

Research
Deep Matter and Energy—Article

俄罗斯雅库特乌达奇纳亚矿区含金刚石橄榄岩中的金刚石、石榴石和橄榄石中碳氢化合物的组成

Nikolay V. Sobolev^{a,b,*}, Anatoly A. Tomilenko^a, Taras A. Bul'bak^a, Alla M. Logvinova^{a,b}

^a V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk 630090, Russia

^b Department of Geology and Geophysics, Novosibirsk State University, Novosibirsk 630090, Russia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 July 2018

Revised 21 February 2019

Accepted 18 March 2019

Available online 13 April 2019

关键词

金刚石
挥发物
碳氢化合物
石榴石
橄榄石
包裹体

摘要

利用Focus GS-DSQ II系列单四极杆质谱仪(Thermo Scientific, USA)对俄罗斯雅库特乌达奇纳亚金伯利岩管中两种极稀有的含金刚石的橄榄岩捕虏体中的金刚石、伴生石榴石(镁铝榴石)和橄榄石中的挥发物进行了气相色谱-质谱(GC-MS)分析。这些捕虏体根据共生矿物组成不同可分为石榴石二辉橄榄岩和石榴石纯橄岩。与含有中等钙组分含量(约15%,摩尔分数)的石榴石二辉橄榄岩不同,纯橄岩含有低钙组分含量(小于10%,摩尔分数)的亚钙榴石榴石。金刚石、石榴石和橄榄石中均含有主要的碳氢化合物及其衍生物,如脂肪族(烷烃、烯烃)、环类(环烷烃、芳烃)、含氧碳氢化合物(醇类、醚类)和杂环类(二噁烷、呋喃类)碳氢化合物,硝化、氯化 and 磺化化合物,二氧化碳和水。其中,金刚石的碳氢化合物总含量(相对百分比)为79.7%,石榴石的碳氢化合物总含量为69.1%,橄榄石的碳氢化合物总含量为92.6%,总碳氢化合物含量为161%~206%。关于金刚石、伴生石榴石和橄榄石中挥发物的最新数据表明,在某些上地幔区域,存在大量的碳氢化合物以及氮气、二氧化碳和水。

© 2019 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

地幔流体的性质、组成及其在岩浆和矿物形成中的作用仍是地质学中最具争议的问题之一,一直以来吸引了研究者的广泛关注。尽管之前的研究中已经有了相当大的进展,但在与金刚石成核和生长有关的深部地质过程中,关于流体组成和氧化还原条件的许多问题仍然存在争议。现代金刚石形成模型是在大量的矿物学、地球化学和实验数据的基础上,并考虑C-O-H流体在地幔矿物形成过程中的重要作用建立的。

上地幔流体组成可用于直接研究各种深部捕虏体和

天然金刚石矿物中的流体和熔融包裹体形式[1-17]。

由于力学性能和化学惰性,金刚石是保存和运输地幔流体至地表的天然物质[18-19]。金刚石作为最可靠的“容器”尤为重要,它能保持包裹体内部的高压,并在室温条件下保持其原始化学成分[5-10]。近年来的实验研究表明,在上地幔的压力-温度参数下,不仅可以进行与天然气相对应的碳氢化合物的非生物合成,而且还可以进行高分子量至十六烷(C₁₆H₃₄)的碳氢化合物的非生物合成[20-23]。

Sobolev [24]首次提出了深部碳氢化合物和二氧化碳在天然金刚石形成中的重要作用的假说。研究利用显微

* Corresponding author.

E-mail address: sobolev@igm.nsc.ru (N.V. Sobolev).

测温、拉曼光谱和红外傅里叶光谱等技术，对原生流体包裹体中的重于甲烷的碳氢化合物进行了检测和研究。这些原生流体包裹体存在于雅库特金伯利岩管内含金刚石的榴辉岩的石榴石中以及乌拉尔砂矿中的金刚石中（图1）[3,5,17]。最新的色谱-质谱研究表明，从雅库特金伯利岩管中提取的橄榄石和镁钛铁矿以及从北部阿纳巴尔砂矿中提取的金刚石主要含有碳氢化合物及其衍生物：脂肪族（烷烃、烯烃）、环类（环烷烃、芳烃）、含氧碳氢化合物（醇类、醚类）和杂环类（二噁烷、呋喃类）碳氢化合物，以及硝化、氯化 and 碘化化合物。而水和二氧化碳的含量相对较低[11,12,15]。

本文介绍了用气相色谱-质谱法（GC-MS）半定量测定雅库提乌达奇纳亚岩管中两种极稀有和罕见的含金刚石的榴辉岩捕虏体中金刚石、石榴石和橄榄石所包含的挥发物的成分，以便于更好地理解地球表面以下150~200 km的上地幔金刚石稳定场中的流变性质[19]。

2. 样品

2.1. 来自含金刚石的二辉橄榄岩的金刚石和石榴石（样品 U-331）

金刚石包裹体研究中金刚石的形成主要来源于两种主要的地幔环境：次克拉通岩石圈橄榄岩和榴辉岩[19]。

从乌达奇纳亚岩管中回收了一种独特的同时含石榴石和金刚石的橄榄岩捕虏体，主要矿物有顽火辉石和二辉橄榄岩辉石，含少量橄榄石[25,27]。矿物的丰度模式（体积分数）为：金刚石（9.5）；顽火辉石（38）；石榴石（35）；橄榄石和铬透辉石（<0.1）；硫化物（4），包括磁黄铁矿、硫镍铁矿和陨硫铜钾矿[26]，其余为大部分金刚石中的蚀变产物（图2和图3）。这10.5 g橄榄岩中有30 000多个无色八面体微金刚石，其尺寸在10~

300 μm 之间（图2），其中许多以簇状存在[25]。这一含金刚石的石榴石二辉橄榄岩样品是一种极其独特的捕虏体，因其存在数千个岩石成因的微金刚石。金刚石的 $\delta^{13}\text{C}$ 为-22.9‰，这与地幔中 ^{13}C 的特征不一致[VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite) 中 $\delta^{13}\text{C}$ 含量为-8‰~-2‰][27,28]。而这一轻碳同位素组成与有机碳俯冲形成的地壳特征一致[29]。金刚石是IIa型的。俄罗斯和其他金伯利岩的含金刚石的橄榄岩捕虏体的橄榄岩中的石榴石的 Cr_2O_3 -CaO成分投点如图4 [25]所示。

2.2. 来自含金刚石的纯橄岩的橄榄石（样品 US-221）

一项早期研究[30]建立了一个关于金刚石中的矿物包裹体的方辉橄榄质或纯橄质集合体，其不含单斜辉石但含有亚钙铬石榴石。后者表现为巨晶岩，通常由大型橄榄石巨晶组成，含有金刚石、铬石榴石和铬铁矿。这种类型的蚀变岩的研究最早来自于艾哈尔岩管，含有铬石榴石、蛇纹石、金刚石和铬铁矿[31]。

其中，含金刚石的纯橄岩的巨晶由大的未变质的橄榄石（约2 cm）组成，橄榄石中嵌有金刚石和两个亚钙铬石榴石颗粒。金刚石中含有橄榄石和铬铁矿包裹体。金刚石中的橄榄石包裹体所含的FeO（6.35%，质量分数）比宿主橄榄石中（6.70%，质量分数）的少，这表明包裹体中的镁橄榄石含量更高[32]并且金刚石具有同生性质。样品US-221是一种独特的含有不同成分的橄榄石的巨晶橄榄石的样品；其中一个颗粒被包裹在金刚石中，而大部分的纯橄岩是由宿主橄榄石[33]组成，这是选择在完全未改变的橄榄石中进行挥发物研究的原因。

3. 实验过程

使用Focus GS-DSQ II系列单四极质谱分析仪

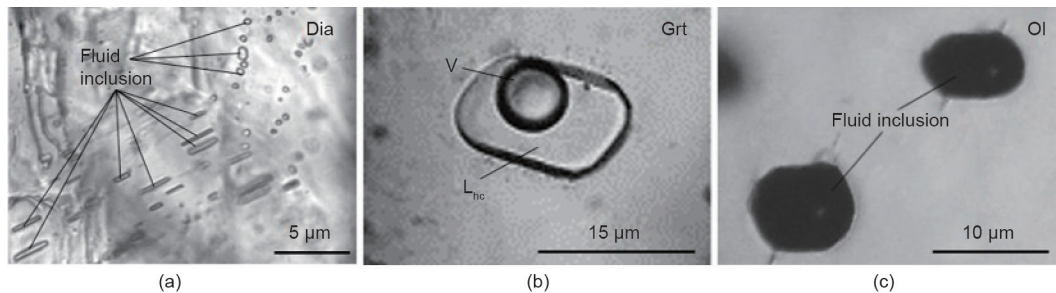


图1. 原生流体包裹体的显微照片。(a) 俄罗斯乌拉尔冲积矿床超深金刚石中的高密度流体包裹体[5]；(b) 乌达奇纳亚金伯利岩管中的含金刚石的榴辉岩的石榴石中的部分破碎的液态烃包裹体[3]；(c) 乌达奇纳亚金伯利岩管中的橄榄石晶体中的部分破碎多面体流体包裹体[17]。Dia: 金刚石；Grt: 石榴石；Ol: 橄榄石；V: 气体；L_{hc}: 液态烃。

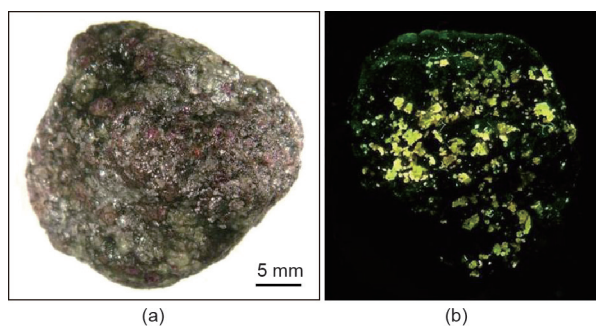


图2. 乌达奇纳亚岩管中独特的含金刚石的二辉橄榄岩U-331的照片, 可见紫红色石榴石。(a) 浅绿色顽火石; (b) 荧光灯下的发黄色荧光的金刚石[25]。

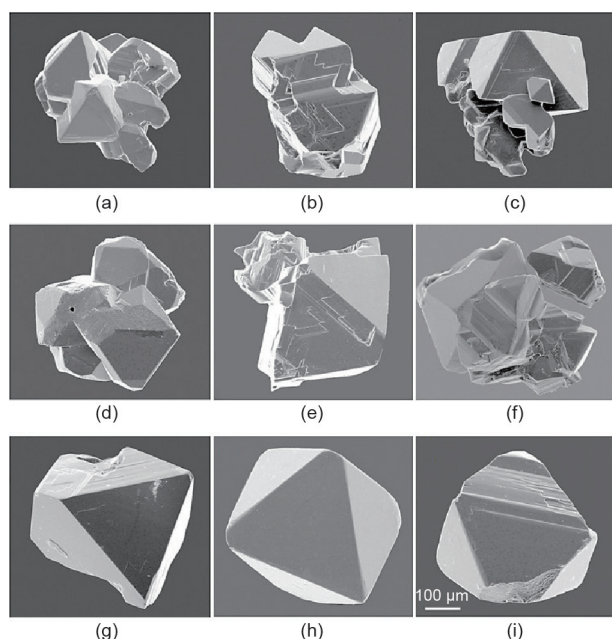


图3. (a)~(f) 典型的多晶金刚石簇; (g)~(i) 二辉橄榄岩捕虏体(U-331)中的微晶金刚石。具有完整八面体的自形形态 (Reproduced from Ref. [25] with permission of Elsevier, © 2015)。

(Thermo Scientific, USA) 用耦合GC-MS法分析挥发物[21,34,35]。在特别设计的破碎机中, 通过冲击机械破碎从样品中释放出气体混合物。将破碎机加热至160 °C, 并用氦(He)冲洗以去除吸附的挥发物。释放的混合物被夹带在氦流中, 未进行低温聚焦。每次分析运行之前和之后都进行背景分析, 以用于后期的数据处理。

气体混合物通过阀门注入GC-MS仪器的分析柱中, 该阀门在290 °C下恒温, 其中氦气通过真空补偿, 流速稳定在1.7 mL·min⁻¹。色质传输线温度保持在300 °C。气体混合物在Restek Rt-Q-BOND毛细管柱中分离(固定相为100%的二乙烯基苯; 长度为30 m; 内径为0.32 mm; 膜厚10 μm)。

气相色谱分离的温度程序包括一个等温阶段(70 °C

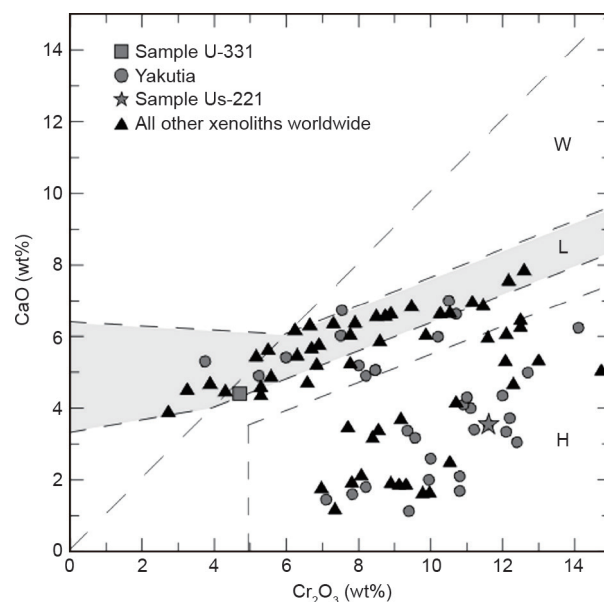


图4. 来自世界各地的二辉橄榄岩捕虏体中的石榴石的Cr₂O₃-CaO成分投点。其中, U-331样品的石榴石成分正好位于图中二辉橄榄岩区域内。数据来源见左上角标注。石榴石共生体的固相边界以及数据来自文献[25]。H: 方辉橄榄岩, L: 二辉橄榄岩, W: 辉橄榄岩共生岩。

持续2 min), 然后是两个升温阶段(25 °C·min⁻¹到150 °C和5 °C·min⁻¹到290 °C), 最后是290 °C的恒温阶段, 持续100 min。在电子能量为70 eV、发射电流为100 μA的四极质量选择探测器上, 在全扫描模式下采集了总离子电流(TIC)电子电离光谱。其他实验参数包括: 离子源温度为200 °C, 倍增器电压为1500 V, 正离子检测, 扫描质量范围为5~500 u; 扫描速率为每秒扫描一次, 质量速率为506.6 u·s⁻¹。在样品被冲击破碎的开始分析。

制备分析用样品的程序排除了样品与任何溶剂的接触和其他可能的污染。冲击破坏过程中从样品中提取的混合物的输入在氦气流中进行, 无需低温聚焦。这种方法不会使样品热解, 只会加热样品, 以便将样品中的水转化为气相。因此, 这种方法是对气体混合物而不是热解产物的原位分析, 由于气体混合物之间、气体混合物与蓄电池表面以及气相化合物与样品之间的反应, 该气体混合物含有更多的氧化成分的化合物(H₂O、CO、CO₂等)。背景分析在每一次测试分析前后进行。前期的分析可实现控制样品表面吸附气体的释放, 包括大气成分, 并在过程结束时记录系统背景数据。根据后续分析结果, 确定了在色谱仪恒温装置中进行温度程序设计时, 分析柱中碳氢化合物和多环芳烃的洗脱程度和完整性。在必要时, 可对分析柱进行热处理以获取所需的背景值。

使用AMDIS 2.73软件并结合手动分析来解释收集的光谱,并根据NIST 2017和Wiley注册中心第11版质谱库(NIST MS Search 2.3)的光谱进行背景校正。使用ICIS算法Xcalibur(1.4SR1 Qual Browser)测定TIC色谱图中的峰面积。该方法适用于检测几十飞克以上的微量挥发物浓度。通过将单个色谱峰的面积归一化为所有色谱峰的总面积,得到所研究混合物中挥发物的相对浓度(%)。

该标准化方法的可靠性通过外部标准进行验证;即经认证的Scotty Inc. NL34522-PI和34525-PI甲烷—己烷烷烃的标准气体通过容积式气密注射器或具有可替换回路(体积范围为2~500 μL)的特殊阀门以无分离模式注入气流。使用峰面积与注入量关系测定的 R^2 系数

评估校准质量。相应的 R^2 如下:甲烷为0.9975(m/z 16, $n=22$);乙烷为0.9963 [m/z (26+30), $n=16$];丙烷为0.9986 [m/z (29+43), $n=15$];丁烷为0.9994 [m/z (29+43), $n=17$]。校准过程中烷烃的浓度范围与实验中的浓度相似。测定 $C_1\sim C_4$ 烷烃的相对分析不确定度低于5% (2σ) [22]。

4. 结果和讨论

4.1. 含金刚石的二辉橄榄岩(样品U-331)中的金刚石和石榴石的GC-MS结果

GC-MS结果表明,金刚石和石榴石在生长过程中捕获的挥发物包括碳氢化合物及其衍生物(金刚石中的相对浓度为79.7%,石榴石中的相对浓度为69.1%) (图5、

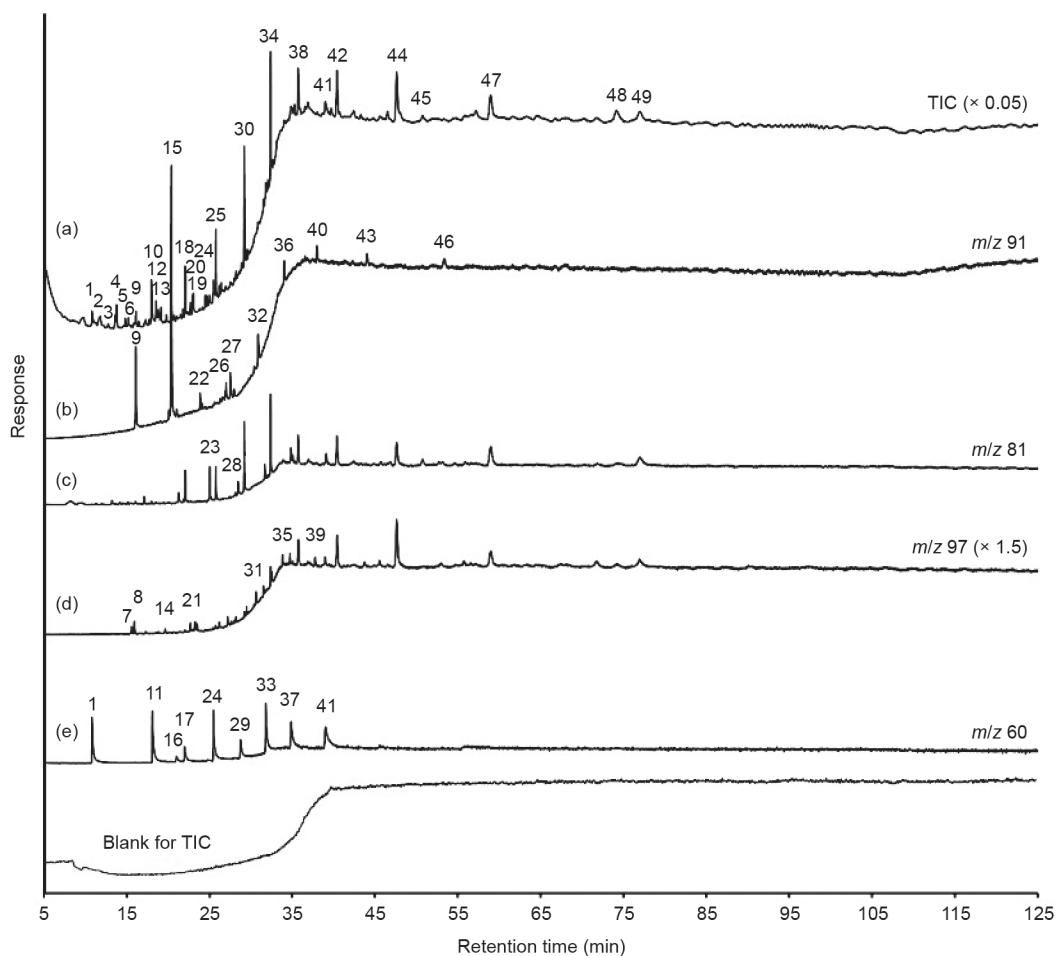


图5. 用GC-MS技术分析了雅库特乌达奇纳亚岩中含金刚石二辉橄榄岩(U-331)中机械冲击破碎提取的挥发物。(a) TIC色谱图;(b)~(e)分别对应于 m/z 91, m/z 81, m/z 97和 m/z 60的重建离子电流(RIC)色谱图。1. 乙酸($C_2H_4O_2$); 2. 苯(C_6H_6); 3. 3-甲基丁醛($C_5H_{10}O$); 4. 戊醛($C_5H_{10}O$); 5. 1-庚烯(C_7H_{14}); 6. 庚烷(C_7H_{16}); 7. 2-甲基噻吩(C_5H_6S); 8. 3-甲基噻吩(C_5H_6S); 9. 甲苯(C_7H_8); 10. 己醛($C_6H_{12}O$); 11. 丁酸($C_4H_8O_2$); 12. 3-亚甲基庚烷(C_8H_{16}); 13. 辛烷(C_8H_{18}); 14. 2-乙基噻吩(C_6H_8S); 15. 乙苯(C_8H_{10}); 16. 3-甲基丁酸($C_5H_{10}O_2$); 17. 戊酸($C_5H_{10}O_2$); 18. 庚醛($C_7H_{14}O$); 19. 1-壬烯(C_9H_{18}); 20. 壬烷(C_9H_{20}); 21. 2-丙基噻吩($C_7H_{10}S$); 22. 丙苯(C_9H_{12}); 23. 2-戊基呋喃($C_9H_{14}O$); 24. 己酸($C_6H_{12}O_2$); 25. 辛醛($C_8H_{16}O$); 26. 1,2,4-三甲基苯(C_9H_{12}); 27. 丁苯($C_{10}H_{14}$); 28. 2-己基呋喃($C_{10}H_{16}O$); 29. 庚酸($C_7H_{14}O_2$); 30. 壬醛($C_9H_{18}O$); 31. 2-戊基噻吩($C_9H_{14}S$); 32. 戊基苯($C_{11}H_{16}$); 33. 辛酸($C_8H_{16}O_2$); 34. 癸醛($C_{10}H_{20}O$); 35. 2-己基噻吩($C_{10}H_{16}S$); 36. 己基苯($C_{12}H_{18}$); 37. 壬酸($C_9H_{18}O_2$); 38. 十一醛($C_{11}H_{22}O$); 39. 2-庚基噻吩($C_{11}H_{18}S$); 40. 庚苯($C_{13}H_{20}$); 41. 癸酸($C_{10}H_{20}O_2$); 42. 十二醛($C_{12}H_{24}O$); 43. 辛基苯($C_{14}H_{22}$); 44. 十三醛($C_{13}H_{26}O$); 45. 十五烷($C_{15}H_{32}$); 46. 壬基苯($C_{15}H_{24}$); 47. 十四醛($C_{14}H_{28}O$); 48. 2-十五酮($C_{15}H_{30}O$); 49. 十五醛($C_{15}H_{30}O$)。

图6、表1以及补充资料中的Table S1和Table S2)。其中,检测到脂肪族(烷烃、烯烃)、环类(环烷烃、芳烃)、氧化类(醇、醚、醛、酮和羧酸)和杂环类(二噁烷、呋喃)的碳氢化合物。石榴石中的脂肪族烃比金刚石中的丰富(相对浓度分别为18.5%和14.9%)。还检测到环类碳氢化合物,即环烷烃和芳烃(相对浓度分别为3.7%和7.5%)(图7、表1)。

轻分子量碳氢化合物,如甲烷、乙烷、丙烷和丁烷,在气相中含量较少(在金刚石中相对浓度为0.14%,石榴石中相对浓度为1.2%)。其中,甲烷的比例分别为0.001%和0.19%(相对浓度)。研究发现这些金刚石和石榴石中还含有中等分子量的碳氢化合物[C₅~C₁₂、戊烷(C₅H₁₂)至十二烷(C₁₂H₂₆)]和分子量碳氢化合物。最重的是高分子量碳氢化合物[C₁₃~C₁₇,十三烷(C₁₃H₂₈)至十八烷(C₁₈H₃₈)],金刚石中的高分子量碳氢化合物含量高于石榴石(相对浓度分别为5.4%和2.2%)。

含氧碳氢化合物,即醇、酯、醚、醛、酮和羧酸,是金刚石和石榴石所捕获挥发物中的基本组分(相对浓度分别为55.6%和43.0%)(补充资料中的Fig. S1、表1)。

醛(C₂H₄O~C₁₆H₃₂O)和酮(C₃H₆O~C₁₅H₃₀O)约占金刚石中所有含氧碳氢化合物的78%。与金刚石相比,石榴石中的醇类、酯类、醚类(C₂H₄O~C₁₈H₂₆O₄)和醛类(C₂H₄O~C₁₆H₃₂O)约占其所有含氧碳氢化合物的75%(表1)。

金刚石和石榴石中的气相还含有分子氮(相对浓度分别为0.07%和0.16%)、含氮化合物(相对浓度分别为6.2%和1.3%)和碘化合物(相对浓度分别为2.26%和2.38%)(表1和Table S1、Table S2)。金刚石中的含氮组分包括吡啶(C₅H₅N)、1-异腈丁烷(C₅H₉N)、戊腈(C₅H₉N)、己腈(C₆H₁₁N)、1*H*-吡唑(C₃H₄N₂)、异氰苯(C₇H₅N)、庚腈(C₇H₁₃N)、二氯丙二腈(C₃C₁₂N₂)和从辛腈(C₈H₁₅N)到十四烯腈(C₁₄H₂₇N)的一序列(Table S1)。石榴石中含氮化合物含量较少,主要为乙腈(C₂H₃N)、1-异氰丁烷(C₄H₅N)、吡啶、1*H*-吡咯、2-吡啶胺(C₅H₆N₂)、3-吡啶胺(C₅H₆N₂)和4-哌啶酮(C₅H₉NO)(Table S2)。在含氮化合物中,金刚石中的十四烷腈(1.8%)和石榴石中的4-哌啶酮(0.55%)为主要成分。气体混合物中的氮主要以结合形式存在于含

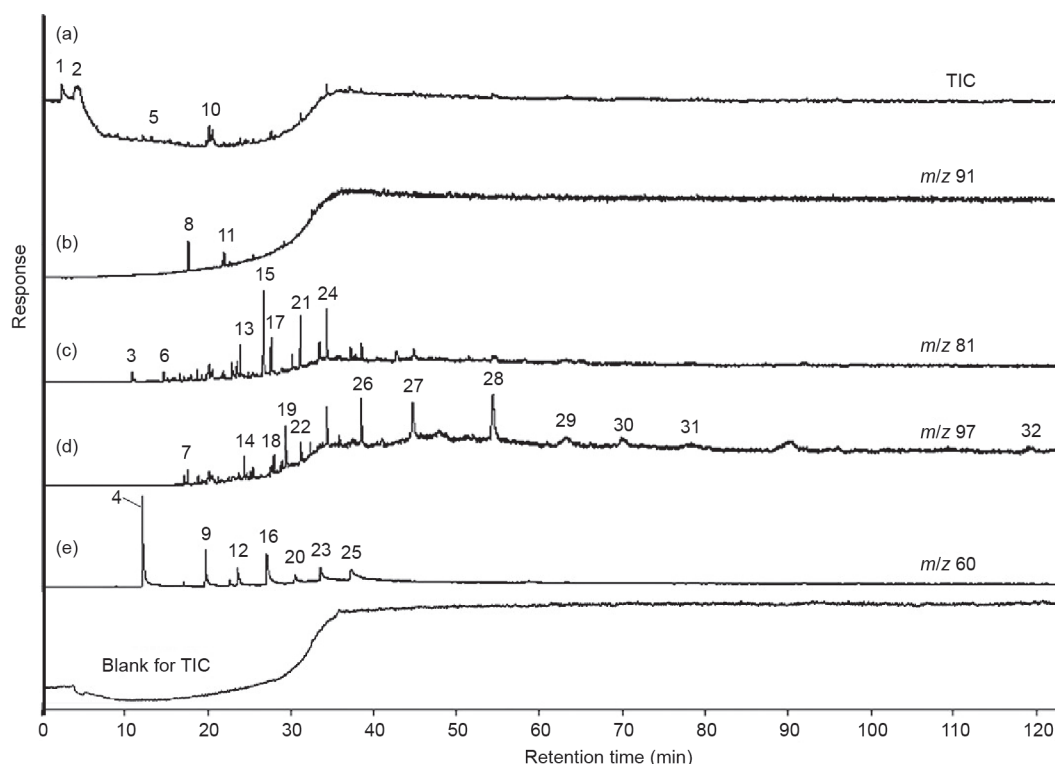


图6. 用GC-MS技术分析了雅库特乌达奇纳亚岩管中的二辉橄橄榄岩(U-331)中机械冲击破碎后的挥发物。(a) TIC色谱图;(b)~(e)分别对应于 m/z 60、 m/z 和为(43+57+71+85)、 m/z 149的RIC色谱图。1. 二氧化碳(CO₂); 2. 水(H₂O); 3. 3-甲基呋喃(C₅H₆O); 4. 乙酸(C₂H₄O₂); 5. 苯(C₆H₆); 6. 2-乙基呋喃(C₆H₈O); 7. 3-甲基噻吩(C₅H₆S); 8. 甲苯(C₇H₈); 9. 丁酸(C₄H₈O₂); 10. 2-乙基-1-己烯(C₈H₁₆); 11. 1,4-二甲苯(*p*-xylene)(C₈H₁₀); 12. 戊酸(C₅H₁₀O₂); 13. 庚醛(C₇H₁₄O); 14. 1-壬烯(C₉H₁₈); 15. 2-戊基呋喃(C₉H₁₄O); 16. 己酸(C₆H₁₂O₂); 17. 辛醛(C₈H₁₆O); 18. 1-癸烯(C₁₀H₂₀); 19. 2-丁基噻吩(C₈H₁₂S); 20. 庚酸(C₇H₁₄O₂); 21. 壬醛(C₉H₁₈O); 22. 1-十一烯(C₁₁H₂₂); 23. 辛酸(C₈H₁₆O₂); 24. 癸醛(C₁₀H₂₀O); 25. 壬酸(C₉H₁₈O₂); 26. 十一醛(C₁₁H₂₂O); 27. 十二醛(C₁₂H₂₄O); 28. 十三醛(C₁₃H₂₆O); 29. γ -十一内酯(C₁₁H₂₀O₂); 30. 十四醛(C₁₄H₂₈O); 31. γ -十二内酯(C₁₂H₂₂O₂); 32. 十六醛(C₁₆H₃₂O)。

表1 雅库特乌达奇纳亚岩管中的二辉橄榄岩 (U-331) 中金刚石和石榴石通过机械冲击破碎提取的挥发物成分

Name	Nominal mass	Diamond	Garnet
Aliphatic hydrocarbons		14.95	18.55
Paraffins (CH ₄ -C ₁₈ H ₃₈)	16-254	10.14	8.67
Olefins (C ₂ H ₄ -C ₁₅ H ₂₈)	28-208	4.81	9.88
Cyclic hydrocarbons		7.55	3.77
Cycloalkanes (naphthenes) (C ₄ H ₈ -C ₉ H ₁₈)	56-126	0.11	0.53
Arenes (C ₆ H ₆ -C ₁₆ H ₂₆)	78-218	7.40	3.14
Polycyclic aromatic hydrocarbons (C ₁₀ H ₈ -C ₁₁ H ₁₀)	128-142	0.04	0.10
Oxygenated hydrocarbons		55.63	43.03
Alcohols, Esters and ethers (CH ₄ O-C ₁₈ H ₂₆ O ₄)	32-306	6.45	17.03
Aldehydes (C ₂ H ₄ O-C ₁₆ H ₃₂ O)	44-240	28.59	14.33
Ketones (C ₃ H ₆ O-C ₁₅ H ₃₀ O)	58-226	14.89	4.95
Carboxylic acids (C ₂ H ₄ O ₂ -C ₁₃ H ₂₆ O ₂)	60-214	5.70	6.72
Heterocyclic compounds		1.59	3.79
Dioxanes (C ₄ H ₈ O ₂)	88	0.01	0.27
Furans (ethers) (C ₄ H ₆ O-C ₁₃ H ₂₂ O)	70-192	1.58	3.52
Nitrogenated compounds (N ₂ -C ₁₄ H ₂₇ N)	28-209	6.27	1.46
Sulfonated compounds (COS-C ₁₄ H ₂₄ S)	60-224	2.26	2.38
CO ₂	44	0.33	9.52
H ₂ O	18	11.42	13.93

The relative concentrations (rel %) of volatile components in the studied mixture were obtained by normalizing areas of individual chromatographic peaks to the total area of all peaks. COS: carbonyl sulfide.

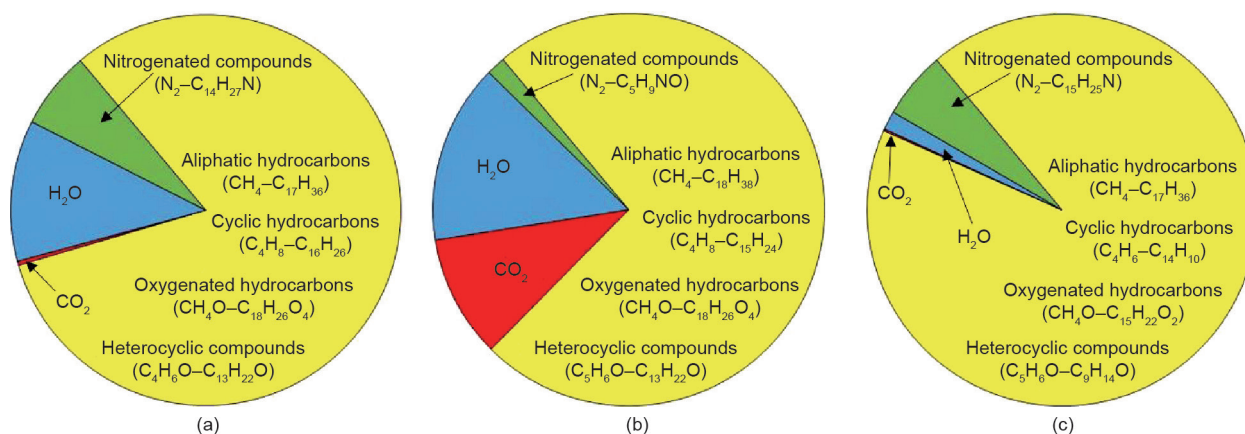


图7. 挥发物的相对含量。金刚石 (a) 和石榴石 (b) 来自雅库特乌达奇纳亚岩管中的二辉橄榄岩 (U-331); (c) 橄榄石来自雅库特乌达奇纳亚岩管中的二辉橄榄岩 (U-221)。

氮烃化合物中。因此, 金刚石样品不含大量氮作为结构杂质, 这与IIa型金刚石的特征一致。

在金刚石中的磺化化合物中, 除了二氧化硫 (SO₂)、二硫化碳 (CS₂) 和二甲基二硫化物 (C₂H₆S₂) 外, 还发现了大量的噻吩, 从噻吩 (C₄H₄S) 到2-癸基噻吩 (C₁₄H₂₄S)。在金刚石或石榴石中均未发现硫化氢 (Table S1、Table S2)。

在从1-氯丁烷 (C₄H₉Cl) 到1-氯十四烷 (C₁₄H₂₉Cl) 的一系列金刚石和石榴石中也发现氯化化合物 (相对浓

度分别为3.45%和0.7%) (Table S1、Table S2)。对金刚石和石榴石中氯化化合物的检测表明它们在上地幔条件下是稳定的。

4.2. 来自于含金刚石的纯橄岩 (样品 US-221) 中的橄榄石的气相色谱 - 质谱分析

GC-MS结果表明, 在含金刚石的纯橄岩中的橄榄石以及含金刚石的二辉橄榄岩的金刚石和石榴石中, 主要的挥发性成分是碳氢化合物及其衍生物 (相对浓度为

92.6%) (图8、表2和补充资料中的Table S3)。

通过将单个色谱峰的面积归一化到所有色谱峰的总面积,得到所研究混合物中挥发物的相对浓度(%)。

确定了其中碳氢化合物种类主要为脂肪族(烷烃、烯烃)、环类(环烷烃、芳烃)、含氧类(醇、醚、醛、酮和羧酸)和杂环类(二噁烷、呋喃类)。与金刚石和石榴石中的脂肪族烃相比,橄榄石中的脂肪族烃要少得多(相对深度的9.4%) (图7、图8、表2和Table S3)。

气相中轻分子量碳氢化合物含量较低(相对浓度为0.07%)。甲烷的比例为0.003%(相对浓度)。发现这些橄榄石含有中等分子量碳氢化合物[C₅~C₁₂, 戊烷(C₅H₁₂)至十二烷(C₁₂H₂₆)]和高分子量碳氢化合物。最重的是高分子碳氢化合物[C₁₃~C₁₇, 十三烷(C₁₃H₂₈)至十八烷(C₁₈H₃₈)]。橄榄石中的中等分子量的碳氢化合物的含量远大于重烃(相对浓度分别为4.1%和1.5%) (Table S3)。还检测到环类碳氢化合物,即环烷和芳烃(相对浓度为1.7%) (表2和Table S3)。

含氧碳氢化合物(即醇、酯、醚、醛、酮和羧酸)是橄榄石捕获的挥发物的极其重要的一部分(相

对浓度为80.8%) (Fig. S2、表2和Table S3)。羧酸(C₂H₄O₂~C₁₄H₂₈O₂)约占橄榄石中所有含氧碳氢化合物的65%。

橄榄石中的气相还含有氮气(相对浓度为0.03%)和大量含氮化合物(相对浓度为5.5%) (表2和Table S3)。

在橄榄石中的硫化物(相对浓度为0.7%)中,除羰基硫(COS)、二氧化硫(SO₂)、二硫化碳(CS₂)、二甲基二硫(C₂H₆S₂)和噻吩类,还发现了2-甲基(C₅H₆S)。未发现硫化氢(表2和Table S3)。

根据计算出的H/(O+H)比值,二辉橄榄岩中的金刚石和纯橄岩中的橄榄石在接近的氧化-还原条件下结晶(表1和表2)。

针对CO₂, CH₄, H₂和H₂O的重要作用,建立了在地幔矿物形成过程中的金刚石形成模型[36,37]。此外,Sverjensky和Huang [38]还指出了pH在水离子参与下的金刚石形成体系中的重要作用。对乌达奇纳亚岩管中金刚石、石榴石和橄榄石中挥发物成分的研究表明,在地球上地幔中金刚石的结晶涉及脂肪族、环类、杂环类和

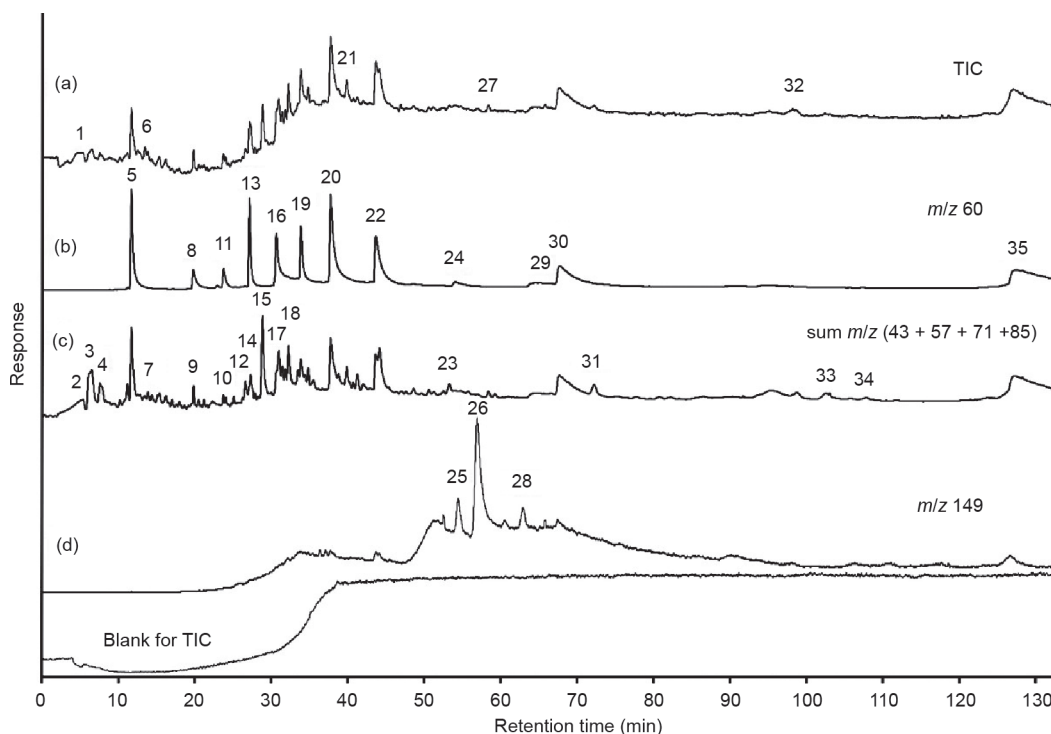


图8. 用GC-MS技术分析了雅库特乌达奇纳亚岩管中含金刚石的纯橄岩(US-221)中橄榄石的机械冲击破碎过程中提取的挥发物。(a) TIC色谱图;(b)~(e)分别对应于 m/z 60、 m/z 和为(43+57+71+85)、 m/z 149的RIC色谱图。1. 1-丙烯(C₃H₆); 2. 乙醛(C₂H₄O); 3. 2-乙酰四唑(C₃H₄N₄O); 4. 2-丙酮(C₃H₆O); 5. 乙酸(C₂H₄O₂); 6. 1-丁醇(C₄H₁₀O); 7. 3-甲基丁醛(C₅H₁₀O); 8. 丁酸(C₄H₈O₂); 9. 己醛(C₆H₁₂O); 10. 2-庚酮(C₇H₁₄O); 11. 戊酸(C₅H₁₀O₂); 12. 2-乙基己醛(C₈H₁₆O); 13. 己酸(C₆H₁₂O₂); 14. 2-吡咯烷酮(C₄H₇NO); 15. 2-乙基-1-己醇(C₈H₁₈O); 16. 庚酸(C₇H₁₄O₂); 17. 壬醛(C₉H₁₈O); 18. 十一烷(C₁₁H₂₄); 19. 辛酸(C₈H₁₆O₂); 20. 壬酸(C₉H₁₈O₂); 21. 十一醛(C₁₁H₂₂O); 22. 癸酸(C₁₀H₂₀O₂); 23. 5-甲基十四烷(C₁₅H₃₂); 24. 十一酸(C₁₁H₂₂O₂); 25. 乙酸2-叔丁基-4-甲基苯酚(C₁₃H₁₈O₂); 26. 2-(2-甲基丙基)-3,5-二(1-甲基乙基)吡啶(C₁₅H₂₄N); 27. 1-戊烷(C₅H₁₂); 28. 苯丙酰胺(C₉H₁₁NO); 29. 2-甲基十一酸(C₁₂H₂₄O₂); 30. 十二酸(C₁₂H₂₄O₂); 31. 2-己基-1-癸醇(C₁₆H₃₄O); 32. 2-十五酮(C₁₅H₃₀O); 33. 1-十七烯(C₁₇H₃₄); 34. 十七烷(C₁₇H₃₆); 35. 十四酸(C₁₄H₂₈O₂)。

表2 雅库特乌达奇纳亚岩管 (US-221) 中含金刚石的纯橄岩中的橄榄石通过机械冲击破碎提取的挥发物成分

Name	Nominal mass	Olivine
Aliphatic hydrocarbons		9.40
Paraffins (CH ₄ -C ₁₇ H ₃₆)	16-240	5.67
Olefins (C ₂ H ₄ -C ₁₇ H ₃₄)	28-238	3.73
Cyclic hydrocarbons		1.73
Cycloalkanes (naphthenes) (C ₆ H ₁₀)	82	0.03
Arenes (C ₆ H ₆ -C ₁₀ H ₁₄)	78-134	1.06
Polycyclic aromatic hydrocarbons (C ₁₁ H ₁₀ -C ₁₄ H ₁₀)	142-178	0.64
Oxygenated hydrocarbons		80.83
Alcohols, Esters and ethers (CH ₄ O-C ₁₅ H ₂₂ O ₂)	32-234	10.16
Aldehydes (C ₂ H ₄ O-C ₁₆ H ₃₂ O)	44-240	11.59
Ketones (C ₃ H ₆ O-C ₁₅ H ₃₀ O)	58-226	6.19
Carboxylic acids (C ₂ H ₄ O ₂ -C ₁₄ H ₂₈ O ₂)	60-228	52.89
Heterocyclic compounds		0.63
Dioxanes (C ₄ H ₈ O ₂)	88	0.21
Furans (ethers) (C ₅ H ₆ O-C ₉ H ₁₄ O)	82-138	0.42
Nitrogenated compounds (N ₂ -C ₁₅ H ₂₅ N)	28-219	5.55
Sulfonated compounds (COS-C ₃ H ₆ S)	60-98	0.72
CO ₂	44	0.16
H ₂ O	18	1.53

含氧碳氢化合物的参与, 这些碳氢化合物在流体中的含量为92%或更高。此外还有一些含氮、氯化物和磺化化合物。并且, 在波茨达尼亚、雅库特金伯利岩管中的金刚石及乌拉尔和西伯利亚地台东北部砂矿中的金刚石里均发现了高分子量的碳氢化合物[5,15,39]。

在来自二辉橄岩的金刚石和石榴石及来自纯橄岩的橄榄石中均检测到了含氯化合物, 这一发现的重要性是毋庸置疑的, 清楚地表明了氯代烃形成的可能性及其在上地幔条件下的稳定性。在乌达奇纳亚东段的金伯利岩[40]的地下岩体中发现了氯化硅酸盐, 特别是方钠石。并且在同一段管道[41]的金刚石中发现了含氯量高达0.5% (质量分数) 的金云母包裹体。

此外, 所获得的数据表明, 上地幔含有低氧逸度区。在这些地区, 碳氢化合物的非生物合成是可能的。另外, 有机物质最终可以在俯冲过程中随板块一起运输, 在某些深度与含铁矿物发生反应, 形成碳氢化合物流体[42,43]。

5. 结论

关于所研究的地幔矿物中挥发性物质的数据证实了早期的观点[24], 并表明碳氢化合物比甲烷“重”(从戊烷到十六烷) 在某些地幔区域的流体组成中占

主导地位。

GC-MS技术不仅在研究橄岩中的金刚石中发现了高达C₁₇H₃₆和C₁₈H₃₈的饱和烃, 而且在金伯利岩中的一些俄罗斯金刚石中也发现了饱和烃。检测到非常低的甲烷含量 (相对浓度小于0.1%)。

因此, 初步的结论是金刚石形成介质可被认为是某种超钾/碳酸盐/氯化物/硅酸盐/水/烃流体。

Acknowledgements

Yuri Dublyansky and an anonymous reviewer provided helpful comments and suggestions that significantly improved this manuscript. We are indebted to Dr. Ho-Kwang (Dave) Mao for the invitation to participate in Deep Volatile, Energy & Developments Summit (DVEES) 2018. This work was supported by the Russian Science Foundation (RSF-14-17-00602P); the Russian Foundation for Basic Research (RFBR-18-05-00761); and a Russian Federation State Research Subsidy.

Compliance with ethics guidelines

Nikolay V. Sobolev, Anatoly A. Tomilenko, Taras A.

Bul'bak, and Alla M. Logvinova declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.03.002>.

References

- [1] Tomilenko AA, Chepurov AI, Pal'yanov YN, Pokhilenko LN, Shebanin AP. Volatile components in the upper mantle (from data on fluid inclusions). *Russ Geol Geophys* 1997;38(1):294–303.
- [2] Tomilenko AA, Ragozin AL, Shatsky VS, Shebanin AP. Variation in the fluid phase composition in the process of natural diamond crystallization. *Dokl Earth Sci* 2001;379(5):571–4.
- [3] Tomilenko AA, Kovyazin SV, Pokhilenko LN, Sobolev NV. Primary hydrocarbon inclusions in garnet of diamondiferous eclogite from the Udachnaya kimberlite pipe, Yakutia. *Dokl Earth Sci* 2009;426(4):695–8.
- [4] Logvinova AM, Wirth R, Tomilenko AA, Afanas'ev VP, Sobolev NV. The phase composition of crystal-fluid nanoinclusions in alluvial diamonds in the northeastern Siberian platform. *Russ Geol Geophys* 2011;52(11):1286–97.
- [5] Sobolev NV, Logvinova AM, Fedorova EN, Luk'yanova LI, Wirth R, Tomilenko AA, et al. Mineral and fluid inclusions in the diamonds from the Ural placers, Russia. In: *Proceedings of the AGU Fall Meeting*; 2015 December 14–18; San Francisco, CA, USA; 2015.
- [6] Navon O, Wirth R, Schmidt C, Jablon BM, Schreiber A, Emmanuel S. Solid molecular nitrogen ($\delta\text{-N}_2$) inclusions in Juina diamonds: exsolution at the base of the transition zone. *Earth Planet Sci Lett* 2017;464:237–47.
- [7] Izraeli ES, Harris JW, Navon O. Raman barometry of diamond formation. *Earth Planet Sci Lett* 1999;123(3):351–60.
- [8] Tschauner O, Huang S, Greenberg E, Prakapenka VB, Ma C, Rossman GR, et al. Ice-VII inclusions in diamonds: evidence for aqueous fluid in Earth's deep mantle. *Science* 2018;359(6380):1136–9.
- [9] Sobolev NV, Fursenko BA, Goryainov SV, Shu J, Hemley RJ, Mao A, et al. Fossilized high pressure from the Earth's deep interior: the coesite-in-diamond barometer. *PNAS* 2000;97(22):11875–9.
- [10] Bardukhinov LD, Spetsius ZV, Monkhorov RV. Coesite inclusions in Yakutian diamonds. *Dokl Earth Sci* 2016;470(2):1059–62.
- [11] Tomilenko AA, Bul'bak TA, Khomenko MO, Kuzmin DV, Sobolev NV. The composition of volatile components in olivines from Yakutian kimberlites of various ages: evidence from gas chromatography–mass spectrometry. *Dokl Earth Sci* 2016;468(2):626–31.
- [12] Tomilenko AA, Bul'bak TA, Pokhilenko LN, Kuzmin DV, Sobolev NV. Peculiarities of the composition of volatile components in microilmenites from Yakutian kimberlites of various ages (by gas chromatography–mass spectrometry). *Dokl Earth Sci* 2016;469(1):690–4.
- [13] Smith EM, Shirey SB, Nestola F, Bullock ES, Wang J, Richardson SH, et al. Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle. *Science* 2016;354(6318):1403–5.
- [14] Jablon BM, Navon O. Most diamonds were created equal. *Earth Planet Sci Lett* 2016;443:41–7.
- [15] Tomilenko AA, Bul'bak TA, Logvinova AM, Sonin VM, Sobolev NV. The composition features of volatile components in diamonds from the placers in the northeastern part of the Siberian platform by gas chromatography–mass spectrometry. *Dokl Earth Sci* 2018;481(1):955–9.
- [16] Tomilenko AA, Chepurov AI, Pal'yanov YuN, Shebanin AP, Sobolev NV. Hydrocarbon inclusions in synthetic diamonds. *Eur J Miner*. 1998;10(6):1135–41.
- [17] Tomilenko AA, Kuzmin DV, Bul'bak TA, Sobolev NV. Primary melt and fluid inclusions in regenerated crystals and phenocrysts of olivine from kimberlites of the Udachnaya-East pipe, Yakutia: the problem of the kimberlite melt. *Dokl Earth Sci* 2017;475(2):949–52.
- [18] Roedder E. *Fluid inclusions*. Reviews in mineralogy. Washington: Mineralogical Society of America; 1984.
- [19] Shirey SB, Cartigny P, Frost DJ, Keshaw S, Nestola F, Nimis P, et al. Diamonds and the geology of mantle carbon. *Rev Miner Geochem* 2013;75(1): 355–421.
- [20] Sonin VM, Bul'bak TA, Zhimulev EI, Tomilenko AA, Chepurov AI, Pokhilenko NP. Synthesis of heavy hydrocarbons under P-T conditions of the Earth's upper mantle. *Dokl Earth Sci* 2014;454(1):32–6.
- [21] Tomilenko AA, Chepurov AI, Sonin VM, Bul'bak TA, Zhimulev EI, Chepurov AA, et al. The synthesis of methane and heavier hydrocarbons in the system graphite-iron serpentine at 2 and 4 GPa and 1200 °C. *High Temp High Press* 2015;44(6):451–65.
- [22] Sokol AG, Tomilenko AA, Bul'bak TA, Sobolev NV. Synthesis of hydrocarbons by CO_2 fluid conversion with hydrogen: experimental modeling at 7.8 GPa and 1350 °C. *Dokl Earth Sci* 2017;477(2):1483–7.
- [23] Sokol AG, Tomilenko AA, Bul'bak TA, Kruk AN, Zaikin PA, Sokol IA, et al. 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 Miner Petrol* 2018;173(6):47.
- [24] Sobolev VS. Formation conditions of diamond deposits. *Geol Geofiz* (Novosib) 1960;1(1):7–23. Russian.
- [25] Logvinova AM, Taylor LA, Fedorova EN, Yeliseyev AP, Wirth R, Howarth G, et al. A unique diamondiferous peridotite xenolith from the Udachnaya kimberlite pipe, Yakutia: role of subduction in diamond formation. *Russ Geol Geophys* 2015;56(1–2):306–20.
- [26] Sobolev NV, Tomilenko AA, Bul'bak TA, Logvinova AM. Composition of volatile components in diamonds and garnets from unique diamondiferous peridotite of the Udachnaya pipe, Yakutia, Russia. In: *Proceedings of the Third DCO International Science Meeting*; 2017 Mar 23–25; St. Andrews, Scotland; 2017.
- [27] Sobolev NV, Galimov EM, Ivanovskaia IN, Yefimova ES. Isotopic composition of carbon from diamonds containing crystalline inclusions. *Dokl Akad Nauk SSSR* 1979;249(5):1217–20.
- [28] Cartigny P. Stable isotopes and the origin of diamond. *Elements* 2005;1(2):79–84.
- [29] Sobolev VS, Sobolev NV. New evidence on subduction to great depths of the eclogitized crustal rocks. *Dokl Akad Nauk SSSR* 1980;250:683–5. Russian.
- [30] Sobolev NV, Lavrent'ev YG, Pospelova LN, Sobolev EV. Chrome pyropes from Yakutian diamonds. *Dokl Akad Nauk SSSR* 1969;189:162–5.
- [31] Sobolev VS, Nai BS, Sobolev NV, Lavrentev YG, Pospelova LN. Xenoliths of diamond-bearing pyrope serpentinites from the Aikhal pipe, Yakutia. *Dokl Akad Nauk SSSR* 1969;188(5):141–3.
- [32] Ilupin IP, Efimova ES, Sobolev NV, Usova LV, Savrasov DI, Kharkiv AD. Inclusions in diamond from diamondiferous dunite. *Dokl Akad Nauk SSSR* 1982;264:454–6.
- [33] Pokhilenko NP, Pearson DG, Boyd FR, Sobolev NV. Megacrystalline dunites and peridotites: hosts for Siberian diamonds. *Annu Rep Director Geophys Lab Carnegie Inst Washington* 1991;1990–1991:11–8.
- [34] Sokol AG, Tomilenko AA, Bul'bak TA, Palyanova GA, Sokol IA, Palyanov YN. Carbon and nitrogen speciation in N-poor C–O–H–N fluids at 6.3 GPa and 1100–1400 °C. *Sci Rep* 2017;7(1):706.
- [35] Sokol AG, Palyanov YN, Tomilenko AA, Bul'bak TA, Palyanova GA. Carbon and nitrogen speciation in nitrogen-rich C–O–H–N fluids at 5.5–7.8 GPa. *Earth Planet Sci Lett* 2017;60:234–43.
- [36] Zhang C, Duan Z. A model for C–O–H fluid in the Earth's mantle. *Geochim Cosmochim Acta* 2009;73(7):2089–102.
- [37] Frezzotti ML, Huizenga JM, Compagnoni R, Selverstone J. Diamond formation by carbon saturation in C–O–H fluids during cold subduction of oceanic lithosphere. *Geochim Cosmochim Acta* 2014;143:68–86.
- [38] Sverjensky DA, Huang F. Diamond formation due to a pH drop during fluid–rock interactions. *Nat Commun* 2015;6:8702.
- [39] Sobolev NV, Sobolev AV, Tomilenko AA, Kuz'min DV, Grakhanov SA, Batanova VG, et al. Prospects of searching for diamondiferous kimberlites in the northeastern Siberian platform. *Russ Geol Geophys* 2018;59(10):1385–99.
- [40] Kamenetsky MB, Sobolev AV, Kamenetsky VS, Maas R, Danyushevsky LV, Thomas R, et al. Kimberlite melts rich in alkali chlorides and carbonates: a potent metasomatic agent in the mantle. *Geology* 2004;32(10):845–8.
- [41] Sobolev NV, Logvinova AM, Efimova ES. Syngenetic phlogopite inclusions in kimberlites-hosted diamonds: implications for role of volatiles in diamond formation. *Russ Geol Geophys* 2009;50(12):1234–48.
- [42] Sverjensky DA, Stagno V, Huang F. Important role for organic carbon in subduction-zone fluids in the deep carbon cycle. *Nat Geosci* 2014;7(12):909–13.
- [43] Dolejš D. Geochemistry: ions surprise in Earth's deep fluids. *Nature* 2016;539(7629):362–4.