

УДК 550.4

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ГЛИНИСТОЙ ПУЛЬПЫ ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ КЕРЧЕНСКО-ТАМАНСКОЙ ОБЛАСТИ ПО ДАННЫМ ПИРОЛИТИЧЕСКИХ И ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

© 2025 г. В. Ю. Лаврушин^{а,*}, А. С. Айдаркожина^а

^аГеологический институт РАН (ГИН РАН), Пыжевский пер., 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия

*e-mail: v_lavrushin@ginras.ru

Поступила в редакцию 29.11.2023 г.

После доработки 21.08.2024 г.

Принята к публикации 22.08.2024 г.

В образцах глинистой пульпы, отобранных из 23 грязевых вулканов Керченско-Таманской области (Крымско-Кавказский регион), определены пиролитические характеристики рассеянного органического вещества. Оно относится к III типу керогена, и его уровень изменения соответствует самым ранним стадиям нафтогенеза. Также показано, что органическое вещество, выносимое вулканами, по своим пиролитическим характеристикам является практически полным аналогом рассеянного ОВ, присутствующего в глинах отложений майкопской серии. Вместе с тем, в сравнении с последними, в грязевулканической пульпе отмечено более высокое содержание битумоидов.

Впервые для грязевулканических систем Керченско-Таманской области выявлена связь параметра $T_{\max}$ керогена с некоторыми температурно-зависимыми характеристиками водной ($t(\text{Mg-Li})$ и $\delta^{18}\text{O}$ в H_2O) и газообразной ($\delta^{13}\text{C}$ в CH_4) фаз грязевулканических выбросов. Эти зависимости отражают общую направленность изменения состава флюидных систем с ростом пластовых температур и указывают на формирование твердой, жидкой и газообразной фаз грязевулканических выбросов в едином глубинном грязевулканическом резервуаре. При этом существенного загрязнения глинистой пульпы органическим веществом, заимствованным со стенок грязевулканического канала из вышележащих отложений, выявлено не было.

Ключевые слова: грязевые вулканы, Крымско-Кавказский регион, пиролитические исследования органического вещества, температура пластовых вод

DOI: 10.31857/S0024497X25010045, **EDN:** CIOFGE

Грязевые вулканы представляют собой естественные очаги разгрузки газов и воды, потоки которых выносят на поверхность значительные объемы полужидкой глинистой массы, иногда содержащей обломки горных пород. Высохшие на поверхности земли такие потоки глины называют *грязебрекчиями*, а жидкую или полужидкую глинистую суспензию, выделяющуюся из сальз, — *глинистой или грязевулканической пульпой*. Именно твердые продукты извержений являются основным геологическим результатом деятельности грязевых вулканов, проявления которой можно наблюдать как в современном рельефе грязевулканических областей, так и в их геологическом разрезе.

Объемы твердых выбросов и размеры грязевулканических построек могут сильно различаться

в зависимости от возраста и активности вулкана, а также объема глубинного резервуара. В свежем виде вулканическая грязь имеет различную плотность (по нашим определениям она может варьировать от 1 до 1.3–1.4 г/см³), и поэтому ее консистенция может меняться от жидкой до вязко-пластичной. Грязевые вулканы в спокойные периоды своей деятельности в основном изливают пульпу жидкой и полужидкой консистенции. Во время сильных извержений вязкость (а соответственно и плотность) пульпы существенно возрастает. Последнее, наряду с высокой скоростью ее движения к поверхности земли, обеспечивает транспортировку грубообломочного материала, мобилизуемого со стенок грязевулканического канала. В этом случае размер выносимых обломков пород в поперечнике может варьировать от нескольких до первых десятков сантиметров.

Генезис грязевулканической пульпы до сих пор остается дискуссионным [Холодов, 1983, 2002, 2012; Иванов, Гулиев, 1988; Korf, 2002; Mazzini, 2009 и др.]. Не совсем понятны механизмы образования разжиженного глинистого материала на глубине. В частности, не ясно, происходит ли дезинтеграция глинистых пород непосредственно в глубинном грязевулканическом резервуаре, и при подъеме к поверхности земли они лишь в небольшой степени загрязняются обломочным материалом из вышележащих отложений. Или глинистые выбросы вулканов представляют собой полностью “мусорное” образование — меланж, содержащий в себе случайную смесь минеральных частиц из пород с разных уровней геологического разреза, перекрывающего грязевулканический резервуар.

В первом случае одним из механизмов образования пульпы на глубине может быть, например, процесс разуплотнения глинистых толщ в результате перекристаллизации смектита в иллит. Он происходит на фоне активных процессов нефтегенеза при температурах от 40–50 до 200°C с наибольшей интенсивностью при ~120°C [Colten-Bradley, 1987; Дриц, Коссовская, 1990]. В Предкавказье иллитизация смектита проходит в интервале глубин 2–4 км [Холодов, 1983]. Дезинтеграция глин, вероятно, может быть также следствием процессов нефтегенеза, обеспечивающих в глинистых нефтематеринских толщах формирование зон аномально-высоких пластовых давлений.

Во втором случае дезинтеграция глинистых пород, слагающих верхние части осадочного чехла, теоретически может происходить в результате динамического воздействия потоков газа, воды и твердых обломков пород на стенки грязевулканического канала [Иванов, Гулиев, 1988].

При отсутствии ясности о происхождении глинистой пульпы не понятно, какую информацию может дать ее изучение. Если она представляет собой полностью “мусорное” образование — случайную смесь пород, поступающих с разных уровней разреза (второй случай), — то ее исследование вообще не имеет какого-либо научного смысла. Если же она поступает из глубины — непосредственно из грязевулканического резервуара, — то ее изучение может дать информацию о геохимических и минералогических особенностях пород, слагающих “корни” вулканов. Несмотря на это, в публикациях встречается довольно много исследований, посвященных изучению минерального и химического состава как самой пульпы, так и отдельных групп аутигенных

минералов (карбонатов и сульфидов) в ее составе [Шнюков и др., 1971; Лаврушин и др., 2003; Маслов, Шевченко, 2020 и др.].

В данной работе мы попытались определить температурные условия формирования глинистой пульпы, извергаемой вулканами Керченско-Таманской грязевулканической области. В качестве температурного индикатора использовалось значение $T_{\max}$ — температуры максимального выхода углеводородов при термодеструкции (крекинге) керогена, присутствующего в грязевулканической пульпе. Это один из параметров, получаемый при исследовании пород, содержащих органическое вещество (ОВ), методом Rock Eval пиролиза [Espitalie et al., 1977, 1993]. Надо также отметить, что для многих грязевых вулканов Керченско-Таманской области пиролитические характеристики органического вещества в грязевулканических глинах до сих пор не были получены.

Учитывая дискуссионность механизмов формирования глинистой пульпы, мы предполагали, что содержащееся в ней ОВ может быть связано с глинами, поступающими непосредственно из глубинного грязевулканического резервуара, а также являться в заимствованном, вместе с обломками вмещающих его пород, с различных уровней разреза.

Мы считаем, что информацию о происхождении глинистой пульпы может дать сопоставление значений $T_{\max}$, полученных для образцов пульпы из разных вулканов, с другими температурно-зависимыми геохимическими характеристиками жидкой и газообразной составляющих грязевулканических выбросов. Как показали исследования флюидных систем Керченско-Таманской области [Kikvadze et al., 2020; Лаврушин и др., 2021, 2022 и др.], концентрации некоторых элементов (Cl, HCO₃, B, Li и др.) в солевом составе грязевулканических вод, а также определенные в них значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}(\text{TDIC})$ в воде и значения $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ в газовой фазе зависят от пластовых температур, рассчитанных с помощью геохимических геотермометров.

Совершенно очевидно, что если глинистая пульпа является смешанным образованием, полученным в результате захвата минерального материала со стенок грязевулканического канала, то никакой корреляции значений $T_{\max}$ с другими температурно-зависимыми характеристиками грязевулканического флюида не может быть получено. И, напротив, существование подобной корреляционной связи может указывать на поступление органического вещества, присутствующего

в глинистой массе, а также воды и/или газов из единого резервуара (с одного уровня разреза). В последнем случае эта корреляция будет указывать на глубинный генезис пульпы.

ОСОБЕННОСТИ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ КЕРЧЕНСКО-ТАМАНСКОЙ ОБЛАСТИ

Керченско-Таманская грязевулканическая область локализована в пределах одноименных полуостровов, омываемых водами Азовского и Черного морей. Здесь насчитывается более 40 действующих грязевых вулканов [Шнюков и др., 1986]. По количеству вулканов эта провинция занимает второе место после Азербайджанской в Кавказском регионе и является одной из крупнейших из континентальных провинций в мире [Алиев и др., 2015]. Грязевулканические проявления здесь приурочены к южному борту Западно-Кубанского прогиба, примыкающему к горным сооружениям Большого Кавказа и Крыма. В центральной части области также выделяют так называемый Керченский периклинальный прогиб, который почти совпадает с одноименным проливом, соединяющим Азовское и Черное моря.

Мощность осадочного чехла Западно-Кубанского прогиба достигает 8–12 км [Шнюков и др., 1986]. Его нижний этаж сложен карбонатными и терригенными породами юрско-мелового возраста, а верхний — преимущественно глинистыми отложениями майкопской серии (олигоцен—низы среднего миоцена). Мощность последних в этой части Западно-Кубанского прогиба варьирует от 1–2 до 5–6 км. В строении верхнего этажа в пределах Таманского полуострова и северной части Керченского полуострова также принимают участие карбонатные и терригенные отложения миоцен-четвертичного возраста, суммарная мощность которых местами может достигать 1 км. В южной части Керченского полуострова эти отложения отсутствуют, и на поверхности обнажаются глинистые толщи среднего отдела майкопской серии.

В исследуемом районе выходы пород мелового возраста на поверхность известны только в предгорьях Большого Кавказа, а также на Керченском полуострове — на побережье Черного моря [Шнюков и др., 1986].

Оценки температур формирования грязевулканических вод, выполненные по Mg-Li-геотермометру, варьируют от 40 до ~135°C, что при геотермических условиях данного района соответствует диапазону глубин примерно 1–4 км [Лаврушин,

2012; Ершов, Левин, 2016; Kikvadze et al., 2020; Лаврушин и др., 2021]. Это совпадает с интервалами глубин залегания пород майкопской серии, известными по данным бурения и геофизических исследований [Туголесов и др., 1985; Шнюков и др., 1986]. Это также в большинстве случаев подтверждается исследованиями микрофауны в грязебрекчиях [Шардаров, 1962], а также минералого-геохимическими и изотопно-геохимическими данными, полученными в последние годы при участии авторов [Лаврушин и др., 2021, 2022; Sokol et al., 2018, 2019]. Поэтому именно с отложениями майкопской серии мы и связываем происхождение грязевулканических флюидов.

Вместе с тем, в грязебрекчиях Таманского полуострова, примыкающих к горному сооружению Большого Кавказа, иногда обнаруживается также фауна и обломки пород мелового возраста (вулканы Семигорский, Шуго) [Копаевич и др., 2022; Бугрова и др., 2023]. Эти результаты исследований перекликаются с определениями значений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в грязевулканических водах, которые показали низкие значения стронциевого отношения в воде из Семигорского вулкана [Буякайте и др., 2014; Айдаркожина и др., 2021], указывающие на взаимодействие вод с карбонатами мелового возраста.

Впрочем, на основании этих данных сделать однозначный вывод о том, что “корни” грязевых вулканов располагаются в отложениях, залегающих ниже майкопской серии, тоже нельзя. Фрагменты меловой микрофауны имеют плохую сохранность, несут следы переотложения, а сами обломки меловых карбонатных пород также могут быть заимствованы из четвертичных отложений, содержащих продукты их размыва, или из палеогеновых олистостромовых горизонтов, включающих обломки меловых пород. Кроме того, в предгорных районах Большого Кавказа выделяют системы тектонических надвигов [Попков, 2001, 2006], по которым породы мелового возраста местами могут быть надвинуты на комплексы майкопской серии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В 2019 и 2020 гг. было проведено опробование 23 действующих вулканов Керченско-Таманской грязевулканической области (рис. 1). Отбор проб проводился предпочтительно из сальз, активно выделяющих газы и глинистую пульпу (рис. 2). Это было связано с тем, что после высыхания на поверхности земли глинистые массы попадали в кислородную среду и содержащееся в них



Рис. 1. Схема опробованных объектов.

1 — естественные обнажения майкопской серии; 2 — опробованные грязевые вулканы; 3 — скважина-спутник Кубанской сверхглубокой скважины (скв. С-1).

ОВ могло подвергаться гипергенным процессам окисления и биодеструкции.

Образцы свежей пульпы (глинистой эмульсии) имели серую, редко зеленовато-серую окраску и характеризовались полужидкой консистенцией. Ее плотность варьировала от ~ 1 до ~ 1.4 г/см³. Среди глинистых минералов в ней в различных соотношениях присутствовали иллит, смектит и смешаннослойные образования иллит-смектит. Хлорит и каолинит, как правило, фиксировались в виде подчиненной примеси [Лаврушин, 2012; Sokol et al., 2018]. Для сравнения, из трех обнажений, располагающихся в береговых обрывах Таманского (обнажения на плато Ильич и у мыса Ахиллеон) и Керченского (мыс. Тархан) полуостровов, отбирались образцы глинистых пород майкопской серии (рис. 3). Они характеризовали породы верхней части майкопской серии, отнесенные к раннему миоцену (N_1^1 мк₃) [Балакина, Самулева, 1973]. Эти отложения представлены темно-коричневыми плотными глинами с прослоями сидеритовых конкреций (см. рис. 1, 3).

Также была проанализирована серия из 32 образцов глинистых пород, отобранных из скважины С-1 — скважины-спутника Кубанской сверхглубокой скважины (СГ-12000). Интервал опробования керна находился в диапазоне от 3001 до 3120 м и охватывал нижнюю часть нерасчлененной толщи чокрак-караганского возраста

(средняя часть среднего миоцена, по неопубликованным данным А.С. Столярова и Н.И. Запорожца), перекрывающей отложения майкопской серии. Образцы из этого интервала представлены темно-серыми плотными глинами. Опробованный интервал скважины-спутника характеризовался температурами примерно 100–110°C.

Пиролитические исследования грязевулканических глин и образцов из естественных обнажений проводились на приборе HAWK Wildcat Technologies, а образцов керна Кубанской сверхглубокой скважины — на приборе Rock-Eval-6. Методика проведения Rock-Eval пиролиза и фиксации основных параметров подробно рассмотрена во многих работах [Espitalie, Bordenave, 1993; Лопатин, Емец, 1987; Гончаров, Харин, 1982; Behar et al., 2001; Дахнова, 2007 и др.].

Как видно из табл. 1, образцы из ряда грязевых вулканов отличаются малым количеством смолисто-асфальтеновых соединений и низким генерационным потенциалом керогена (пик $S_2 < 1$ мг УВ/г породы). При таких низких значениях S_2 увеличивалась погрешность определения первичных параметров пиролиза, что теоретически могло повлиять на значения расчётных параметров HI и OI, которые используются, в частности, для определения природы органического вещества и его термической зрелости. Однако в большинстве случаев экстремум пика S_2

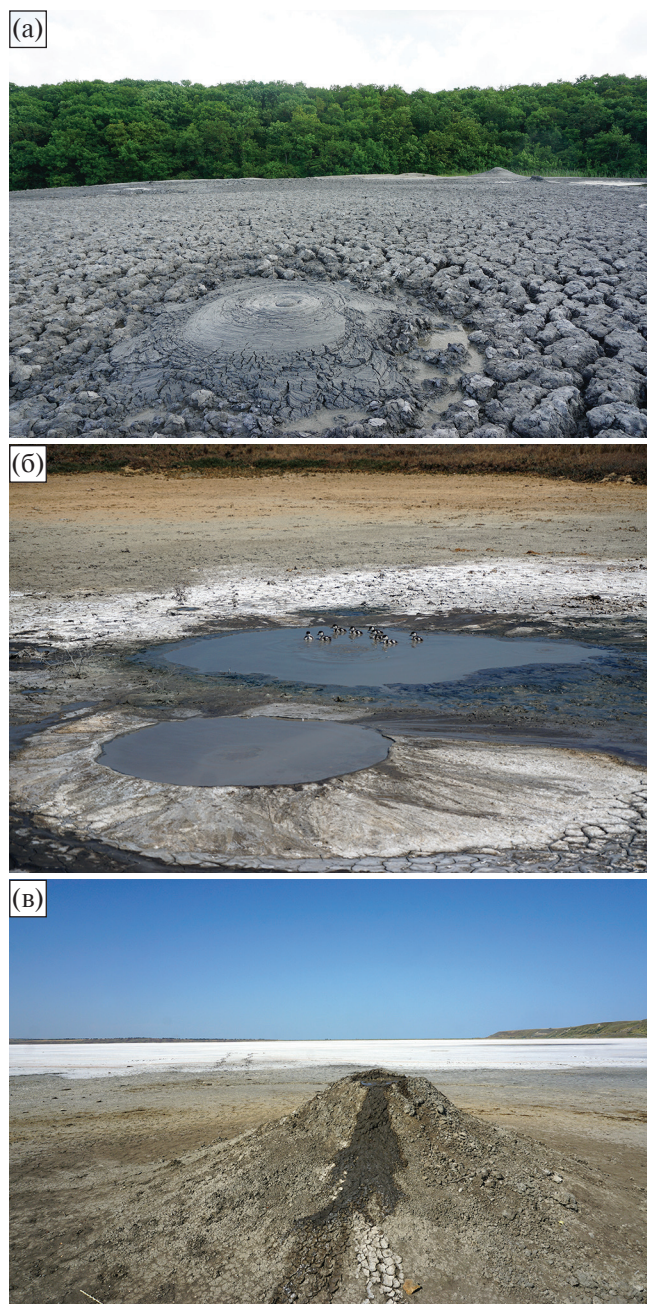


Рис. 2. Грязевые вулканы: Шуго, центральная сальза (Таманский полуостров) (а), Ольденбургского (б) и Тобечик (в) (Керченский полуостров) (фотографии авторов).

был очень хорошо выражен на пирограммах, что позволяло точно определить значение $T_{\max}$ даже при таких низких концентрациях ОВ. Повторные определения значений $T_{\max}$ в пробах, отобранных в 2015, 2019 и 2020 гг. на некоторых вулканах: Ахтанизовский, Андрусова, Тобечик, Еникальский, Бурашский, выполненные на разных приборах (НАWK и Rock-Eval-6), показали, что при

значительных вариациях параметров S2, ТОС, Н1 и О1, значения $T_{\max}$, как правило, различались всего в пределах 2°C (см. табл. 1). Исключением является только проба 19–15 из вулкана Тобечик (отбор 2015 г.), которая могла содержать примесь свободных УВ (в нескольких десятках метров от места отбора пробы пульпы есть высачивания нефти), что привело к сильному занижению одного из значений $T_{\max}$.

Помимо глинистой пульпы, на вулканах из тех же сальз проводился отбор проб воды и газов. Результаты геохимических исследований этих проб (определения $\delta^{18}\text{O}$ в H_2O , $\delta^{13}\text{C}$ в CH_4 и CO_2 и др.), координаты отбора пульпы, воды и газа, а также оценки пластовых температур формирования солевого состава грязевулканических вод, выполненные по Mg-Li-геотермометру, опубликованы в работах [Лаврушин и др., 2021, 2022]. Эти данные использовались для сопоставления с параметрами, полученными по результатам пиролитических исследований глинистой пульпы.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Результаты исследования грязевулканической пульпы

Проведенные пиролитические исследования показали, что значения $T_{\max}$ в исследуемых образцах изменяются в диапазоне от 425 до 441°C (см. табл. 1). На уровне средних значений вулканы Таманского и Керченского полуостровов практически не различаются, $T_{\max \text{ ср}}$ — 431 и 433°C соответственно. При этом более высокие значения $T_{\max}$ ($>435^{\circ}\text{C}$) характерны для самых крупных и/или наиболее активных вулканов Керченско-Таманской области (Шуго, Гладковский, Ольденбургского, Андрусова, Вернадского, Большой Тарханский).

Грязевулканическая пульпа большинства вулканов Таманского полуострова характеризуется значениями ТОС (общее содержание органического углерода) от ~ 1 до 2% (см. табл. 1). Только в глинистом материале из Бугазского вулкана значение ТОС достигало почти 3% .

Для вулканов Керченского полуострова, в целом характерны более низкие концентрации ТОС — от 0.5 до 1.3% . Исключением здесь является образец из вулкана Тобечик, где концентрация ТОС достигает 1.7 – 2.0% . В целом, на уровне средних значений ТОС, вулканы Таманского и Керченского полуостровов немного различаются — 1.4 и 0.9% соответственно.

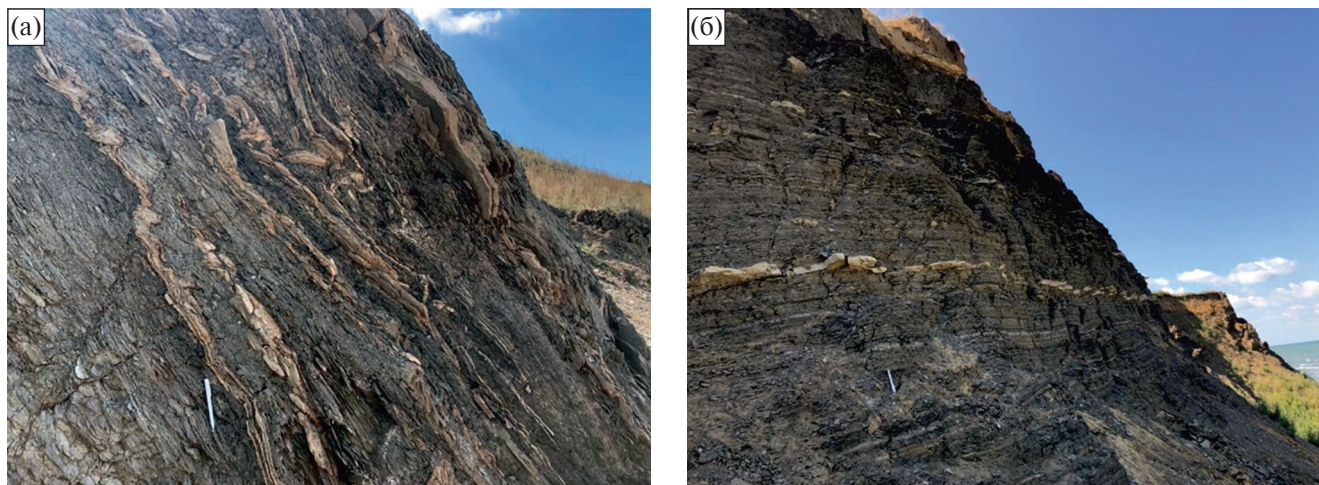


Рис. 3. Выходы пород верхней части майкопской серии в береговых обнажениях Азовского моря (Таманский полуостров).

а — мыс Ахиллеон, б — плато Ильич (фотографии М.Р. Латыповой).

При анализе таблицы также создается впечатление, что для образцов глины из самых активных вулканов Керченско-Таманской области (Шуго, Гладковский, Ольденбургского, Андрусова, Вернадского, Большой Тарханский) типичны низкие концентрации ТОС ($\leq 1\%$). Для вулканов, в которых образцы глины характеризуются относительно низкими значениями $T_{\max}$ ($< 435^\circ\text{C}$) характерны более высокие концентрации ТОС ($> 1\%$).

Впрочем, эту закономерность нарушают пробы из трех вулканов с самыми низкими значениями $T_{\max}$ ($< 430^\circ\text{C}$) (Гнилая, Борух-Оба, Бурашский). Здесь отмечены такие же низкие концентрации ТОС (от 0.6 до $\sim 1\%$), как и в более активных вулканах. Предположительно, на уменьшение содержания ТОС в пульпе отдельных вулканов могло повлиять разбавление ОВ пелитовым материалом — им покрыта поверхность вулкана Гнилая. На других вулканах (Борух-Оба и Бурашский) подобные низкие значения ТОС, скорее всего, обусловлены окислением органического вещества на поверхности земли, которое происходило на фоне очень слабого выноса глинистого материала из сальз. В последнем случае образцы глины, отобранные со стенок сальз, могли содержать примесь выветрелого глинистого материала, длительное время находящегося на поверхности земли и контактирующего с атмосферным воздухом.

В целом, представляется, что глубинные резервуары более активных вулканов (с наиболее высокими значениями $T_{\max}$ в образцах вынесенных

глин) локализованы в отложениях с низкими значениями ТОС.

Параметр S2 большинства образцов пульпы характеризуется низкими значениями (< 1.5 мг УВ/г породы). Значения более 2 мг УВ/г породы получены только для образцов из вулканов Ахтанизовский, Бугазский, Тобечик. Самым высоким значением S2 характеризуется проба, отобранная из центральной части Бугазского вулкана (7.3 мг УВ/г породы). Даже если исключить это значение из расчетов, для вулканов Таманского полуострова, величина $S2_{\text{ср}}$ все равно окажется почти в два раза выше, чем для вулканов Керчи — 0.99 и 0.48 мг УВ/г породы соответственно.

Значение водородного индекса (HI) образцов варьирует от ~ 30 до 272 мг УВ/г ТОС. Наиболее высокие значения этого параметра наблюдаются в пробах из вулканов Ахтанизовский, Бугазский и Бурашский. При сопоставлении средних значений HI, вулканы Тамани и Керчи принципиально не различаются, $HI_{\text{ср}}$ в них составляют 75 и 50 мг УВ/г ТОС соответственно.

Значения кислородного индекса (OI) изменяются в пределах от 29 до 436 мг CO_2 /г ТОС. Самые высокие OI (> 200 мг CO_2 /г ТОС) отмечены для вулканов Сопка, Ольденбургского, Вернадского (Центральное озеро), Андрусова, Еникальского, Большого Тарханского, Борух-Оба и Бурашского. Из табл. 1 видно, что для вулканов Тамани в целом характерны более низкие значения OI, чем для вулканов Керченского полуострова. Средние значения OI для них составляют 93 и 248 мг CO_2 /г ТОС соответственно.

Таблица 1. Пиролитические параметры ОВ глинистой пульпы из грязевых вулканов Керченско-Таманской области

№ обр.	Название вулкана	Пиролитические параметры*							
		S1	S2	T _{max}	S3	TOC	PI	HI	OI
Таманский полуостров									
12–19 ¹	Ахтанизовский	0.20	2.57	432	1.27	1.31	0.07	196	97
13–19	Ахтанизовский	1.10	4.86	430	1.24	1.79	0.19	272	69
5–20	Ахтанизовский	0.14	1.77	432	1.04	1.51	0.09	116	68
2–20	Гнилая, южная группа сальз	0.05	0.24	426	0.74	0.60	0.20	39	122
3–20	Сопка	0.14	1.53	429	2.89	1.40	0.09	109	206
4–20	Чушка	0.29	1.98	425	1.10	1.69	0.14	117	64
6–20	Западные Цимбалы	0.09	1.25	431	1.13	1.78	0.08	70	63
7–20	Бугазский, сальза на периферии вулкана	0.35	1.22	428	0.98	1.16	0.23	105	84
7–1–20	Бугазский, центр. сальза	1.48	7.31	428	2.90	2.98	0.17	244	97
9–20	Карабетовая гора	0.06	0.70	437	0.59	1.19	0.09	58	49
10–20	Шапсугский	0.13	1.44	434	2.76	2.02	0.09	71	136
11–20	Семигорский	0.10	0.50	432	0.78	1.11	0.22	45	70
13–20	Гладковский	0.03	0.27	439	0.29	0.99	0.16	27	29
14–20	Шуго	0.04	0.33	435	0.49	1.07	0.14	30	45
15–20	Восток (Школьный)	0.06	0.84	424	1.61	1.52	0.08	55	106
18–20	Шапурский	0.08	0.86	431	2.02	1.20	0.10	71	167
13–19	Азовское Пекло (Кучугурский)	0.10	1.89	429	1.28	1.38	0.05	137	93
Керченский полуостров									
19–20	Ольденбургского	0.04	0.29	440	1.79	0.61	0.17	47	290
21–20	Сопка Вернадского (Центральное озеро)	0.06	0.44	439	1.96	0.90	0.17	48	217
22–20	Сопка Андрусова (боковая сальза)	0.11	0.18	437	1.42	0.65	0.47	27	218
4–15	Сопка Андрусова (боковая сальза)	0.06	0.73	434	2.83	0.84	0.07	87	337
19–15	Тобечик (Чонгеленский)	0.51	2.34	420	1.74	1.65	0.18	142	105
23–20	Тобечик (Чонгеленский)	0.24	1.49	430	1.46	1.98	0.14	75	73
9–15	Еникальский	0.33	1.50	430	2.32	1.29	0.18	116	180
26–1–20	Еникальский (кратерное поле)	0.13	0.29	428	2.12	0.72	0.41	39	293
27–20	Сопка Тищенко	0.07	0.52	432	1.47	1.09	0.15	47	135
28–1–20	Большой Тарханский, сальза на солончаке	0.04	0.29	441	1.76	0.52	0.12	56	341
32–20	Борух-Оба	0.07	0.24	430	2.24	0.51	0.28	46	436
16–15	Бурашский	0.62	1.90	428	1.31	1.01	0.24	188	130
34–20	Бурашский	0.09	0.61	426	2.13	0.94	0.14	64	225

Примечание. * – пиролитические параметры для таблиц 1, 2: S1 – углеводородные соединения, выделяющиеся при нагреве до 300°C в потоке гелия, мг УВ/г породы; S2 – углеводородные соединения, выделяющиеся при нагреве в интервале 300–650°C в потоке гелия, мг УВ/г породы; S3 – количество образованного в течение пироллиза углекислого газа CO₂, в мг CO₂/г породы; ТОС (Total Organic Carbon) – общее содержание органического углерода в породе, мас. %; PI – индекс продуктивности, S1/(S1 + S2); $T_{\max}$ – температура максимального выхода УВ при пироллизе керогена, °C; HI – водородный индекс S2/ТОС×100, мг УВ/г ТОС; OI – кислородный индекс S3/ТОС×100, мг CO₂/г ТОС).

¹ – во всех номерах проб последние две цифры обозначают год опробования.

*Результаты исследования образцов
глин из майкопской серии*

Образцы верхнемайкопских глин ($N_1^{mk_3}$) из береговых разрезов Азовского моря, характеризуются значениями ТОС от 1.3 до 2.2 мас. % (табл. 2). Самое высокое значение S2 (3.08 УВ/г породы) отмечено в одном из образцов, отобранных на мысе Ахиллеон. Среди проб из 4-метрового обнажения на мысе Тархан также присутствуют образцы с повышенными S2 (до 2.4 мг УВ/г породы) и ТОС (до 2 мас. %) которые характерны для пород средней части разреза. Значение НІ в изученных пробах варьирует от 86 до 183 мг УВ/г ТОС, а значения ОІ – от 49 до 108 мг CO_2 /г ТОС.

В керне скважины С-1, характеризующей отложения чокрак-караганского возраста, визуально неотличимые от нижележащих глин майкопской серии, значения параметра ТОС изменяются от 0.1 до 2.1%, составляя в среднем 0.8 мас. %

(табл. 3). Значения НІ в изученных пробах варьируют от 14 до 181 мг УВ/г ТОС, а ОІ – от 12 до 175 мг CO_2 /г ТОС. Для нижнего интервала разреза характерно закономерное уменьшение ТОС до минимальных значений. Известно [Баженова и др., 2000], что для отложений регрессивных стадий майкопского бассейна Предкавказья характерно пониженные значения ТОС. Поэтому можно предположить, что наблюдаемое уменьшение содержания органического углерода в породах маркирует тарханское регрессивное событие Паратетиса. Также отмечается уменьшение с глубиной и значений водородного индекса НІ в породах этой части. Значения T_{max} , напротив, с глубиной закономерно возрастают от ~425 до 440°C (рис. 4).

Таким образом, по большинству пиролитических характеристик ОВ отложения майкопской серии очень похожи на ОВ глинистой пульпы.

Таблица 2. Пиролитические параметры глинистых пород майкопской серии из береговых обнажений Керченского и Таманского полуостровов

№ обр.	Местонахождение разреза	S1	S2	T_{max}	S3	ТОС	PI	НІ	ОІ
1–19	Плато Ильич (обр. 1)	0.06	1.23	428	1	1.41	0.05	87	71
2–19	Плато Ильич (обр. 2)	0.06	1.46	429	0.93	1.37	0.04	107	68
3–19	Плато Ильич (обр. 3)	0.06	1.21	430	1.41	1.3	0.05	93	108
4–19	Мыс Ахиллеон	0.32	3.08	414	1.33	1.68	0.09	183	79
5–19	Мыс Ахиллеон	0.33	2.59	410	1.49	1.69	0.11	153	88
МК-15–01–1	Мыс Тархан, подошва разреза (отбор снизу вверх через 30 см)	0.02	1.16	433	0.57	1.33	0.02	87	43
МК-15–01–2	Мыс Тархан	0.01	1.06	428	0.57	1.29	0.01	82	44
МК-15–01–3	Мыс Тархан	0.01	1.15	434	0.83	1.53	0.01	75	54
МК-15–01–4	Мыс Тархан	0.01	0.92	427	1.05	1.55	0.01	59	68
МК-15–01–5	Мыс Тархан	0.02	1.60	429	0.96	1.88	0.01	85	51
МК-15–01–6	Мыс Тархан	0.02	1.17	425	1.11	1.81	0.02	65	61
МК-15–01–7	Мыс Тархан	0.02	2.21	433	0.99	1.93	0.01	115	51
МК-15–01–8	Мыс Тархан	0.10	2.38	431	0.99	2.01	0.04	118	49
МК-15–01–9	Мыс Тархан	0.18	2.35	431	1.05	2.16	0.07	109	49
МК-15–01–10	Мыс Тархан	0.03	2.13	432	0.96	1.89	0.01	113	51
МК-15–01–11	Мыс Тархан	0.03	1.86	433	1.22	1.84	0.02	101	66
МК-15–01–12	Мыс Тархан	0.02	1.39	431	0.99	1.61	0.02	86	61
МК-15–01–13	Мыс Тархан	0.01	0.78	422	1.04	1.49	0.02	52	70
МК-15–01–14	Мыс Тархан	0.01	0.32	426	1.07	0.91	0.02	35	118
МК-15–01–16	Мыс Тархан, верх разреза	0.00	0.56	448	4.14	1.00	0.00	56	414

Таблица 3. Пиролитические параметры чокрак-караганских отложений из керна скважины С-1 – скважины-спутника Кубанской сверхглубокой скважины (СГ-12000)

№ обр.	Глубина отбора, м	S1	S2	$T_{\max}$	S3	ТОС	PI	HI	OI
2	3001.1	0.03	0.38	428	0.36	0.93	0.07	41	39
4	3003.1	0.05	1.04	441	0.14	0.82	0.04	127	17
8	3009.25	0.03	0.41	431	0.39	0.77	0.06	53	51
10	3012.1	0.06	0.5	429	1.53	0.95	0.1	53	161
12	3017	0.36	3.48	423	0.65	2.1	0.09	166	31
20	3027.2	0.02	0.24	429	0.7	0.74	0.08	32	95
22	3029.2	0.12	1.67	437	0.3	1.06	0.07	158	28
24	3031.2	0.02	0.19	426	0.24	0.56	0.08	34	43
26	3033	0.09	1.27	436	0.32	1.25	0.07	102	26
28	3035.2	0.02	0.53	425	0.52	1.13	0.03	47	46
32	3039.1	0.03	0.27	432	0.45	0.85	0.09	32	53
34	3042	0.08	1.52	437	0.27	1.2	0.05	127	22
38	3045	0.02	0.23	432	0.34	0.71	0.06	32	48
42	3049	0.07	1.31	440	0.21	0.91	0.05	144	23
48	3055	0.02	0.2	431	0.39	0.67	0.1	30	58
50	3057	0.02	0.21	431	0.32	0.7	0.1	30	46
52	3059	0.03	0.35	431	0.3	0.88	0.09	40	34
56	3075	0.11	0.91	437	0.56	0.89	0.1	102	63
58	3078	0.02	0.29	431	0.55	0.86	0.06	34	64
60	3077	0.05	0.84	438	0.17	0.93	0.05	90	18
62	3080.1	0.01	0.18	434	0.31	0.7	0.07	26	44
64	3082	0.15	1.77	436	0.26	0.98	0.08	181	27
68	3086	0.06	0.93	439	0.29	1.01	0.06	92	29
76	3097	0.12	0.6	437	0.17	0.58	0.17	103	29
78	3099	0.06	0.54	440	0.37	0.63	0.1	86	59
80	3101	0.03	0.44	434	0.41	0.59	0.07	75	69
82	3103	0.09	0.98	441	0.21	0.8	0.08	122	26
84	3104.85	0.01	0.01	438	0.05	0.03	0.51	33	167
88	3108	0.04	0.18	434	0.95	0.61	0.17	30	156
90	3110.2	0.04	0.09	435	0.56	0.32	0.31	28	175
98	3118	0.09	0.1	427	0.02	0.16	0.48	62	12
100	3120.2	0.01	0.01	443	0.07	0.07	0.71	14	100

При этом последняя характеризуется такими же диапазонами значений $T_{\max}$, как и образцы керна Кубанской скважины С-1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Пиролитические исследования показали, что ОВ, вынесенное на поверхность грязевыми вулканами Керченско-Таманской области в составе глинистой пульпы, обладает низкой зрелостью. Его характеристики, судя по значениям $T_{\max}$ в большинстве вулканов ($T_{\max} < 435^{\circ}\text{C}$),

соответствуют незрелому ОВ [Espitalié et al., 1977; Espitalié, Bordenave, 1993] (см. табл. 1). Только в наиболее крупных вулканах исследуемого региона (вулканы Шуго, Гладковский, Карабетова гора, Ольденбургского, Вернадского, Андрусова, Большой Тарханский) степень зрелости ОВ соответствует началу “нефтяного окна” ($T_{\max} 435\text{--}440^{\circ}\text{C}$). Сопоставление значений HI и $T_{\max}$ показывает (рис. 5), что практически все исследуемое органическое вещество, присутствующее в грязевулканической пульпе и в майкопских отложениях Керченско-Таманской области, может быть отнесено

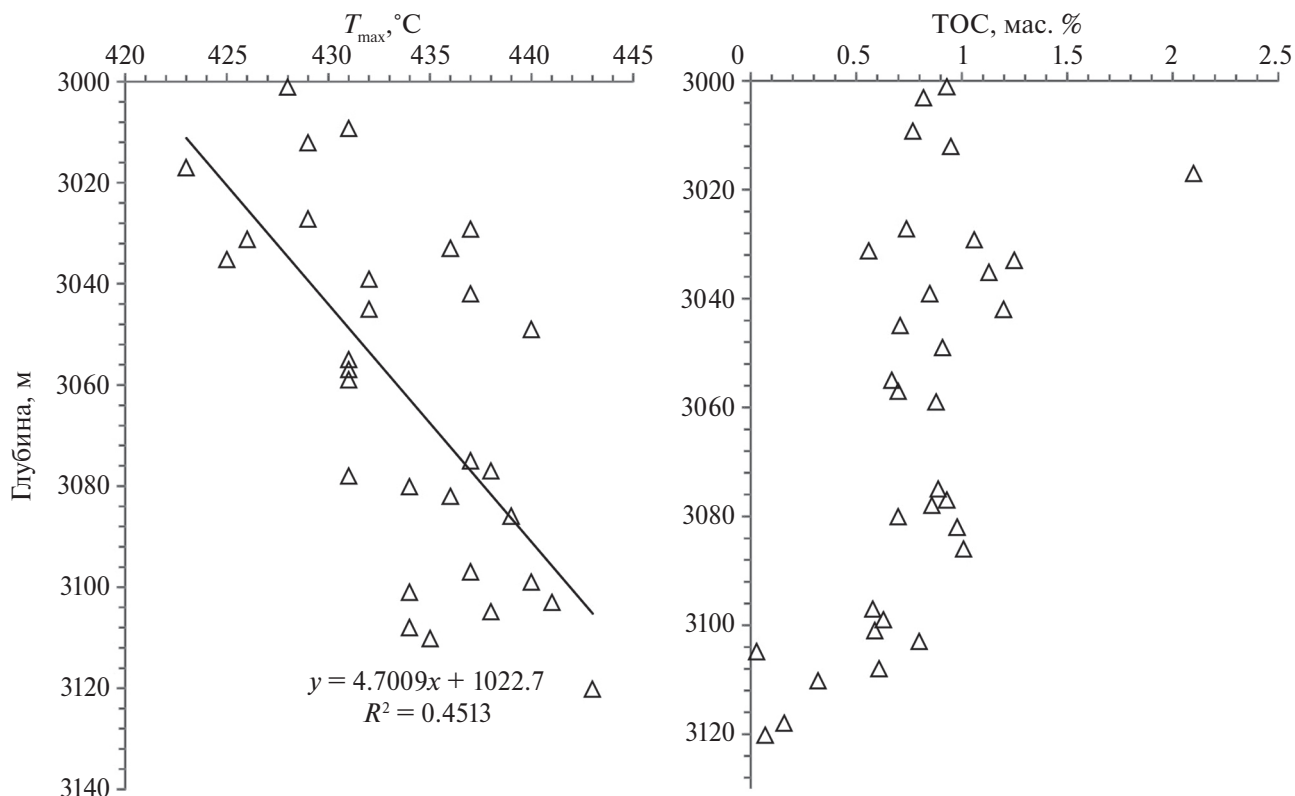


Рис. 4. Изменения $T_{\max}$ и общего содержания органического углерода (ТОС) в образцах чокрак-караганских отложений из керн скважины С-1 в зависимости от глубины отбора керн (см. табл. 3).

к керогену III типа (преимущественно континентального происхождения), который в основном еще не достиг зоны генерации нефти.

Выше при обсуждении табл. 1 было показано, что пульпа керченских вулканов отличается от пульпы таманских более высокими значениями ОI. Это также видно и на диаграмме НI–ОI (рис. 6). В поле точек таманских вулканов на этой диаграмме попадают только три керченских вулкана: Бурашский, Тобечик и Еникальский. Причина подобных различий неясна, поскольку все вулканы Керченского полуострова с высокими ОI (>180 мг $\text{CO}_2/\text{г}$ ТОС) характеризуются низкими значениями S2 (0.2–0.6 мг УВ/г породы) и ТОС (0.5–0.9 мас. %). При таком низком содержании керогена наблюдаемые различия теоретически могут быть следствием возрастания приборной ошибки измерения пиролитических параметров, используемых при расчете ОI. Вместе с тем, анализ табл. 1 показывает, что такие же низкие значения S2 (<0.8 мг УВ/г породы) часто встречаются и в образцах из таманских вулканов. Однако все они, в отличие от керченских, характеризуются более низкими значениями ОI (<122 мг $\text{CO}_2/\text{г}$ ТОС).

Повторные определения пиролитических характеристик глинистой пульпы из образцов, отобранных в разные годы (2015, 2019 и 2020 гг.) на пяти вулканах (см. табл. 1, вулканы Ахтанизовский, Андрусова, Еникальский, Тобечик, Бурашский), показали, что, несмотря на значительные вариации значений ОI (вариации достигали 30–40% от максимальной величины ОI для конкретного вулкана), они все равно отражали основные различия этого параметра, выявленные для вулканов Таманского и Керченского полуостровов. Проведенное одновременное опробование разных сальз в пределах одного вулкана (Бугазский) или разных вулканов в пределах компактной Булганакской группы (Андрусова, Ольденбургского, Вернадского, Большой Тарханский) также показало (см. табл. 1), что значения ОI здесь хорошо воспроизводятся даже при низких концентрациях ТОС и отражают различия по значениям ОI керченских и таманских вулканов.

Поэтому мы предполагаем, что выявленные различия между значениями ОI в таманских и керченских вулканах, скорее всего, адекватно отражают реальные геохимические различия

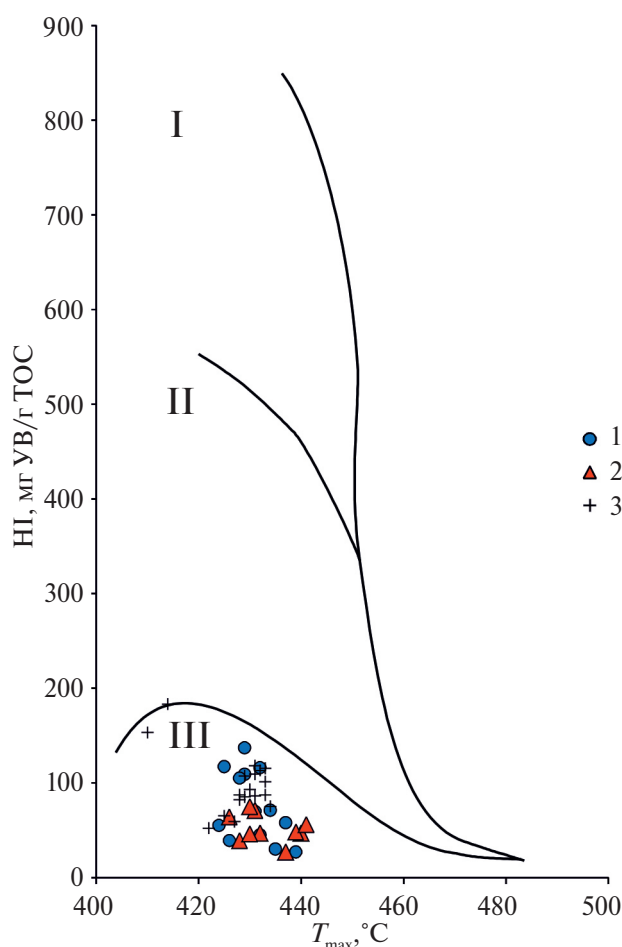


Рис. 5. Модифицированная диаграмма Ван-Кревелена для образцов глинистой пульпы грязевых вулканов Таманского (1) и Керченского (2) полуостровов, а также образцов пород майкопской серии из естественных обнажений исследуемого региона (3). Римские цифры (I–III) обозначают тип керогена; кривые линии показывают направления эволюции параметров $T_{\max}$ и HI для керогенов разного типа при увеличении глубины погружения осадочных толщ.

рассеянного в глинистой пульпе органического вещества.

На диаграмме HI–OI также видно (см. рис. 5, 6), что вулканы Таманского полуострова по характеристикам ОВ мало отличаются от пород майкопской серии, опробованных в береговых разрезах Азовского и Черного морей, но в большинстве случаев характеризуются более высокими значениями ОI, чем в отложениях чокрак-караганского возраста из скв. С-1. При этом органическое вещество с такими же высокими значениями ОI, как в вулканах Керченского полуострова, в исследованных нами береговых

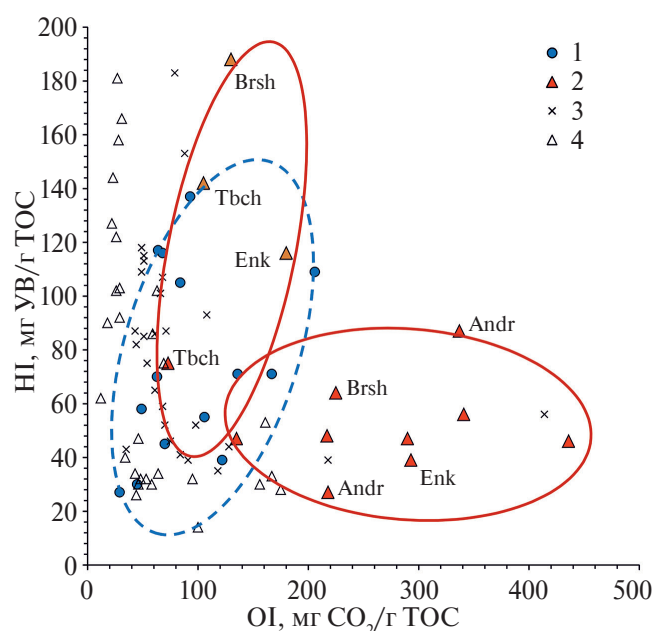


Рис. 6. Соотношение ОI и HI в органическом веществе глинистой пульпы таманских (1) и керченских (2) грязевых вулканов и отложений майкопской серии (3–4): из естественных разрезов Керченско-Таманской области (3) и керн скважины С-1 (4).

Оконтурены группы точек таманских (пунктирная линия) и керченских (сплошная линия) вулканов. Вулканы: Brsh – Бурашский, Tbch – Тобечик, Enk – Еникальский, Andr – Сопка Андрусова.

разрезах отложений майкопской серии почти не встречается (см. табл. 2).

Возможно, это органическое вещество было окислено на поверхности земли. Действительно, из вулканов Сопка, Шапурский, Борух-Оба, Бурашский и Большой Тарханский почти не происходит выбросов свежей грязи. Поэтому их глинистые выбросы могут в той или иной степени подвергаться воздействию поверхностных процессов окисления.

Вместе с тем, аналогичные высокие значения ОI также характерны и для глинистой пульпы самых активных вулканов Булганакской группы (Андрусова, Ольденбургского, Вернадского). Связать высокие значения ОI с их слабой деятельностью невозможно. По-видимому, все-таки ОВ с высокими значениями ОI в выбросах вулканов Булганакской группы, могло поступать из более глубоких слоев майкопской серии, которые не были затронуты опробованием и не выходят на поверхность в естественных обнажениях Керченско-Таманской области.

Органическое вещество с подобными высокими значениями ОI было обнаружено в нескольких

образцах керна Кубанской сверхглубокой скважины (см. табл. 3). Они происходят из нижнего интервала опробования (3104–3120 м), представленного чокрак-караганскими глинами с низкими концентрациями ОВ (см. рис. 4) и соответствующего регрессивной стадии Паратетиса [Попов и др., 2010, 2023]. Аналогичные эффекты снижения содержания ОВ в морских осадках на регрессивных стадиях описаны и для олигоценовых отложений Предкавказья [Баженова и др., 2000]. Поэтому грязевулканическая пульпа керченских вулканов Булганакской группы, содержащая ОВ с высокими значениями ОI, предположительно ассоциируется с нижней частью майкопской серии, в строении которой участвуют комплексы глин, формировавшихся на регрессивных этапах развития Паратетиса [Попов и др., 2010, 2023].

Также нельзя исключить, что содержащийся в органическом веществе кислород мог в той или иной мере участвовать в процессах формирования грязевулканических газов. На возможность этого указывает отрицательная корреляция между значениями ОI керогена и $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ в грязевулканических газах (рис. 7). Особенно хорошо она выражена для вулканов Таманского полуострова (для всей выборки $R^2 = 0.5495$ и 0.6522 , если исключить данные по вулкану Сопка). Проведенные ранее изотопно-геохимические исследования водной и газовой составляющих грязевулканических выбросов показали [Лаврушин и др., 2022], что увеличение в газах концентрации CO_2 с высокими значениями $\delta^{13}\text{C}$ (до $+22.8\text{‰}$) маркирует зону биodeградации углеводородов, располагающуюся в диапазоне пластовых температур от ~ 40 до $\sim 80^\circ\text{C}$. Возможность существования такой зоны в этом температурном интервале также подтверждается результатами исследования скважинных газов в крупных нефтегазоносных бассейнах [Milkov, 2011]. Снижение значений ОI на фоне роста значений $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ (см. рис. 7), вероятно, отражает потребление микроорганизмами кислорода, присутствующего в составе органических соединений. “Продуктами” этого процесса, по мнению этого автора, могут быть изотопно-тяжелая углекислота и вторичный метан. В целом, наши исследования показали, что появление газов с примесью изотопно-тяжелой CO_2 характерно для осадков, содержащих ОВ с низкими значениями ОI.

На диаграмме ОI–НI также видно (см. рис. 7), что фигуративные точки самых восточных вулканов Керченского полуострова, располагающихся вблизи побережья Керченского пролива (Еникальский и Тобечик), так же, как и на рис. 6,

падают в поле точек таманских вулканов. Следует отметить, что по результатам исследования изотопного состава стронция в грязевулканических водах [Айдаркожина и др., 2021, рис. 1], именно эти вулканы отличаются пониженными значениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.70887 и 0.70863) от вулканов центральной части Керченского полуострова ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} > 0.709$). Такие низкие значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ более типичны для вулканов, локализованных в центральной и западной частях Таманского полуострова. Таким образом, по условиям формирования грязевулканической пульпы и воды, эти два вулкана ближе к вулканам Таманского полуострова.

Исследование пиролитических характеристик ОВ в образцах керна скважины С-1 позволило сопоставить T_{max} с глубиной отбора керна (см. рис. 4). На рисунке видно, что даже при низких T_{max} ($420\text{--}440^\circ\text{C}$) заметна отчетливая тенденция увеличения ее значений с глубиной. В данном интервале опробования пластовая температура могла варьировать в пределах $100\text{--}110^\circ\text{C}$.

Для отложений майкопского возраста, вскрытых глубокими скважинами в Западно-Кубанском

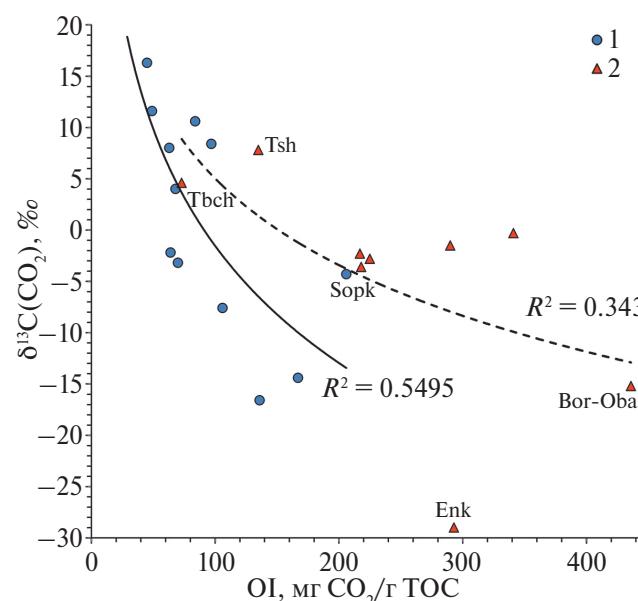


Рис. 7. Соотношение значений кислородного индекса (ОI) в органическом веществе образцов глинистой пульпы и величин $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ в газах таманских (1) и керченских (2) грязевых вулканов. Линиями показаны тренды для вулканов Тамани (сплошная) и Керчи (пунктирная). Вулканы: Sopk – Сопка, Tbch – Тобечик, Tsh – Тобечик, Enk – Еникальский, Bor-Oba – Борух-Оба. Данные по $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ приведены по [Лаврушин и др., 2022].

прогибе [Saint-Germes, 1998], в большинстве случаев также обнаруживается зависимость значений $T_{\max}$ от глубины отбора образцов (и, соответственно, от температуры в пласте) (рис. 8).

Опробование грязевулканических вод, проведенное в 2020 г. одновременно с отбором проб грязевулканитов и оценки пластовых температур, выполненные по Mg-Li-геотермометру (использовались результаты химического анализа вод), дают диапазон температур от ~ 40 до 134°C [Лаврушин и др., 2021].

Между значениями $t(\text{Mg-Li})$ грязевулканических вод и $T_{\max}$ глинистой пульпы наблюдается значимая положительная корреляция (рис. 9), что указывает на тесную связь температурных условий преобразования ОВ и формирования солевого состава вод и, по нашему мнению, является

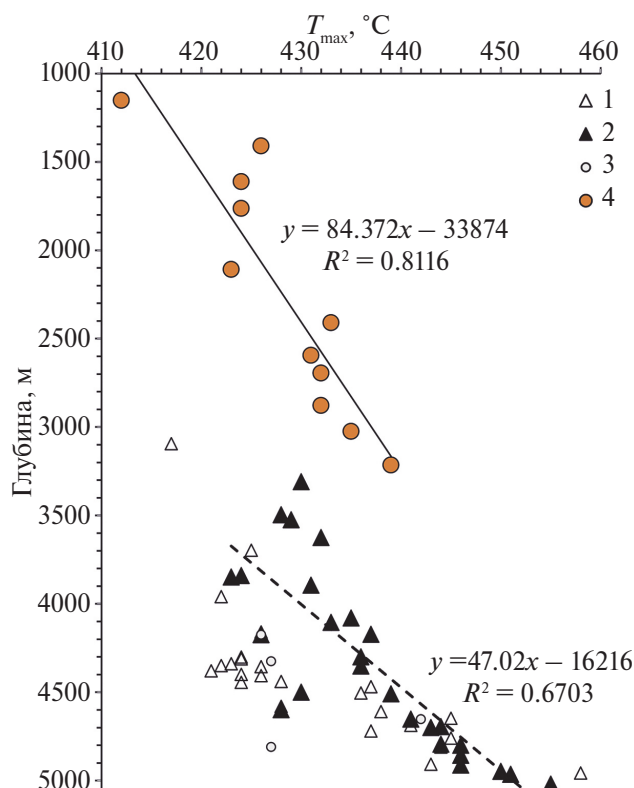


Рис. 8. Зависимость между значениями $T_{\max}$ и глубиной отбора образцов майкопской серии, вскрытой глубокими скважинами в Западно-Кубанском прогибе (построено по данным из работы [Saint-Germes, 1998]).

1–4 – образцы из разных скважин (1 – площадь Северская № 1; 2 – площадь Северская, скважины 2, 3 и 4; 3 – скважина Таманская № 2; 4 – скважина Таманская № 5). Линиями показаны тренды для скважин Северской площади (пунктирная) и для Таманской скважины № 5 (сплошная).

доказательством поступления глинистой пульпы и грязевулканических вод с одних и тех же уровней геологического разреза. Кроме того, эта положительная связь позволяет использовать пиролитические характеристики ОВ, содержащегося в глинистой пульпе, для оценки пластовых температур формирования грязевулканических выбросов.

Следует отметить, что выявленная зависимость $t(\text{Mg-Li})-T_{\max}$ хорошо согласуется с ранее установленной отрицательной корреляционной связью между изотопным составом бора ($\delta^{11}\text{B}$) в глинистой фракции грязевулканической пульпы и величинами $t(\text{Mg-Li})$, рассчитанными для вод [Лаврушин и др., 2003, рис. 15; Kopf et al., 2003]. Эта отрицательная связь соответствует существующим представлениям о направленности изменений изотопных характеристик бора при катагенетических преобразованиях глинистых пород. При переходе смектита в иллит происходит преимущественное удаление тяжелого изотопа бора (^{11}B) из

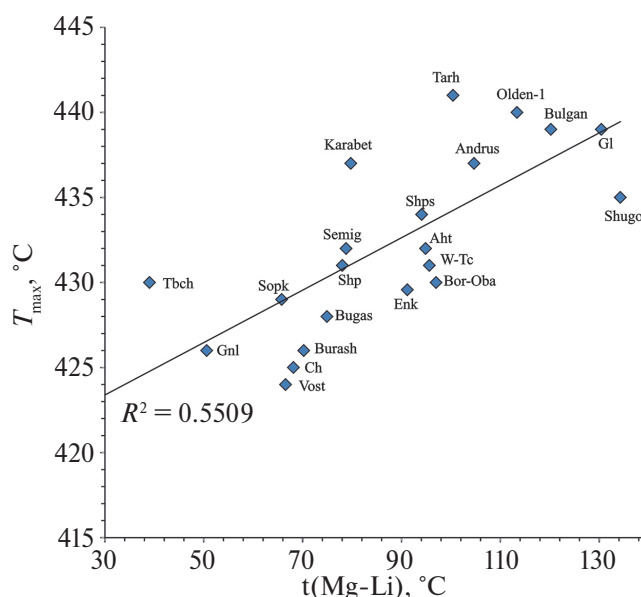


Рис. 9. Соотношение $T_{\max}$ образцов глинистой пульпы и $t(\text{Mg-Li})$ – расчетных температур формирования солевого состава грязевулканических вод.

Линией показан статистически-значимый тренд.

Вулканы: G1 – Гладковский, W-Tc – Западные Цимбалы, Shp – Шапурский, Shps – Шапсугский, Tbch – Тобечик, Sopk – Сопка, Gnl – гора Гнилая, Ch – Чушка, Vost – Восток, Burash – Бурашский, Bugas – Бугазский, Bor-Oba – Борух-Оба, Semig – Семигорский, Shugo – Шуго, Andrus – Сопка Андрусова (боковая соль); Karabet – Карабетовая гора; Bulgan – Центральное озеро (Сопка Вернадского), Olden-1 – Ольденбургского, Tarh – Большой Тарханский (соль на солончаке); Aht – Ахтанизовский; Bugas – Бугазский центральная соль; Enk – Еникальский.

обменного комплекса глин и его переход в поровые воды [You et al., 1995]. В результате, по мере роста температуры в процессе погружения осадочных толщ, значения $\delta^{11}\text{B}$ в глинах снижаются, и различия между значениями $\delta^{11}\text{B}$ в поровых водах и породах уменьшаются [You et al., 1996]. Поэтому значения $\delta^{11}\text{B}$ (так же, как и значения $T_{\max}$) можно использовать в качестве геотермометра, отражающего температурные условия катагенетических преобразований глинистого материала в крупных осадочных бассейнах.

Обе эти зависимости ($T_{\max}-t(\text{Mg-Li})$ и $\delta^{11}\text{B}-t(\text{Mg-Li})$), характеризующие три совершенно разных геохимических процесса, отражают синхронное изменение солевого состава вод (изменение концентраций Mg и Li), а также геохимических характеристик минерального и органического вещества глинистых пород с ростом пластовых температур. Существование подобных зависимостей может указывать на то, что глинистая пульпа при ее подъеме к поверхности земли не сильно загрязняется посторонним минеральным и органическим материалом, заимствованным из отложений, перекрывающих грязевулканический резервуар.

Ранее неоднократно отмечалось [Лаврушин, 2012; Лаврушин и др., 2015, 2021, 2022; Ершов, Левин, 2016; Sokol et al., 2019; Kikvadze et al., 2020], что многие изотопно-геохимические характеристики флюидных систем грязевых вулканов Кавказского региона (Керченско-Таманской и Азербайджанской областей) зависят от температур формирования грязевулканических вод, оцениваемых по Mg-Li-геотермометру. Мы сравнили полученные значения $T_{\max}$ с различными геохимическими характеристиками воды и газов, выделяющихся из тех же сальз, откуда отбирались образцы глинистой пульпы.

Грязевулканические воды Кавказского региона в большинстве случаев характеризуются довольно необычным типом солевого состава ($\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$ или $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$) и высокими значениями $\delta^{18}\text{O}$ (до +14.5‰) в воде. Эти особенности являются следствием участия в их водном балансе больших объемов дегидратационных вод, выделяющихся при перекристаллизации смектита в иллит [Лаврушин, 2012; Kikvadze et al., 2020; Лаврушин и др., 2021].

Оказалось, что пиролитические исследования ОВ дают важную дополнительную информацию, которую, например, можно использовать при анализе характеристик изотопного состава кислорода грязевулканических вод ($\delta^{18}\text{O}$). Проблема

состоит в том, что при исследовании последних существует вероятность искажения химического и/или изотопного (О и Н) состава грязевулканических вод. Это может быть следствием их смешения с посторонними водами (пресными грунтовыми, современными и древними морскими или рассольными) или за счет инсоляционного упаривания грязевулканических вод на поверхности земли (или, напротив, их разбавления дождевыми водами). Эти процессы не оказывают принципиального влияния на оценки пластовых температур по Mg-Li-гидрохимическому геотермометру [Лаврушин и др., 2021]. Однако могут существенно исказить результаты исследования изотопного состава О и Н в грязевулканических водах.

Сопоставление значений $\delta^{18}\text{O}$ и $T_{\max}$ показывает (рис. 10), что по характеру их связи исследуемые грязевые вулканы можно разделить на две группы. Одна из них аппроксимируется прямой линейной зависимостью между этими величинами. Эту группу формируют вулканы Восток, Бурашский, Бугазский, Борух-Оба, Семигорский, Шуго, Сопка Андурсова, Карабетова гора, Вернадского, Ольденбургского, Большой Тарханский. Для этих вулканов характерны воды со значениями $\delta^{18}\text{O} > +6\text{‰}$. По нашему мнению, прямая зависимость указывает на однотипные температурные условия преобразования грязевулканических вод и органического вещества глинистой пульпы. Эта группа объединяет грязевулканические воды, не измененные какими-либо посторонними процессами.

Другая группа характеризует воды вулканов со значениями $\delta^{18}\text{O} < +4.4\text{‰}$, и в этой группе зависимость между $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ грязевулканических вод и $T_{\max}$ глинистой пульпы отсутствует. Часть этой группы на графике (см. рис. 10) формируют точки вулканов, изотопный состав кислорода воды которых, по-видимому, был изменен вследствие подмешивания глубинных (вулкан Гладковский) или морских (вулкан Тобечик) вод. Результаты определения $\delta^{18}\text{O}$ в водах остальных вулканов этой группы (Шапсугский, Шапурский, Западные Цымбалы) могли быть искажены примесью дождевых вод. Отбор проб воды на этих вулканах производился из малобебетных сальз или даже из сальз со стоячей водой. Поэтому изотопные характеристики воды могли быть искажены после прошедших за несколько дней до опробования дождей. Таким образом, использование результатов Rock Eval пиролиза образцов глинистой пульпы дает возможность более обоснованно выделить группу грязевулканических вод, исходный

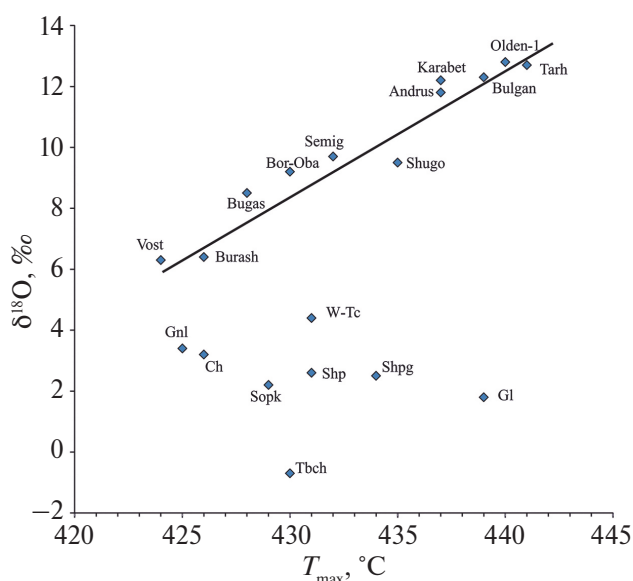


Рис. 10. Соотношение значений $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ грязевулканических вод(?) и значений T_{max} глинистой пульпы в грязевых вулканах Керченско-Таманской области. Линией показан тренд, прослеживающийся для фигуративных точек группы вулканов. Обозначения вулканов см. рис. 9.

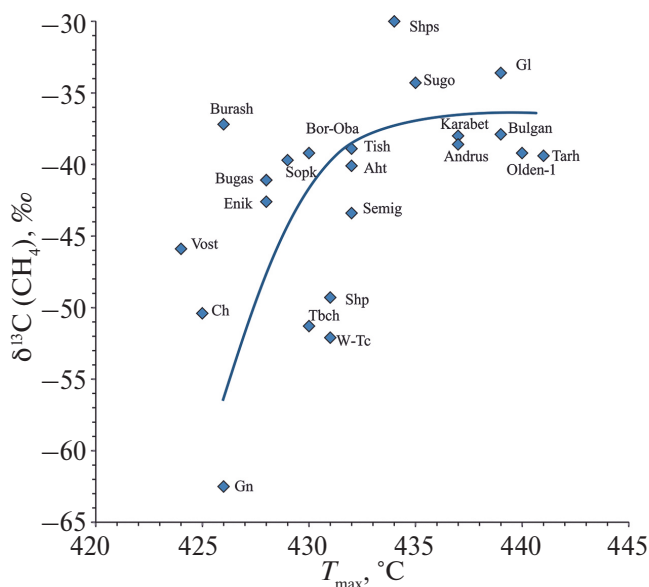


Рис. 11. Соотношение T_{max} глинистой пульпы и $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ газовой фазы грязевулканических выбросов вулканов Керченско-Таманской области. Линией показана тенденция изменения параметров. Обозначения вулканов см. рис. 9.

состав которых минимально искажен какими-либо посторонними воздействиями.

Сравнение T_{max} и значений $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ в грязевулканических газах показывает (рис. 11), что при значениях $T_{\text{max}} < 433^\circ\text{C}$ значения $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ меняются в широком диапазоне — от -62.5 до -37.2‰ . При более высоких значениях T_{max} глинистой пульпы, интервал значений $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ резко сужается — до -39.4‰ — -33.6‰ . Известно [Галимов, 1973; Прасолов, 1990], что значения $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ в скважинных газах зависят от пластовых температур и постепенно увеличиваются с их ростом. Зависимость на рис. 11, очевидно, отражает именно такую тенденцию. Ранее было показано [Галимов, 1973; Galimov, 2006], что активизация процессов термодеструкции молекул ОВ происходит на средних подстадиях катагенеза — от МК₁ и выше (при температурах $>90^\circ\text{C}$), в то время как на предшествующих ранних стадиях, при более низких пластовых температурах, еще высока активность микробных процессов. Продуктом последних является метан с низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$ (до $\sim -90\text{‰}$), который может смешиваться с метаном, образующимся при термодеструкции ОВ. Поэтому метан в зоне перехода подстадий ПК₃—МК₁ может характеризоваться широким диапазоном значений $\delta^{13}\text{C}$. Схожая зависимость была обнаружена нами для вулканов Керченско-Таманской области при сопоставлении значений расчетных значений пластовых температур воды ($t(\text{Mg-Li})$) и $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ в газовой фазе [Лаврушин и др., 2022]. Таким образом, соотношение значений T_{max} и $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ отражает общую тенденцию изменения изотопных характеристик углерода метана и степени температурной преобразованности керогена глинистой пульпы по мере роста пластовых температур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные пиролитические исследования ОВ глинистой пульпы вулканов Керченско-Таманской области показали, что вариации значений T_{max} хорошо согласуются с вариациями других температурно-зависимых геохимических характеристик твердой ($\delta^{11}\text{B}$), водной ($t(\text{Mg-Li})$) и $\delta^{18}\text{O}$ в H_2O) и газовой ($\delta^{13}\text{C}$ в CH_4) составляющих грязевулканических выбросов. Это может означать, что все охарактеризованные составляющие грязевулканических выбросов (глинистая пульпа, содержащая рассеянное органическое вещество и бор, вода и газы) поступают на поверхность земли примерно с одних и тех же глубин. Иными словами — глинистая, водная

и газообразная составляющие грязевулканических выбросов образуются в едином грязевулканическом резервуаре.

Наличие корреляций $t(\text{Mg-Li})$ с $\delta^{18}\text{O}$ в H_2O и с $\delta^{11}\text{B}$ в глинах, а также $\delta^{13}\text{C}$ в CH_4 в газовой фазе с T_{max} также указывает на то, что при движении к поверхности земли глинистая пульпа минимально загрязняется органическим веществом из верхних частей геологического разреза (со стенок грязевулканического канала). Поэтому полученный комплекс данных дает основание рассматривать в первом приближении грязевулканический канал в качестве минералогически-, геохимически- и гидродинамически-изолированной системы. Впрочем, совершенно очевидно, что эта система не является идеально стерильной, но она минимально взаимодействует с флюидами, циркулирующими в верхних этажах осадочного бассейна.

В целом, это подводит теоретическую основу для исследований минерального (и органического) вещества не только в современных, но и в древних выбросах вулканов. Есть надежда, что, анализируя геологические разрезы крупных грязевулканических построек, можно в той или иной мере проследить эволюцию состава минерального, а возможно, и органического вещества, выбрасываемого грязевыми вулканами на разных хронологических этапах их деятельности.

Полученные результаты по вулканам Керченско-Таманской области позволяют также исключить из рассмотрения одну из моделей формирования грязевулканических систем [Иванов, Гулиев, 1988]. Согласно представлениям этих авторов, грязевулканическая пульпа является результатом динамического воздействия потоков газа (метана) и воды на стенки грязевулканического канала, сложенного глинистыми породами (глинами и глинистыми сланцами). Если эта гипотеза была бы верна, то мы не получили бы обсуждаемых выше зависимостей, связывающих пиролитические и геохимические характеристики всех компонентов грязевулканических выбросов.

В заключение хотелось также обратить внимание на низкие значения общего содержания органического углерода ТОС в глинистой пульпе. Это довольно странно, если рассматривать явление грязевого вулканизма и процессы нефтегазогенерации как генетически-связанные явления [Губкин, Федоров, 1938]. В этом случае можно предполагать, что поступление глинистой пульпы происходит непосредственно из

нефте-газоматеринской толщи. Однако высоких значений ТОС здесь мы не наблюдаем.

Остается предполагать, что для инициации явления грязевого вулканизма не обязательно должны быть высокие концентрации ТОС в грязевулканических резервуарах (источник метана). Надо также заметить, что метан в грязевулканических газах, вероятно, может формироваться в результате не только первичной термодеструкции керогена, но и в результате процессов биodeградации тяжелых фракций углеводородов [Milkov, 2011], мигрирующих в верхние части осадочного чехла. Признаком такого участия в формировании грязевулканических газов Керченско-Таманской области является, в частности, присутствие изотопно-тяжелой по углероду CO_2 ($\delta^{13}\text{C}$ до $+22.8\text{‰}$), высокие значения $\delta^{13}\text{C}$ в воднорастворенных формах CO_2 ($\delta^{13}\text{C}$ до $+38.9\text{‰}$) и низкая доля гомологов метана в составе грязевулканических газов (в большинстве вулканов сумма $\text{TU} \ll 1\%$) [Лаврушин и др., 1996, 2022]). Проведенные нами исследования также показали, что в этих процессах, по-видимому, могут активно участвовать и кислородсодержащие формы керогена, на что указывает обратная зависимость $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ в грязевулканических газах от значения ОI в глинистой пульпе, выявленная для вулканов Таманского полуострова (см. рис. 7).

В целом, проведенные геохимические исследования органического вещества из глинистых выбросов вулканов Керченско-Таманской области позволяют сделать следующие выводы.

1. ОВ в породах майкопской свиты и в грязевулканической пульпе относится к III типу керогена. Для глинистой пульпы большинства вулканов характерна низкая концентрация ТОС — менее 1.5–2 мас. %, которая только в отдельных вулканах достигает 3 мас. %.

2. Кероген в большинстве образцов, судя по значению T_{max} , слабо преобразован. Его зрелость часто не достигает показателей верхней температурной границы нефтяного окна: $T_{\text{max}} < 435^\circ\text{C}$. Только в наиболее крупных действующих вулканах (Карабетовский, Гладковский, Шуго, Ольденбургского, Андрусова, Вернадского, Большой Тарханский) T_{max} принимает более высокие значения — от 435 до 441°C , которые могут соответствовать самым ранним стадиям нефтяного окна.

3. Отмечено различие грязевулканической пульпы таманских и керченских вулканов по значениям индекса ОI. В сравнении с таманскими керченские вулканы характеризуются более высокими средними значениями

ОІ — 93 и 248 мг $\text{CO}_2/\text{г}$ ТОС, соответственно. Сопоставление значений ОІ с $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ в грязевулканических газах показало, что углекислота с высокими значениями $\delta^{13}\text{C}$ ($>0\text{‰}$) характерна для вулканов, в которых наблюдаются более низкие значения ОІ в глинистой пульпе (<100 мг $\text{CO}_2/\text{г}$ ТОС). Высказано предположение, что кислород из окисленных форм ОВ может участвовать в синтезе изотопно-тяжелой CO_2 .

4. Образцы чокрак-караганских глин, отобранные из керна скважины С-1, характеризуются тем же диапазоном значений T_{max} , что и пульпа грязевых вулканов Керченско-Таманской области. Здесь даже для небольшого опробованного интервала (от 3001 до 3120 м) была выявлена зависимость значений T_{max} от глубины отбора образцов. Аналогичные зависимости выявляются и по данным пиролитических исследований керна глубоких скважин, вскрывших отложений майкопской серии. Все это доказывает для отложений майкопской серии Западно-Кубанского прогиба чувствительность значений T_{max} к изменению пластовых температур.

5. Обнаружена связь параметра T_{max} глинистой пульпы с некоторыми температурно-зависимыми характеристиками водной ($t(\text{Mg-Li})$ и $\delta^{18}\text{O}$ в H_2O) и газовой ($\delta^{13}\text{C}$ в CH_4) составляющих грязевулканических выбросов. Она отражает общую направленность эволюции изотопно-геохимических характеристик флюидных систем по мере роста пластовых температур. Существование подобных зависимостей указывает на то, что при поступлении глинистых масс из глубинного грязевулканического резервуара к поверхности земли не происходит их существенного загрязнения органическим материалом, заимствованным со стенок грязевулканического канала.

6. В целом, полученные результаты исследования пиролитических характеристик ОВ в образцах глинистой пульпы, в частности, T_{max} и корреляции этого параметра с температурно-зависимыми характеристиками газовой и водной фаз грязевулканических флюидов дают основания считать, что формирование твердой, жидкой и газовой фаз грязевулканических выбросов происходит в едином грязевулканическом резервуаре.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают глубокую благодарность М.Р. Латыповой, Д.А. Ивановой и А.Г. Калмыкову (МГУ) за предоставление данных по разрезам Ильич и Ахиллеон, определение пиролитических характеристик ОВ в образцах глинистой пульпы и обсуждение полученных материалов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данное исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-47-00035.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Айдаркожина А.С., Лаврушин В.Ю., Кузнецов А.Б., Сокол Э.В., Крамчанинов А.Ю. Изотопный состав стронция в водах грязевых вулканов Керченско-Таманской области // ДАН. 2021. Т. 499. № 1. С. 19–25.
- Алиев Ад.А., Гулиев И.С., Дадашев Ф.Г., Рахманов Р.Р. Атлас грязевых вулканов мира. Баку: Nafta-Press, 2015. 322 с.
- Баженова О.К., Боден Ф., Сен-Жермес М.Л., Запорожец Н.И., Фадеева Н.П. Органическое вещество в майкопских отложениях олигоцена Северного Кавказа // Литология и полез. ископаемые. 2000. № 1. С. 56–73.
- Балакина А.А., Самулева В.И. Геологическая карта. Лист L-37-XIX, XXV масштаб 1 : 200 000. Л.: ВСЕГЕИ, 1973.
- Бугрова Э.М., Латыпова М.Р., Копачев Л.Ф., Гусев А.В. Фораминиферы из глиняной пульпы грязевых вулканов Керченско-Таманской области: Семигорский, сопка Андрусова, Борух-Оба // Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. 2023. № 6. С. 34–43.
- Буякайте М.И., Лаврушин В.Ю., Покровский Б.Г., Киквадзе О.Е., Поляк Б.Г. Изотопные системы стронция и кислорода в водах грязевых вулканов Таманского полуострова (Россия) // Литология и полез. ископаемые. 2014. № 1. С. 52–59.
- Галимов Э.М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра, 1973. 384 с.
- Гончаров И.В., Харин В.С. Использование пиролиза в инертной атмосфере при исследовании органического вещества пород // Проблемы нефти и газа Тюмени. 1982. Вып. 56. С. 8–10.
- Губкин И.М., Федоров С.Ф. Грязевые вулканы Советского Союза и их связь с генезисом нефтяных месторождений Крымско-Кавказской геологической провинции. М., Л.: Изд-во АН СССР, 1938. 44 с.
- Дахнова М.В. Применение геохимических методов исследований при поисках, разведке и разработке месторождений углеводородов // Геология нефти и газа. 2007. № 2. С. 81–89.
- Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. М.: Наука, 1990. 214 с.
- Ершов В.В., Левин Б.В. Новые данные о вещественном составе продуктов деятельности грязевых вулканов Керченского полуострова // ДАН. 2016. Т. 471. № 1. С. 82–86.

- Иванов В.В., Гулиев И.С. Физико-химическая модель грязевого вулканизма // Проблемы нефтегазоносности Кавказа. М.: Наука, 1988. С. 92–102.
- Копяевич Л.Ф., Бугрова Э.М., Латыпова М.Р., Гусев А.В., Калмыков Г.А., Калмыков А.Г. Фораминиферы из глиняной пульпы грязевого вулкана Шуго // Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. 2022. № 3. С. 3–16.
- Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления / Отв. ред. Б.Г. Поляк. М.: ГЕОС, 2012. 348 с. (Тр. ГИН РАН. Вып. 599)
- Лаврушин В.Ю., Kopf A., Deyhle A., Степанец М.И. Изотопы бора и формирование грязевулканических флюидов Тамани (Россия) и Кахетии (Грузия) // Литология и полез. ископаемые. 2003. № 2. С. 147–182.
- Лаврушин В.Ю., Айдаркожина А., Сокол Э.В., Челноков Г.А., Петров О.Л. Грязевулканические флюиды Керченско-Таманской области: геохимические реконструкции и региональные тренды. Сообщение 1. Геохимические особенности и генезис грязевулканических вод // Литология и полез. ископаемые. 2021. № 6. С. 485–512.
- Лаврушин В.Ю., Айдаркожина А., Сокол Э.В., Челноков Г.А., Петров О.Л. Грязевулканические флюиды Керченско-Таманской области: геохимические реконструкции и региональные тренды. Сообщение 2. Генезис грязевулканических газов и региональные геохимические тренды // Литология и полез. ископаемые. 2022. № 1. С. 3–27.
- Лаврушин В.Ю., Гулиев И.С., Киквадзе О.Е., Алиев Ад.А., Поляк Б.Г., Покровский Б.Г. Воды грязевых вулканов Азербайджана: изотопно-химические особенности и условия формирования // Литология и полез. ископаемые. 2015. № 1. С. 3–29.
- Лаврушин В.Ю., Поляк Б.Г., Прасолов Э.М., Каменский И.Л. Источники вещества в продуктах грязевого вулканизма (по изотопным, гидрохимическим и геологическим данным) // Литология и полез. ископаемые. 1996. № 6. С. 625–647.
- Лопатин Н.П., Емец Т.П. Пиролиз в нефтегазовой геологии. М.: Наука, 1987. 143 с.
- Маслов А.В., Шевченко В.П. Систематика редких и рассеянных элементов в сопочном иле грязевых вулканов Северо-Западного Кавказа // Геохимия. 2020. Т. 65. № 9. С. 886–910.
- Попов С.В., Патица И.С. История Паратетиса // Природа. 2023. № 6. С. 1–14.
- Попов С.В., Антипов М.П., Застрожнов А.С. и др. Колебания уровня моря на северном шельфе Восточного Паратетиса в олигоцене–неогене // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2010. № 18(2). С. 3–26.
- Прасолов Э.М. Изотопная геохимия и происхождение природных газов. Л.: Недра, 1990. 283 с.
- Холодов В.Н. Постседиментационные преобразования в элизионных бассейнах. М.: Наука, 1983. 151 с.
- Холодов В.Н. Грязевые вулканы: закономерности размещения и генезис. Сообщение 2. Геолого-геохимические особенности и модель формирования // Литология и полез. ископаемые. 2002. № 4. С. 339–358.
- Холодов В.Н. Грязевые вулканы: Распространение и генезис // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2012. № 4. С. 5–27.
- Туголесов Д.А., Горшков А.С., Мейснер Л.Б., Соловьев В.В., Хахалев В.И. Тектоника мезо-кайнозойских отложений Черноморской Впадины. М.: Недра, 1985. 215 с.
- Шардаров А.Н., Малышек В.Т., Пекло В.П. О корнях грязевых вулканов Таманского полуострова // Геологический сборник. Вып. 10. М.: Гостоптехиздат, 1962. С. 53–66.
- Шнюков Е.Ф., Науменко П.И., Лебедев Ю.С., Усенко В.П., Гордиевич В.А., Юханов И.С., Щирица А.С. Грязевой вулканизм и рудообразование. Киев: Наукова Думка, 1971. 332 с.
- Шнюков Е.Ф., Соболевский Ю.В., Гнатенко Г.И., Науменко П.И., Кутний В.А. Грязевые вулканы Керченско-Таманской области (атлас). Киев: Наукова Думка, 1986. 148 с.
- Behar F., Beaumont V., Penteado De B. Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments // Oil and Gas Science and Technology. Rev. IFP. 2001. V. 56. № 2. P. 111–134.
- Colten-Bradley V.A. Role of pressure in smectite dehydration — Effects on geopressure and smectite-to-illite transformation // AAPG Bull. 1987. V. 71. P. 1414–1427.
- Espitalié J., Laporte J.L., Madec M., Marquis F., Leplat P., Paulet J., Boutefeu F. Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution // Rev. Inst. Français du Pétrole. 1977. V. 32. P. 23–42.
- Espitalié J., Bordenave M.L. Rock-Eval pyrolysis / Ed. M.L. Bordenave // Applied Petroleum Geochemistry. Technip ed., Paris. 1993. P. 237–361.
- Galimov E.M. Isotope organic geochemistry // Org. Geochem. 2006. V. 37. P. 1200–1262.
- Kikvadze O.E., Lavrushin V.Yu., Polyak B.G. Chemical geothermometry: application to mud volcanic waters of the Caucasus region // Frontiers of Earth Science. 2020. V. 14(4). P. 738–757.
- Kopf A. Significance of mud volcanism // Rev. Geophys. 2002. V. 40(2). P. 1–52.
- Kopf A., Deyhle A., Lavrushin V. et al. Isotopic evidence (He, B, C) for deep fluid and mud mobilization from mud volcanoes in the Caucasus continental collision zone // Int. J. Earth Sci. 2003. V. 92. P. 407–425.
- Mazzini A. Mud volcanism: Processes and implications // Mar. Pet. Geol. 2009. V. 26. P. 1677–1680.
- Milakov A.V. Worldwide distribution and significance of secondary microbial methane formed during petroleum

- biodegradation in conventional reservoirs // *Org. Geochem.* 2011. V. 42. P. 184–207.
- Saint-Germes M.* Etude sedimentologique et geochimique de la matiere organique du basin Maykopien de la Crimée a l'Azerbaïdjan // *Mémoires des Sciences de la Terre. Académie de Paris Université Pierre et Marie Curie.* 1998. 295 p.
- Sokol E., Kokh S., Kozmenko O. et al.* Mineralogy and geochemistry of mud volcanic ejecta: a new look at old issues (a case study from the Bulganak field, Northern Black Sea) // *Minerals.* 2018. V. 8. P. 344.
- Sokol E.V., Kokh S.N., Kozmenko O.A. et al.* Boron Fate in an Onshore Mud Volcanic Environment: Case Study from the Kerch Peninsula, the Caucasus Continental Collision Zone // *Chem. Geol.* 2019. V. 525. P. 58–81.
- You C.F., Chan L.H., Spivack A.J., Gieskes J.M.* Lithium, boron, and their isotopes in sediments and pore waters of Ocean Drilling Program Site 808, Nankai Trough: Implications for fluid expulsion in accretionary prisms // *Geology.* 1995. V. 23(1). P. 37–40.
- You C.-F., Spivack A.J., Gieskes J.M., Martin J.B., Davisson M.L.* Boron contents and isotopic compositions in pore waters: A new approach to determine temperature-induced artifacts – geochemical implications // *Mar. Geol.* 1996. V. 129. P. 351–361.

CONDITIONS OF CLAY PULP FORMATION IN MUD VOLCANOES OF THE KERCH-TAMAN REGION ACCORDING TO THE DATA OF PYROLYTIC AND GEOCHEMICAL STUDIES

V. Yu. Lavrushin^{1,*}, A. S. Aidarkozhina¹

¹*Geological Institute of the Russian Academy of Sciences (GIN RAS),
Pyzhevsky lane 7, bld. 1, Moscow, 119017 Russia*

**e-mail: v_lavrushin@ginras.ru*

The pyrolytic characteristics of dispersed organic matter were determined in clay pulp samples collected from 23 mud volcanoes of the Kerch-Taman area (Crimean-Caucasian region). It belongs to type III kerogen, and its level of change corresponds to the earliest stages of oil generation. It is also shown that the organic matter carried out by volcanoes, by its pyrolytic characteristics, is almost a complete analog of the dispersed organic matter present in the clays of the Maikop series sediments. At the same time, in comparison with the latter, the mud-volcanic pulp has a higher content of bitumoids.

The relationship between the kerogen parameter $T_{\max}$ and different temperature-dependent characteristics of the water (t(Mg-Li) and $\delta^{18}\text{O}$ in H_2O) and gas ($\delta^{13}\text{C}$ in CH_4) phases of mud volcanic emissions was found for the first time for the mud volcanic systems of the Kerch-Taman region. These dependences demonstrate that the gaseous, liquid, and solid phases of mud-volcanic emissions form in a single deep mud-volcanic reservoir and show the overall direction of changes in the composition of fluid systems with rising formation temperatures. Simultaneously, no discernible organic matter contamination of the clay pulp from the surrounding sediments or the walls of the mud-volcanic channel was found.

Keywords: mud volcanoes, Crimean-Caucasian region, pyrolytic studies of organic matter, formation water temperature