

УДК 551.465

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АЛКАНОВ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ РУДНОЙ ПРОВИНЦИИ КЛАРИОН-КЛИППЕРТОН

© 2018 г. Н. А. Шульга*

*Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия***e-mail: nash.ocean@gmail.com*

Поступила в редакцию 21.12.2016 г.

После доработки 04.10.2017 г.

В работе представлены первые результаты сравнительного изучения состава и распределения рассеянного органического вещества (ОВ) ($C_{\text{орг}}$, н-алканы, пристан, фитан) в железомарганцевых конкрециях и подстилающих осадках с трех полигонов рудной провинции Кларион-Клиппертон, Тихий океан. Образцы были отобраны в ходе 120-го научного рейса исследовательского судна “Джеймс Кук” в 2015 г. Исследованные ЖМК представлены контрастными по размерам, форме и морфологии образцами. Содержание $C_{\text{орг}}$ в конкрециях существенно ниже, чем во вмещающих осадках и составляет в среднем 0.15% с незначительными колебаниями значений. Молекулярный состав н-алканов в конкрециях во многом определяется действием современной бактериальной активности при высокой сохранности терригенных компонентов в среде рудообразования.

DOI: 10.1134/S0030157418050155

ВВЕДЕНИЕ

Повышенный интерес к железомарганцевому рудогенезу связан с развитием фундаментальных исследований глобальной закономерностей на границе раздела вода–дно, а также с потенциальной возможностью использования этих рудных образований в качестве источника минерального сырья.

Из существующих на сегодняшний день гипотез образования ЖМК по механизму формирования и источникам рудного вещества можно выделить: а) седиментационную, б) диагенетическую, основанные на физико-химических реакциях и в) биогенную, обусловленную вовлечением микробиологических процессов (биоминерализация) [например, 2, 5, 12, 13, 15, 17, 18, 22, 29]. Считается, что на дно пелагических областей поступает устойчивое ОВ, не способное в достаточной мере поддерживать питание и рост микробных сообществ. Проведенные исследования [10, 31] выявили видовой состав микроорганизмов конкреций отличный по сравнению с подстилающим осадком. Эта особенность объясняется тем, что минералы Mn(IV) способствуют переходу устойчивых соединений ОВ в биодоступные низкомолекулярные компоненты, как было показано в работе [26], в дальнейшем вовлекаемые в диагенетические процессы [24, 29]. Органическое вещество контролирует физико-химическую обста-

новку диагенеза и влияет на перераспределение элементов, образующих ЖМК [5, 24].

На сегодняшний день аспекты литолого-фациального, минералогического и геохимического изучения ЖМК освещены в литературе очень широко [например, 2, 5, 8, 11, 15, 22, 25]. Работ, посвященных изучению органического вещества (ОВ) в конкрециях, крайне мало. Среди отечественных ученых первые работы по исследованию липидного состава ОВ конкреций и биогеохимических процессов в них принадлежат Н.С. Скорняковой, А.Н. Беляевой с коллегами, В.С. Савенко [1, 3, 7]. Однако использовавшиеся в то время аналитические методы считаются уже устаревшими.

В данной работе представлены первые результаты изучения ОВ в конкрециях и подстилающих осадках, отобранных с различных полигонов северо-восточной части тихоокеанской рудной провинции Кларион-Клиппертон. На основании изучения органо-геохимических параметров определены источники поступления и степень диагенетической трансформации исходного ОВ, участвующего в формировании конкреций.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования послужили образцы железомарганцевых конкреций (ЖМК) и подстилающих осадков, отобранные в 120-м рейсе ис-

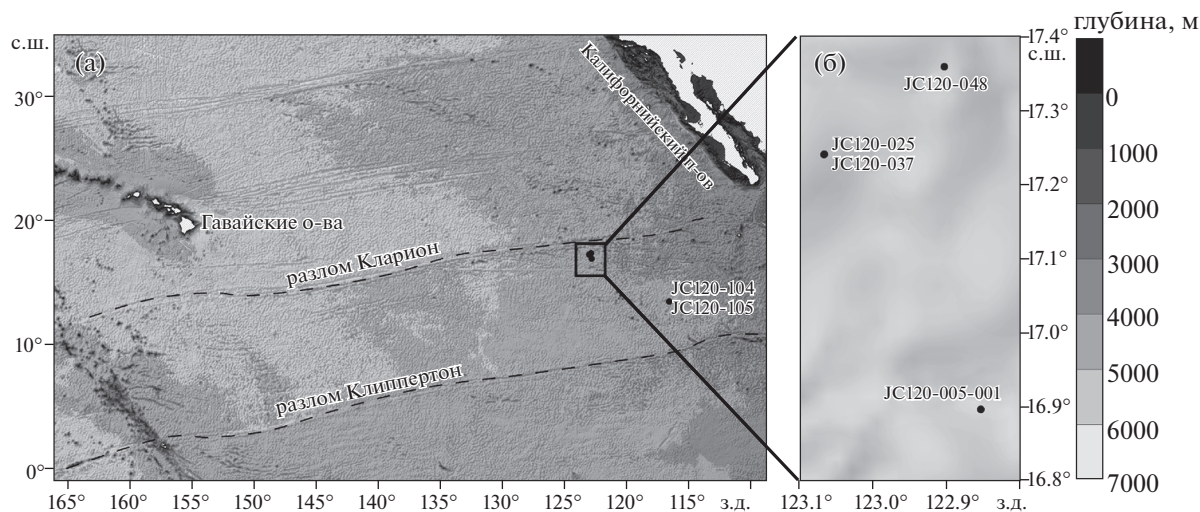


Рис. 1. (а) – Карта–схема расположения станций отбора проб конкреций и вмещающих осадков в тихоокеанской рудной провинции Клариион-Клиппертон. (б) – Увеличенный фрагмент карты.

следователского судна “Джеймс Кук” в 2015 г. в рудной провинции Клариион-Клиппертон (рис. 1).

Поле Клариион-Клиппертон входит в состав Северного конкреционного мегапояса. Оно простирается на 5000 км в субширотном направлении между одноименными разломами (от 116° до 155° з.д.) и имеет ширину около 1000 км (от 5° до 15° с.ш.) [2]. Рельеф осложнен ориентированными с севера на юг хребтами и подводными горами высотой до 2500 м. Около половины площади характеризуется ровной поверхностью дна. Донные осадки сложены в основном пелагическими глинами, скорость накопления которых составляет 0.35–0.60 см/тыс. лет [20]. Осадки почти не содержат карбонатов по причине нахождения района исследования ниже компенсационной глубины карбонатонакопления, которая варьирует в пределах 4200–4500 м [11]. Содержание Mn в конкрециях в среднем составляет 25%, а рудные элементы Ni, Co, Cu в сумме достигают 2% [2]. Придонная циркуляция в регионе контролируется преимущественно течениями обогащенных кислородом Антарктических придонных вод [16].

Провинция разбита на лицензионные участки и среди них выделены области, которым присвоен статус особо охраняемой экологической территории (АРЕИ) [32]. Образцы были получены на трех близко расположенных полигонах, входящих в состав АРЕИ-4 и северной области английского лицензионного участка I (рис. 1, табл. 1). Полигоны АРЕИ-4 характеризуются сходством условий осадкообразования и гидрологии и не различаются по рельефу дна, литологии осадков и скорости их отложения [19]. Главной особенностью каждого из изученных полигонов является продуктивность отложений, меняющаяся от полного отсутствия ЖМК (ст. JC120-048) до их наличия в пригодных для добычи масштабах (ст. JC120-104). Отобранные ЖМК представлены контрастными по размерам, форме и морфологии образцами. На каждом полигоне был отобран подстилающий осадок (0–1 см), представленный “красными” пелагическими глинами.

Пробы железомарганцевых конкреций и подстилающих осадков были получены с использованием глубоководного трала, мультикорера и

Таблица 1. Расположение полигонов отбора образцов конкреций, донных осадков и поровой воды в рудной провинции Клариион-Клиппертон, Тихий океан

№ станции	Способ отбора	°с.ш.	°з.д.	Глубина, м	Тип образцов	Размер конкреций, см
JC120-005-001	Бокскорер	16°53.43	122°50.60	4291	Конкреции + осадок (0–1 см)	1–1.5
JC120-025	Мультикорер	17°14.42	123°03.99	4158	Осадок (0–1 см)	–
JC120-037	Трал	17°14.44	123°03.97	4156	Конкреции	2–4
JC120-048	Мультикорер	17°21.50	122°54.22	4024	Осадок (0–1 см)	–
JC120-104	Трал	13°30.00	116°35.50	4130	Конкреции	3–15
JC120-105	Мультикорер	13°27.81	116°36.49	4113	Осадок (0–1 см)	–

бокскорера. Поднятые на борт ЖМК и осадки после отбора сразу помещались в камеру с температурой -20°C и хранились в данных условиях до проведения лабораторных исследований.

Аналитический комплекс работ включал лиофильную сушку замороженных образцов, их измельчение и выделение липидной фракции ОВ методом твердофазной экстракции на Dionex ASE 350, Thermo Scientific смесь растворителей хлористый метилен – метанол (9 : 1). Работы проводились в Национальном океанографическом центре, Саутгемптон, Великобритания. Определение содержания органического углерода ($C_{\text{орг}}$), фракционирование методом колоночной хроматографии на силикагеле и газовая хроматография-масс-спектрометрия (ГХ-МС) неполярной фракции липидов проводилась в Лаборатории химии океана, ИО РАН (приборы фирмы “Shimadzu”). Хроматограф оснащен кварцевой капиллярной колонкой Restek с нанесенной неподвижной фазой Rxi-5Sil MS (30 м \times 0.25 мм \times 0.25 мкм). ГХ-МС условия определения: нагрев с 60° до 300°C со скоростью $4^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$, изотермический режим при 300°C в течение 30 мин. В качестве газа-носителя использовался гелий. Расход газа через колонку 1.2 мл/мин. Температура инжектора 300°C , детектора – 320°C , режим ввода пробы без деления потока. Детектирование проходило по полному ионному току (SCAN от 50 до 500 m/z, 70 эВ). Идентификация n-алканов проводилась по временам удерживания, определенным по стандартам n-алканов C_{8-20} и C_{21-40} (Fluka) и библиотеке масс-спектров NIST. Для количественных расчетов использовался внутренний стандарт – сквалан.

В связи со спецификой изучаемого объекта (размер конкреций, низкое содержание органического углерода), для ГХ-МС анализа извлечение органического вещества из индивидуальных ЖМК в достаточных концентрациях не представлялось возможным. Поэтому для выполнения корректного сравнения данных исследовалась объединенная проба (вал) ЖМК с каждого полигона. Для анализов бралась навеска пробы примерно 100 г. Для образцов конкреций с английского лицензионного участка (ст. JC120-104) был проведен сравнительный анализ целых образцов различной размерности и результаты приведены в работе [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология конкреций. По форме, размеру и количеству ядер выделяются следующие морфогенетические типы, приуроченные к станциям разных рассмотренных полигонов (рис. 1).

Ст. JC120-005-001. Эллипсоидальные, сростковые со сглаженными углами и гранями. По-

верхность ровная, гладкая. Цвет серо-черный. Преобладающий размер конкреций 1–1.5 см.

Ст. JC120-037. Округлые, эллипсоидальные, уплощенные. Конкреции одноядерные, правильной формы, с гладкой поверхностью, равномерного черного цвета. Размеры варьируют от 2 до 4 см, толщина 1–2 см.

Ст. JC120-104. При визуальном изучении четко выделяются три размерности конкреций: мелкие (S), средние (M) и большие (L). Цвет насыщенно-черный во всех случаях. S: сфероидальные и неправильно-сфероидальные, одноядерные с грубо шероховатой пористой коркоподобной поверхностью, размер 3–5 см. M: эллипсоидальные крупноглобулярные образования. Верхняя часть, контактирующая с водной толщей, имеет гладкую поверхность, хотя может быть бугорчатой. Для нижней части характерна шероховатая до гроздьевидной поверхностная структура. Диаметр 8–10 см, толщина 4–5 см. L: грибовидные массивные образования, состоящие из сростков хорошо различимых шаровидных стяжений. Верхняя поверхность неровная, сглаженная, слабовыпуклая, нижняя бугристая за счет нарастающих мелких составляющих на одну крупную. Сверху конкреция “наплывает” на нижнюю половину, меньшую по диаметру. Размер одиночных округлостей в гроздьевидном нарастании не превышает 0.5 см. Конкреции достигают 10–15 см в диаметре и толщиной 10–12 см.

Геохимическая характеристика ОВ конкреций и вмещающих осадков. Содержание $C_{\text{орг}}$ в конкрециях существенно ниже, чем во вмещающих осадках и составляет в среднем 0.15% с незначительными колебаниями значений (табл. 2). Для осадков содержание $C_{\text{орг}}$ варьирует в широких пределах в зависимости от обогащенности полигона конкрециями, составляя 0.19, 0.39% соответственно для ст. JC120-005-001, JC120-025 при максимальном значении 0.59% для лицензионного участка ст. JC120-104.

Содержания неполярной фракции липидов в ОВ конкреций для станций из АРЕ1-4 (станции JC120-037, JC120-005-001) близки и составляют 10.0 и 11.7% по массе соответственно. Для осадков этих станций характерно превышение значений в 2 и 4 раза, что составляет 21.1 и 40.0% соответственно. Для ЖМК из лицензионного участка (ст. JC120-104) наблюдается возрастание содержания липидов в ряду: большие (16.7%) – мелкие (19.3%) – средние (22.8%) конкреции. Во вмещающем осадке (ст. JC120-105(0–1 см)) содержание липидов ниже и составляет 15.2%.

Состав углеводов и рассчитанные органо-геохимические параметры в изученных образцах представлены в табл. 2. Во всех образцах обнаружены n-алканы в интервале от C_{12-15} до C_{33-36} . Концентрации n-алканов, выделенных из экс-

Таблица 2. Характеристика алифатических углеводородов в конкрециях и подстилающих осадках изученных полигонов. Описание различий для S, M, L см. в тексте

№ станции	JC120-005-001	JC120-037	JC120-104 (S)	JC120-104 (M)	JC120-104 (L)	JC120-048 (0–1 см)	JC120-005-001 (0–1 см)	JC120-025 (0–1 см)	JC120-105 (0–1 см)
C _{орг} , %	0.14	0.16	0.15	0.17	0.13	0.46	0.19	0.39	0.59
CPI	1.13	3.17	3.27	3.42	3.34	5.21	4.61	6.50	4.10
OEP _{C17}	0.14	0.26	0.11	0.14	0.15	0.08	0.14	0.07	0.10
OEP _{C19}	0.10	0.19	0.14	0.13	0.16	0.10	0.15	0.05	0.09
ΣC _{12–22} /ΣC _{23–36}	0.16	1.20	0.29	0.95	0.65	0.61	0.15	1.37	1.54
C ₁₅₊₁₇₊₁₉ , отн. %	1.2	8.5	1.8	4.6	3.4	1.8	1.1	2.6	4.1
C ₂₇₊₂₉₊₃₁ , отн. %	27.2	26.9	41.8	29.2	35.3	40.3	53.2	28.8	23.7
C ₁₅₊₁₇₊₁₉ / C ₂₇₊₂₉₊₃₁	0.04	0.32	0.04	0.16	0.13	0.05	0.02	0.09	0.17
Σ н-алк., нг/г	82.4	51.0	54.4	42.1	50.0	501.0	358.2	1052.0	1207.8

трактов образцов ЖМК близки и составляют в среднем 61 нг/г. Во вмещающих осадках концентрации н-алканов на порядок выше (780 нг/г в среднем) и значительно различаются на исследованных полигонах (табл. 2).

Групповой состав и распределение н-алканов в конкрециях и вмещающих осадках. Индикаторные параметры молекулярного состава и распределения парафиновых углеводородов позволяют судить об источниках, путях поступления и степени преобразованности исходного ОВ в донных осадках. Морской тип исходного ОВ обычно имеет максимумы распределения н-алканов в диапазоне C_{15–19}, а генетически связанный с континентальной высшей растительностью – C_{23–31} [4, 21]. Индексы нечетности OEP_{17–19} и CPI выступают показателями степени диагенетической трансформации в осадках, подвергшихся минимальным изменениям, доминируют нечетные гомологи. Синтез четных н-алканов н-C₁₆, н-C₁₈, н-C₂₀ связан с бактериальной продукцией, а также интенсивной микробиальной трансформацией ОВ в восстановительных условиях [13, 23]. Для определения окислительно-восстановительных условий среды используется отношение изопреноидов пристана (2,6,10,14-тетраметилгексадекан) к фитану (2,6,10,14-тетраметилпентадекан) (Пр/Пр + Фит) [4, 21].

Ст. JC120-104. Для трех групп образцов разной размерности (S, M, L) распределение н-алканов носит мономодальный характер, который отражает присутствие в составе ОВ следовых количеств

автохтонных (гидробионтных) и аллохтонных (терригенных) компонентов (C₁₅₊₁₇₊₁₉/C₂₇₊₂₉₊₃₁ = 0.19 в среднем). В низкомолекулярной области прослеживается преобладание четных гомологов (OEP_{17–19} = 0.15 в среднем) с ярко выраженными максимумами н-C₁₆, н-C₁₈, н-C₂₀, на долю которых приходится до 40%, что свидетельствует о значительном вкладе метаболитов бактерий в состав ОВ, а также процессах бактериального преобразования исходного ОВ при формировании конкреций (рис. 2, табл. 2). В высокомолекулярной области максимумы концентрации обнаружены для н-C₂₇, н-C₂₉, н-C₃₁, н-C₃₃ и наблюдается преобладание нечетных н-алканов (CPI = 3.02 в среднем), что характерно для компонентов ОВ, генетически связанных с восками. Наличие выраженного нефтенного “горба” на хроматограммах подтверждает факт бактериальной активности. Полученные значения индекса нечетности н-алканов CPI указывают на высокую степень диагенетических преобразований терригенного ОВ.

В распределении гомологов вмещающего осадка (ст. JC120-105 (0–1 см)) ярко выражены максимумы н-C₁₈, н-C₂₀ в низкомолекулярной области и н-C₂₇, н-C₂₉, н-C₃₁ в высокомолекулярной. Индексы нечетности обнаруживают те же черты, что и в конкрециях, достигая значений OEP_{17–19} = 0.09 и CPI = 4.10 (рис. 2, табл. 2).

Ст. JC120-037. В ОВ конкреций присутствует как низкомолекулярная гидробионтная составляющая со значительным бактериальным вкладом н-C₁₆, н-C₁₈, н-C₂₀ (42 отн. %), так и высоко-

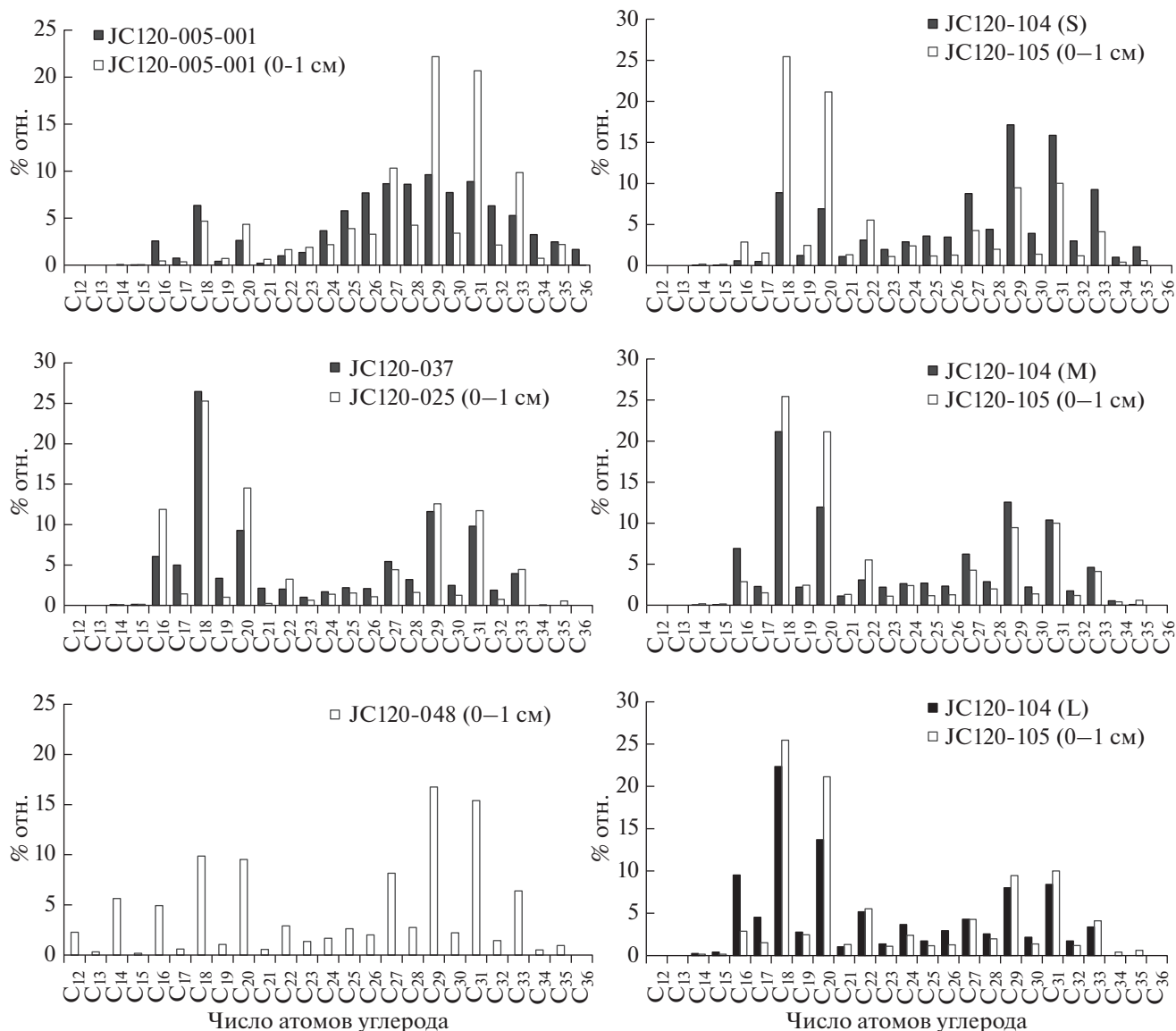


Рис. 2. Распределение n-алканов в неполярной липидной фракции органического вещества в образцах конкреций и подстилающих осадках (0–1 см).

молекулярная терригенная с высоким уровнем диагенетической трансформации ($\Sigma C_{12-22} / \Sigma C_{23-36} = 1.20$, $СРІ = 3.17$). Для конкреций данного полигона выявлено наибольшее содержание n-C₁₅, n-C₁₇, n-C₂₉ по сравнению с другими исследованными образцами, достигающее 8.5 отн. % (рис. 2, табл. 2).

Для вмещающего осадка (ст. JC120-025 (0–1 см)) так же характерны обнаруженные для ЖМК особенности распределения углеводородов. В нем доминируют нечетные гомологи в высокомолекулярной области, что указывает на терригенный источник ОВ с крайне низкой степенью преобразованности ($СРІ = 6.50$). В низкомолекулярной области обнаружено высокое содержание проду-

цируемых микроорганизмами четных гомологов n-C₁₆, n-C₁₈, n-C₂₀, достигающее 52% от суммы идентифицированных n-алканов, наряду с фоновыми количествами гидробионтных (2.6%).

Ст. JC120-005-001. В данном районе исследования ЖМК имеют наименьшие размеры, плотность залегания и наблюдается аномальное распределение n-алканов в них (рис. 2, табл. 2). Здесь выявлен наиболее высокий уровень трансформации ОВ среди всех изученных полигонов. Об этом свидетельствуют значения индексов нечетности и характерное для нефтяного плавно распределение гомологов в интервале n-C₂₃₋₃₆ ($СРІ = 1.13$). Выявленные максимумы n-C₁₆, n-C₁₈, n-C₂₀ свидетельствуют о постоянном привнесении свежего

бактериального ОВ в слабо восстановительных условиях среды ($\text{Pr}/(\text{Pr} + \text{Фит}) = 0.39$).

Распределение *n*-алканов во вмещающем осадке мономодальное, с доминирующей, ярко выраженной терригенной составляющей ($\Sigma C_{12-22}/\Sigma C_{23-36} = 0.15$, $C_{15+17+19}/C_{27+29+31} = 0.02$). Содержание гидробионтных компонентов носит следовый характер. Уровень трансформации терригенного вещества в осадке в целом сопоставим с таковым и для осадков остальных станций. Обращает на себя внимание факт низкого содержания (в 5 раз меньше в отн. %) $n-C_{18}$ и $n-C_{20}$, являющихся гомологами-доминантами в образцах других регионов. Это, вероятно, связано с особенностями метаболизма бактериальных сообществ, населяющих конкреции и осадок.

Ст. JC120-048. Не смотря на близкое расположение данного полигона к двум другим из особо охраняемой территории АРЕІ-3, конкреций на нем обнаружено не было (рис. 1). С целью получения более полной картины среды рудообразования здесь было проведено сравнительное изучение состава ОВ поверхностного слоя осадков (0–1 см). Содержание $C_{\text{орг}}$ составляет 0.46%, что сопоставимо с осадками, в которых обнаружены конкреции. В распределении *n*-алканов доминирующими являются, как и в случае ст. JC120-005-001, компоненты ОВ аллохтонного генезиса с низким уровнем трансформации ($\Sigma C_{12-22}/\Sigma C_{23-36} = 0.61$, $C_{15+17+19}/C_{27+29+31} = 0.05$, $\text{CPI} = 5.21$) (рис. 2, табл. 2). ОВ вещество гидробионтов представлено фоновыми концентрациями, выявлены ярко выраженные максимумы четных гомологов в интервале $n-C_{12-20}$, свидетельствующие о современной бактериальной активности.

Исходное органическое вещество, поступающее в осадки, в основной массе имеет автохтонное планктоногенное происхождение, на долю аллохтонного вещества приходится до 5% [6]. В результате процессов деструкции и окисления, дна океана достигает около 3% органического вещества первичной продукции и приносимого с суши. Расчеты, проведенные в работе [28] показывают, что в поверхностных осадках Тихого океана содержание терригенных компонентов составляет от ~ 5% от $C_{\text{орг}}$ на 5° с.ш. до 34% на экваторе и 18% на 12° ю.ш. Конкреции, залегающие на границе раздела вода–дно, являются сильно пористыми образованиями (26–61% по объему) с огромной площадью внутренней поверхности 120 м²/г [10]. Размер пор уменьшается от верхних слоев, образовавшихся в недавнее геологическое время, к древней центральной части конкреций. Через них в ЖМК проникают молекулярный кислород, металлы в растворенной форме, органическое вещество, создавая благоприятную среду для функционирования прокариот. По групповому составу *n*-алканов установлен смешанный автох-

тонно-аллохтонный генезис ОВ с различным сочетанием низко- и высокомолекулярных гомологов. Изменение относительного распределения, скорее всего, свидетельствует о более быстром разрушении лабильного ОВ гидробионтов, что приводит к возникновению максимума относительного содержания терригенной компоненты. Это может быть связано с избирательным накоплением более устойчивых высокомолекулярных *n*-алканов в пористой структуре ЖМК.

В настоящее время доказано значительное различие сообществ микроорганизмов в конкрециях и подстилающих осадках [10, 27, 29, 31]. Сравнительный анализ бактерий разных таксонов в трех удаленных друг от друга участках провинции Клариион-Клиппертон показал, что общими для двух сред являются только 13% от определенных таксонов [31]. С этим, вероятно, связано различное сочетание и колебания концентраций четных гомологов $n-C_{16}$, $n-C_{18}$, $n-C_{20}$.

Обнаруженные особенности состава и распределения *n*-алканов в конкрециях и вмещающих осадках, в частности для близко расположенных станций внутри АРЕІ, позволяют предположить существование локальной специфики диагенетических процессов и функционирования микробиальных сообществ в среде рудообразования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе анализа органо-геохимических параметров в железомарганцевых конкрециях и подстилающих осадках рудной провинции Клариион-Клиппертон идентифицированы источники поступления в них *n*-алканов, а также степень преобразования исходных компонентов ОВ.

Для всех изученных образцов характерен тип распределения *n*-алканов, свидетельствующий о смешанном генезисе ОВ. В конкрециях автохтонная составляющая ОВ подверглась влиянию бактериального ОВ и характеризуется более сложным распределением *n*-алканов по сравнению с вмещающими осадками. Для компонентов аллохтонного происхождения сохраняются высокие значения индексов нечетности, что может быть обусловлено замедлением протекания микробиологических процессов деструкции ОВ в рудной матрице конкреций по мере их роста. Выявленные колебания концентраций $n-C_{16}$, $n-C_{18}$, $n-C_{20}$ связаны с современной микробиальной активностью, зависящей от физико-химических условий среды рудообразования. Основная масса бактерий является уникальной для своей микросреды. Выказана точка зрения, что близость расположения станций отбора проб ЖМК или сходные условия среды рудообразования не обязательно являются факторами развития одинаковых сообществ бактерий и архей внутри конкреций [31].

Это может являться причиной обнаруженных особенностей состава ОВ на изученных полигонах.

Комплекс полученных данных позволяет сделать вывод о том, что при формировании состава ОВ рассмотренных железомарганцевых конкреций рудной провинции Кларион-Клиппертон значительную роль играют специфические сообщества микроорганизмов и ОВ, поступающее на дно пелагических областей, разной степени преобразованности.

Экспедиция проходила в рамках 7-ой рамочной программы Европейского Союза FP7/2007–2013, проект MIDAS (соглашение № 603418). Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-35-60107).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Александрова О.А., Скорнякова Н.С.* Данные по составу органического вещества железомарганцевых конкреций // *Геохимия*. 1994. № 1. С. 134–143.
2. *Батулин Г.Н.* Геохимия железомарганцевых конкреций океана. М.: Наука, 1986. 327 с.
3. *Беляева А.Н., Александрова О.А.* Вариации состава алканов и липидов железо-марганцевых конкреций, связанных с их генезисом // *Докл. РАН*. 1993. Т. 332. № 1. С. 66–69.
4. *Беляева А.Н.* Молекулярный состав органического вещества в океане // *Новые идеи в океанологии*. Физика. Химия. Биология. М.: Изд-во ИО РАН, 2004. С. 325–350.
5. *Волков И.И.* Железо-марганцевые конкреции // *Химия океана*. Т.2. Геохимия донных осадков. М.: Наука, 1979. С. 414–467.
6. *Романкевич Е.А., Ветров А.А., Пересыпкин В.И.* Органическое вещество Мирового океана // *Геология и геофизика*. 2009. Т. 50. № 4. С. 401–411.
7. *Савенко В.С.* Биогенная седиментация, диагенез и генезис пелагических железо-марганцевых конкреций // *Докл. СССР*. 1984. Т. 276. № 2. С. 431–434.
8. *Успенская Т.Ю., Скорнякова Н.С.* Текстуры и структуры океанских железомарганцевых конкреций и корок. М.: Наука, 1991. 240 с.
9. *Шульга Н.А.* Особенности распределения н-алканов в системе Fe-Mn конкреции-осадок-поровая вода (рудная провинция Кларион-Клиппертон) // *Литология и полезные ископаемые*. 2017. № 6. С. 11–17.
10. *Blöthe M., Węgorzewski A., Müller C. et al.* Manganese-cycling microbial communities inside deep-sea manganese nodules // *Envir. Sci. & technol.* 2015. V. 49. № 13. P. 7692–7700.
11. *Cronan D.S.* Handbook of marine mineral deposits. CRC press, 1999. V. 18. 407 p.
12. *Ehrlich H.L.* Bacteriology of manganese nodules. I. Bacterial action on manganese in nodule enrichments // *Apply Microbiology*. 1963. V. 11 (1). P. 15–19.
13. *Ehrlich H.L.* Ocean manganese nodules: Biogenesis and bioleaching possibilities // *Minerals and Metallurgical Processing*. 2000. V. 17. P. 121–128.
14. *Elias V.O., Simoneit B.R.T., Cardoso J.N.* Even n-alkane predominances on the Amazon shelf and a Northeast Pacific hydrothermal system // *Naturwissenschaften*. 1997. V. 84. P. 415–420.
15. *Glasby G., Stoffers P., Sioulas A.* Manganese nodule formation in the Pacific Ocean: a general theory // *Geo-Mar. Lett.* 1982. № 2 (1–2). P. 47–53.
16. *Hayes S.P.* Benthic current observations at DOMES sites A, B and C in the tropical North Pacific Ocean / Eds. Bischoff J.L., Piper D.Z. NY. Marine Geology and Oceanography of the Pacific Manganese Nodule Province. Marine Science. 1979. P. 83–112.
17. *Hein J.R., Koschinsky A.* Deep-Ocean Ferromanganese Crusts and Nodules // *Treatise on Geochemistry*, 2nd edition, S. Scott ed., 2014. V. 13. P. 273–289.
18. *Hein J.R., Mizell K., Koschinsky A., Conrad T.A.* Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: Comparison with land-based resources // *Ore Geology Reviews*. 2013. № 51. P. 1–14.
19. *Jones D.O.B.* RRS James Cook Cruise JC120 15 Apr–19 May 2015. Manzanillo to Manzanillo, Mexico. Managing Impacts of Deep-Sea resource exploitation (MIDAS): Clarion-Clipperton Zone North Eastern Area of Particular Environmental Interest. Southampton, National Oceanography Centre. 2015. 117 p. (National Oceanography Centre Cruise Report 32).
20. *Mewes K., Mogollón J. M., Picard A. et al.* Impact of depositional and biogeochemical processes on small scale variations in nodule abundance in the Clarion-Clipperton fracture zone // *Deep-Sea Res. I*. 2014. № 91. P. 125–141.
21. *Moldowan J., Peters K., Walters C.C.* The biomarker guide. Sec. ed. Cambridge Univ. press, 2005. – 1155 p.
22. *Morgan C.L.* Resource estimates of the Clarion-Clipperton manganese nodule deposits / Ed. Cronan D.S. Handbook of Marine Mineral Deposits. CRC Press, Boca Raton. 2000. P. 145–170.
23. *Nishimura M., Baker E.W.* Possible origin of n-alkanes with a remarkable even-to-odd predominance in recent marine sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1986. № 50. P. 299–305.
24. *Romankevich E.A.* Geochemistry of organic matter in the ocean. Berlin: Springer-Verlag, 1984. 334 p.
25. *Skornyakova N.S., Murdmaa I.O.* Local variations in distribution and composition of ferromanganese nodules in the Clarion-Clipperton Nodule Province // *Marine Geology*. 1992. V.103. P. 381–405.
26. *Sunda W.G., Kieber D.J.* Oxidation of humic substances by manganese oxides yields low molecular-weight organic substrates // *Nature*. 1994. № 367. P. 62–64.
27. *Tully B.J., Heidelberg J.F.* Microbial communities associated with ferromanganese nodules and the surrounding sediments // *Frontiers in Microbiology*. 2013. V. 4. P. 1–10.
28. *Wakeham S.G.* Steroid geochemistry in the oxygen minimum zone of the eastern tropical north Pacific Ocean // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1987. 51(11). P. 3051–3069.

29. Wang X., Schlosmacher U., Wiens M. et al. Biogenic origin of polymetallic nodules from the Clarion-Clipperton Zone in the Eastern Pacific Ocean: Electron microscopic and EDX evidence // *Mar. Biotechnol.* 2009. № 11. P. 99–108.
30. Wegorzewski A.V., Kuhn T. The influence of suboxic diagenesis on the formation of manganese nodules in the Clarion Clipperton nodule belt of the Pacific Ocean // *Marine Geology*. 2014. № 357. P. 123–138.
31. Wu Y.-H., Liao L., Wang Ch.-Sh., Ma W.-L. et al. A comparison of microbial communities in deep-sea polymetallic nodules and the surrounding sediments in the Pacific Ocean // *Deep-Sea Res. I.* 2013. № 79. P. 40–49.
32. <https://www.isa.org.jm/contractors/exploration-area>.

Characteristics of Alkanes in Ferromanganese Nodules of the Clarion-Clipperton Fracture Zone

N. A. Shulga

Paper presented results of a comparative investigation of the composition and distribution of OM (TOC, n-alkanes, Pr, Ph) in ferromanganese nodules and underlying sediments from the 5 polygons within Clarion-Clipperton Fracture Zone, Pacific Ocean. Samples were collected during the 120th cruise of RSS “*James Cook*” in October 2015. Investigated nodules presented contrasting size, shape and morphology. The content of organic carbon in the nodules is significantly lower than in the surrounding sediments and averages 0.15%, with minor fluctuations in value. It was shown a significant influence of modern bacterial activity in the molecular distribution of n-alkanes in the nodules. Hydrobiont components of OM had undergone bacterial influence with preservation of terrestrial n-alkanes in the ore-forming environment.