov A.F., Shatsky A.F., Sobolev N.V.** The diamond growth from Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃ and Cs₂CO₃ solvent-catalysts at $P = 7$ GPa and $T = 1700$ — 1750 °C // *Diamond and Related Materials*, 1999b, v. 8, p. 1118—1124.
- Pal'yanov Y.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Khokhryakov A.F., Sobolev N.V.** Diamond formation through carbonate—silicate interaction // *Amer. Miner.*, 2002, v. 87, p. 1009—1013.
- Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Tomilenko A.A., Sobolev N.V.** Conditions of diamond formation through carbonate—silicate interaction // *Eur. J. Miner.*, 2005, v. 17, p. 207—214.
- Pal'yanov Yu.N., Shatsky V.S., Sobolev N.V., Sokol A.G.** The role of mantle ultrapotassic fluids in diamond formation // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 2007a, v. 104, p. 9122—9127.
- Pal'yanov Y.N., Borzdov Y.M., Bataleva Y.V., Sokol A.G., Palyanova G.A., Kupriyanov I.N.** Reducing role of sulfides and diamond formation in the Earth's mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007b, v. 260, p. 242—256.
- Peacock S.M., Wang K.** Seismic consequences of warm versus cool subduction metamorphism: examples from southwest and northeast Japan // *Science*, 1999, v. 286, p. 937—939.

Pearson D.G., Canil D., Shirey S.B. 2.05. Mantle samples included in volcanic rocks: xenoliths and diamonds / Eds. A.M. Davis, H.D. Holland, K.K. Turekian // *Treatise on Geochemistry*. Elsevier Ltd., 2003, p. 171—275.

Schubert G. Numerical models of mantle convection // *Annual Review of Fluid Mechanics*, 1992, v. 24, p. 359—394.

Sharygin I.S., Litasov K.D., Shatskiy A., Golovin A.V., Ohtani E., Pokhilenko N.P. Melting phase relations of chlorine-bearing kimberlite at 2.1—6.5 GPa and 900—1500 °C, 10th International Kimberlite Conference, Bangalore, 2012.

Shcheka S.S., Wiedenbeck M., Frost D.J., Keppler H. Carbon solubility in mantle minerals // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, v. 245, p. 730—742.

Singh S.C., Taylor M.A.J., Montagner J.P. On the presence of liquid in Earth's inner core // *Science*, 2000, v. 287, p. 2471—2474.

Sobolev A.V., Hofmann A.W., Jochum K.P., Kuzmin D.V., Stoll B. A young source for the Hawaiian plume // *Nature*, 2011a, v. 476, doi: 10.1038/nature10321.

Sobolev N.V. Deep seated inclusions in kimberlites and the problem of the composition of the upper mantle. AGU, Washington, D.C., 1977.

Sobolev S.V., Sobolev A.V. How much CO₂ is emitted by Large Igneous Provinces? Abstr. of the 3rd Deep Carbon Cycle International Workshop, Novosibirsk-Altay, 2011, p. 19.

Sobolev S.V., Sobolev A.V., Kuzmin D.V., Krivolutskaya N.A., Petrunin A.G., Arndt N.T., Radko V.A., Vasiliev Y.R. Linking mantle plumes, large igneous provinces and environmental catastrophes // *Nature*, 2011, v. 477, p. 312-U380.

Sokol A.G., Pal'yanov Y.N. Diamond crystallization in fluid and carbonate-fluid systems under mantle *P-T* conditions: 2. An analytical review of experimental data // *Geochem. Int.*, 2004, v. 42, p. 1018—1032.

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 (19), p. 5820—5834.

Stachel T., Harris J.W., Brey G.P., Joswig W. Kankan diamonds (Guinea) II: lower mantle inclusion parageneses // *Contr. Miner. Petrol.*, 2000, v. 140, p. 16—27.

Stagno V., Frost D.J. Carbon speciation in the asthenosphere: experimental measurements of the redox conditions at which carbonate-bearing melts coexist with graphite or diamond in peridotite assemblages // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2010, v. 300, p. 72—84.

Stagno V., Tange Y., Miyajima N., McCammon C.A., Irifune T., Frost D.J. The stability of magnesite in the transition zone and the lower mantle as function of oxygen fugacity // *Geophys. Res. Lett.*, 2011, v. 38.

Stalder R., Ulmer P., Thompson A.B., Gunther D. High pressure fluids in the system MgO—SiO₂—H₂O under upper mantle conditions // *Contrib. Miner. Petrol.*, 2001, v. 140, p. 607—618.

Steinle-Neumann G., Stixrude L., Cohen R.E., Gulseren O. Elasticity of iron at the temperature of the Earth's inner core // *Nature*, 2001, v. 413, p. 57—60.

Sumita T., Inoue T. Melting experiments and thermodynamic analyses on silicate-H₂O systems up to 12 GPa // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 1996, v. 96, p. 187—200.

Walter M.J., Bulanova G.P., Armstrong L.S., Keshav S., Blundy J.D., Gudfinnsson G., Lord O.T., Lennie A.R., Clark S.M., Smith C.B., Gobbo L. Primary carbonatite melt from deeply subducted oceanic crust // *Nature*, 2008, v. 454, p. 622—630.

Watson E.B. Melt infiltration and magma evolution // *Geology*, 1982, v. 10, p. 236—240.

Wood B.J. Carbon in the core // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1993, v. 117, p. 593—607.

Wood B.J. The formation and differentiation of Earth // *Physics Today*, 2011, v. 64, p. 40—46.

Yaxley G.M., Crawford A.J., Green D.H. Evidence for carbonatite metasomatism in spinel peridotite xenoliths from western Victoria, Australia // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1991, v. 107, p. 305—317.

Zhao D. Seismic structure and origin of hotspots and mantle plumes // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2001, v. 192, p. 251—265.