

УДК 550.4.02

ФОРМЫ ЗАХВАТА СВОБОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ КЕРОГЕНОМ**Баталин О.Ю., Вафина Н.Г.***Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, e-mail: oleg_batalin@mail.ru*

Исследуется эффект захвата углеводородов керогеном, проявляющийся в том, что на этапе деструкции (пик S_2) выходят не только продукты деструкции, но также ранее захваченные свободные углеводороды. Сопоставляется форма и положение пиков выхода углеводородов при пиролизе пород с разными типами насыщения высокомолекулярными компонентами. Показано, что явление захвата характерно для широкого класса веществ. Анализируется природа сил, удерживающих углеводороды в керогеновой матрице.

Ключевые слова: эффект захвата, бимодальные пики, термодесорбция, деструкция**FORMS OF FREE-HYDROCARBON CAPTURE BY KEROGEN****Batalin O.Y., Vafina N.G.***Oil and Gas Research Institute Russian Academy of Sciences, Moscow, e-mail: oleg_batalin@mail.ru*

The paper discusses the effect of the capture of hydrocarbons by kerogen as the destruction stage (peak S_2) yields not only destruction products but the earlier captured free hydrocarbons as well. The paper analyzes the shape and position of the peaks during pyrolysis of the hydrocarbon rock samples saturated with different types of high-molecular components. It is shown that the locking phenomenon is typical for a wide class of substances. The nature of the forces retaining hydrocarbons in the kerogen matrix is discussed.

Keywords: Capture effect, bimodal peaks, thermal desorption, destruction

Потенциальная нефтегазоносность осадочных бассейнов в настоящее время исследуется на основе данных пиролиза по Rock-Eval с использованием соответствующего программного обеспечения. Данная методика получила широкое распространение, практически стала универсальной [1]. Пиролиз по Rock-Eval используется для количественного моделирования образования нефти, где пику S_1 соответствуют свободные углеводородные компоненты, отделившиеся ранее от керогена в ходе термического преобразования. По пику S_2 определяется содержание химически связанных компонентов, которые могут быть выделены в свободное состояние при деструкции керогена. В современном бассейновом моделировании характеристики пика S_2 используют для определения кинетических параметров деструкции керогена (спектр энергии активации, частотный фактор). Полученные параметры применяются для моделирования катагенеза, определения глубины и температуры генерации нефтяных компонентов [2].

Однако, ситуация со столь простым разделением на свободные, выходящие при пиролизе в пике S_1 (или извлекаемые растворителями) и химически связанные с керогеном компоненты, получаемые в пике S_2 , не однозначна. Существует такое явление, как захват свободных углеводородов структурой керогена. Они не выходят полностью в пике S_1 , являются недоступными для растворителя. Выход захваченных углеводородов при более высоких температурах

может вносить неконтролируемую добавку в пик S_2 , который традиционно связывают исключительно с новообразованными компонентами, но не с выходом уже существующих. Природа данного эффекта до сих пор остается не ясной.

Целью работы является обобщение и анализ имеющихся данных по захвату углеводородов, выяснение физической природы эффекта, определение его влияния на форму и положение пика S_2 , спектр энергии активации. Выявление указанных факторов является принципиальным, так как от этого во многом зависит оценка генерационного потенциала пород, прогноз нефтегазоносности осадочных бассейнов.

Термическое испарение и деструкция

В работах [3,4] экспериментально был обнаружен эффект захвата и удержания углеводородов структурой керогена. Последовательность этапов эксперимента приведена на рис. 1. При первичной обработке образца органическим растворителем (хлороформом) извлекался «битум-1» (битумоиды). Затем производилось разрушение минеральной части породы кислотами HF/HCl. Кислотная обработка открывает доступ к захваченным компонентам, ранее недоступным для органического растворителя. Из оставшегося «неэкстрагированного» керогена повторной обработкой хлороформом извлекался «битум-2». После деминерализации и вторичной обработки органическим растворителем оставался, так называемый, «экстрагированный» кероген.

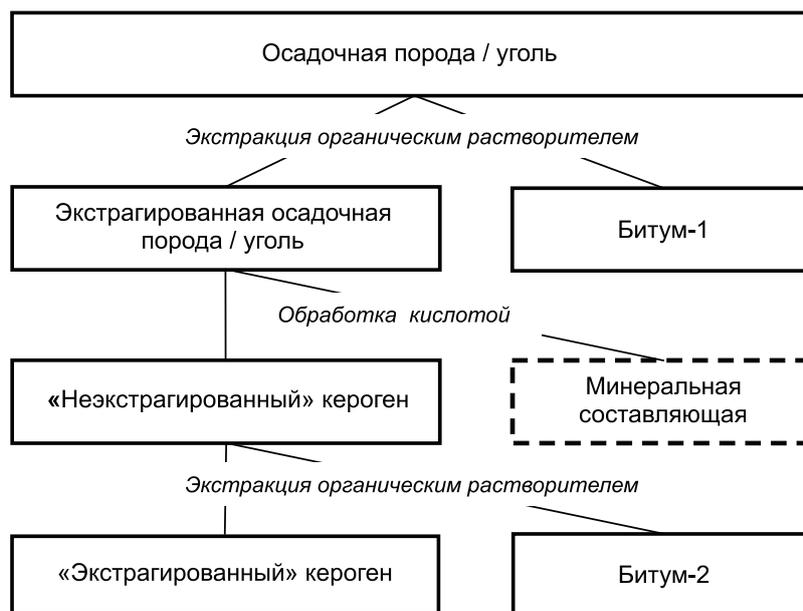


Рис. 1. Схема отделения битумов и керогена

Показано, что после проведенных процедур существенная часть захваченных углеводородов по-прежнему остается в керогене. Данный вывод подтверждался наличием пика S_1 при пиролизе «экстрагированного» керогена, которого после указанных обработок быть не должно. Определено, что среди захваченных компонентов весьма значима группа насыщенных углеводородов $C_{15}-C_{35}$. Из-за того, что в экспериментах не было обнаружено принципиальной разницы между выходом «битумов-2» в углях и сланцах (вещества с минимальной и значительной минеральной составляющей, соответственно), предположили, что захват свободных углеводородов осуществляется в основном структурой керогена.

В опытах, выполненных на образцах юрских пород шельфа Норвегии, было обнаружено, что органическим растворителем извлекается многократно больше свободных углеводородов, чем выходит при пиролизе. Сумма пиков S_1 для целого образца, «неэкстрагированного» и «экстрагированного» керогенов в процедуре Rock-Eval дала втрое меньшее значение при сопоставлении с суммой «битум-1» + «битум-2». Первый показатель для 26 образцов лежит в интервале 20–30 мг/г ТОС (ТОС – total organic carbon), второй – 70–100 мг/г. То есть, в рассматриваемом случае при пиролизе в пике S_1 выходит лишь небольшая часть всех битумов [4].

После последовательной обработки породы органическим растворителем до и после деминерализации существенная часть свободных углеводородов по-прежнему остается в керогене.

Низкотемпературный интервал. При пиролизе керогена анализируются два процесса: термическое испарение, связанное с пиком S_1 , и деструкция, связанная с пиком S_2 . Четкой границы по температуре между ними не установлено. В работе [5] процесс термического испарения отнесен к температурному интервалу до 200°C. В работе [6] на хроматограммах образцов с разных глубин миоценового возраста двойные пики (пары n-алкен/n-алкан), которые появляются при деструкции, отсутствовали до 280°C. По настоящее время в экспериментах по Rock-Eval предел термического испарения обычно ограничивают температурой 300°C [7–9]. Однако есть много экспериментов, показывающих, что термическое испарение возможно и при более высоких температурах.

Высокотемпературный интервал. Одновременное существование термического испарения и деструкции на температурном интервале выше 300°C отмечалось во многих работах, в частности [6, 10, 11]. В работе [6] при анализе хроматограмм образцов с разных глубин показано, что на интервале 320–550°C помимо деструкции (фиксируемой на хроматограммах присутствием двойных пиков) имеется еще один процесс, а именно термическое испарение, определяемое по присутствию одинарных пиков насыщенных углеводородов. На одновременное присутствие термического испарения и деструкции указывают хроматограммы при пиролизе углей и сланцев в работе [10]. Наличие двух процессов на высокотемпературном интервале при пиролизе углей: быстрого выхода захваченных

насыщенных углеводородов, отнесенного авторами к термодесорбции, а затем медленного выхода углеводородов, ассоциированного с деструкцией, было установлено на примере выхода $n\text{-C}_{12}$, $n\text{-C}_{24}$ [11].

Связь захваченных углеводородов с термическим испарением и деструкцией. В работе [6] исследовалось явление извлечения органическим растворителем многократно большего количества свободных углеводородов, чем их выходит при пиролизе. Сравнивались результаты термического преобразования по Rock-Eval двух образцов породы миоценового возраста (кремнеземистые глины с примесью карбоната, нижний образец с 2483 м, верхний образец с 1075 м) без предварительной обработки растворителем с результатами обработки этих же образцов дихлорметаном.

Было показано, что при пиролизе на температурном интервале до 280°C в процессе термического испарения на хроматограммах не просматриваются насыщенные углеводороды – для верхнего образца выше C_{21} , для нижнего образца выше C_{29} . В случае воздействия органическим растворителем при этих же температурах на хроматограммах вышедших в растворитель компонентов обнаружено присутствие большого количества насыщенных углеводородов: и для верхнего, и нижнего образца до C_{33} .

То есть, выявлено, что углеводороды $C_{21}\text{--}C_{33}$ для верхнего и $C_{29}\text{--}C_{33}$ для нижнего образца присутствуют в породе, но не выходят в пике S_1 . Это означает, что и при более высоких температурах захваченные компоненты десорбируются, вносят свой вклад в пик S_2 , добавляясь к летучим, выходящим при деструкции керогена. При этом они могут испытывать частичную деструкцию.

Переход от термического испарения к деструкции не мгновенный процесс. Имеется некоторый температурный интервал, когда освобождаются компоненты двойственной природы [6]. На интервале $300\text{--}550^\circ\text{C}$ высокомолекулярные углеводороды, продолжающие освобождаться в процессе термического испарения, искажают характеристики пика S_2 . Это может приводить к завышению водородного индекса до 40%, определяемого по пику S_2 [4]. При этом, чем больше масса свободных углеводородов, тем меньшее их количество выходит на низкотемпературном интервале и большее при $T > 280^\circ\text{C}$.

Бимодальные пики

Кроме пирограмм с обычным расположением пиков S_1 и S_2 зафиксированы более сложные случаи, в частности, бимодальные

пики, в которых вместо одного пика S_2 появляется «сдвоенный» пик с подпиками, обозначаемыми как S_{2a} и S_{2b} . В одних случаях пики могут быть очень близкими, практически сливаться, в других случаях пик S_{2a} сильно смещается и располагается далеко от пика S_{2b} . Отмечается, что если в образцах породы содержатся битумы, которые не могут полностью удалиться органическими растворителями, то существуют бимодальные пики. Порода-коллектор, не содержащая битумов, характеризуется низкими пиками S_1 и S_{2a} .

В работе [1] определены компоненты, выходящие в указанных пиках. На температурном интервале до 400°C в пике S_{2a} наблюдалось высвобождение углеводородов в процессе термического испарения. Интервал ориентировочно $400\text{--}600^\circ\text{C}$ был отнесен к деструкции – к пику S_{2b} . Несмотря на то, что температурные области пиков S_{2a} и S_{2b} могут быть близкими и перекрываться, они имеют разный физический смысл.

Нормальные n -алканы $C_1\text{--}C_{40}$ (пик S_1 и подпик S_{2a}), по мнению авторов [1], были получены при термическом испарении. В пике S_1 присутствовали компоненты $C_1\text{--}C_{15}$, которые можно условно обозначить как «легкая нефть». В пике S_{2a} – компоненты $C_{15}\text{--}C_{40}$ «тяжелая нефть». В пиках S_{2b} и S_4 – асфальтены и смолы (деготь < 5 , битум > 15 мг УВ/г породы) [1].

Сопоставление пиков с составом углеводородов, насыщающих породы. Рассмотрим зависимость формы и положения пиков S_1 , S_{2a} , S_{2b} от состава флюидов, насыщающих породы.

На рис. 2 представлены результаты исследований по Rock-Eval 6 на образцах песчаника (по данным работы [12]). Образец породы, насыщенный легкой нефтью, как правило, дает пик S_1 . Для породы, насыщенной обычной нефтью, отмечается высокий пик S_1 , а также пик с температурой максимума 270°C (кривая 1). Такая температура недостаточна для деструкции, поэтому пик отнесен к термическому испарению и обозначен как S_{2a} .

Породы с нефтью, богатой смолами и асфальтенами, как правило, дают бимодальные пики S_{2a} и S_{2b} . Порода, насыщенная смолистой нефтью (Tar Level), имеет бимодальный пик (кривая 2), состоящий из относительно небольшого пика S_{2a} , соответствующего выходу захваченных породой углеводородов, и связанного с деструкцией пика S_{2b} . Эти два пика далеко разнесены по температуре (на 200°C). В случае породы, насыщенной пиробитумом (кривая 3) отмечается пик S_2 , в котором заметен слабо выраженный подпик S_{2a} .

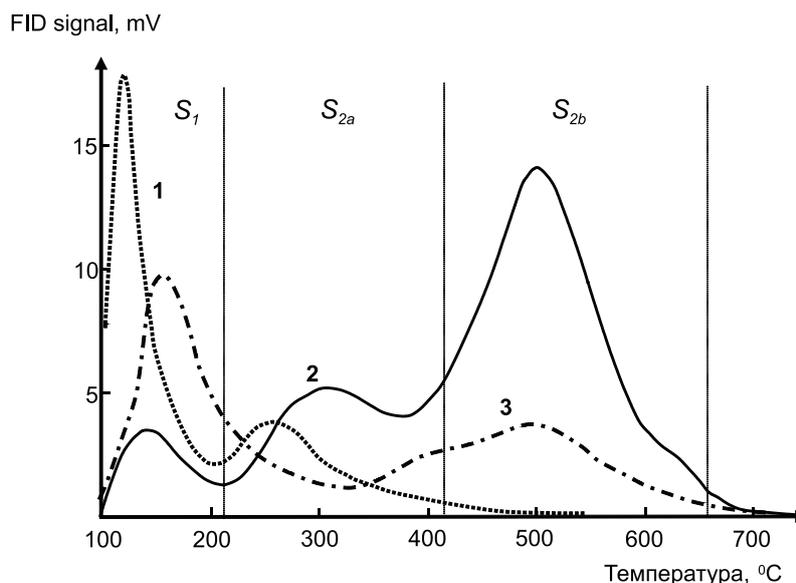


Рис. 2. Зависимость формы и положения пиков от насыщающих флюидов (по данным [12]): 1 – порода с обычной нефтью; 2 – порода, насыщенная смолистой нефтью (Tar Level); 3 – порода, насыщенная нефтью, богатой асфальтенами (Pyrobitumen)

Из рисунка видно, что с ростом молекулярной массы пики S_1 и S_{2a} смещаются в сторону больших температур. Для пика S_1 это вполне объяснимо. Известно, чем больше молекулярная масса, тем выше температура кипения компонентов. Также, чем длиннее молекула, тем больше площадь ее взаимодействия с поверхностью, тем при более высоких температурах происходит десорбция.

То, что положение пика S_{2a} похожим образом зависит от молекулярной массы, свидетельствует о том, что и здесь происходит нечто подобное: связь компонентов, выходящих в пике S_{2a} , с породой определяется, скорее всего, силами, отличными от химических. Напомним, что выход компонентов в пике S_{2b} начинается при температуре, когда возможен разрыв химических связей.

Рассмотрим пирограммы твердых битумов, являющихся продуктами преобразования нефтей в различных пластовых условиях. Исследовались твердые битумы из венд-кембрийских отложений Восточной Сибири [13]. Образцы были подвергнуты экстракции хлороформом с последующей обработкой соляной и плавиковой кислотой, удалившей минеральную часть. В этом отношении они являются некоторым аналогом керогена. На рис. 3 приведены пирограммы асфальтитов, керитов и антраксолитов – членов твердых битумов в ряду последовательного преобразования: нефти → асфальты → асфальтиты → кериты → антраксолиты (по данным работы [13]). Можно видеть, что наблюдаются по-

хожие явления, что и для необработанных образцов пород, рассмотренных выше.

В асфальтитах имеются пики S_{2a} и S_{2b} , соответствующие захваченным и потенциально возможным углеводородам (рис. 3, кривая 1). В керитах отмечается пик S_{2b} (кривая 2), в антраксолитах он очень мал (кривая 3), либо отсутствует вовсе.

Следует заметить, что для всех изученных образцов, несмотря на тщательную экстракцию хлороформом, присутствуют низкотемпературные пики S_1 (см. рис. 3), которых быть не должно. Появление низкотемпературных пиков можно объяснить эффектом захватывания свободных углеводородов структурой битума. По мнению авторов [13], появление пика S_1 связано с термодесорбцией углеводородов из узких либо закрытых пор, а также с наличием газожидкостных включений, недоступных для растворителя. Возникновение пиков S_1 и S_{2a} можно связать с поступлением порций флюидов снизу, их захватыванием структурой битума. Отметим, что корреляция между глубиной и суммой выхода в пиках S_1 и S_2 не просматривается.

Механизмы захвата углеводородов

Появление промежуточного пика S_{2a} вызывает много вопросов из-за того, что непонятна природа сил, удерживающих компоненты, выходящие в данном пике. Не ясно, за счет чего свободные углеводороды остаются в структуре керогена.

На роль сил, удерживающих углеводородные компоненты внутри керогена,

претендуют π - и водородные связи, также называют эффект пространственного удерживания, адсорбционные силы [3]. π -связи, образуются за счет перекрытия р-орбиталей, расположенных перпендикулярно линии, соединяющей атомы. Они являются менее сильными, чем σ -связи. Энергия водородных связей в 5-10 меньше энергии типичной химической связи, но многократно больше ван-дер-ваальсовых. К образованию водородной связи способны атомы O, N, F, Cl, Br и в меньшей степени C

и S. При объемном удержании структурой керогена предполагается, что свободные углеводороды не могут выйти, так как пространственная структура керогена блокирует их подвижность, перекрывая каналы выхода. В случае длинных и разветвленных молекул можно также говорить про геометрическую блокировку, которая не позволяет им покинуть кероген. Роль указанных составляющих в общей сумме факторов, удерживающих углеводороды внутри керогена, остается не вполне ясной.

Относительная интенсивность

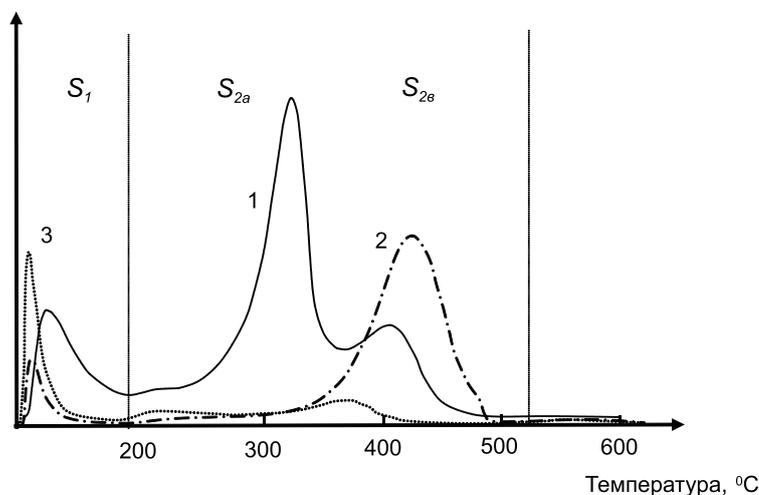


Рис. 3. Пирограммы битумов (по данным работы [13]):
1 – асфальтиты, 2 – кериты, 3 – антракосолиты

Отметим, что углеводородные компоненты, выходящие в пиках S_1 и S_{2a} , образуют непрерывный ряд с увеличивающейся молекулярной массой (к пику S_1 отнесены компоненты до C_{15} , к пику S_{2a} – компоненты $C_{15}-C_{40}$ [1]). При этом пик S_{2a} располагается между пиками S_1 и S_{2b} и всегда обособлен от пика S_1 . Если бы с пиком S_{2a} были связаны те же ван-дер-ваальсовые силы, что и с S_1 , тогда были бы известны случаи существования слитного пика, объединяющего S_1 и S_{2a} . Отсюда можно предположить, что взаимодействия, удерживающие углеводороды в пике S_{2a} , являются промежуточными по энергии между ван-дер-ваальсовыми (пик S_1) и химическими (пик S_{2b}).

Максимальная температура пика S_{2a} , наблюдаемая в [1], приходится на 270°C , которой, недостаточно для деструкции, из-за чего данный пик был отнесен к термическому испарению. При исследовании образцов с высоковязкими нефтями было показано, что пик S_{2a} смещается в сторону более высоких температур до $320-350^\circ\text{C}$ [12]. Это может означать, что положение пика S_{2a} , по-

добно S_1 , определяется молекулярной массой компонентов, а не энергией химических связей.

При исследовании образцов пород, насыщенных разными типами нефтей [12] обнаружено появление хорошо выраженного промежуточного пика S_{2a} в случае наличия большой смолистой части, и его отсутствие при преобладании асфальтенов. В нефтях, смолы образуют оболочку вокруг асфальтенового ядра, удерживающую асфальтены от осаждения [14,15]. Смолы обладают много большей молекулярной массой, чем «обычные» нефтяные углеводороды. В этой связи, как представляется, именно смолы определяют выход компонентов в пике S_{2a} . Смолы испаряются при существенно больших температурах, чем «обычные» углеводороды, что, вероятно, и является причиной разделения пиков S_1 и S_{2a} .

Основываясь на подобии асфальтенов и керогена [16] и данных работы [13], можно предположить, что внутри керогена смолы окружают ароматические ядра. Углеводороды, захваченные керогеном,

отличаются от углеводородов, выходящих в пике S_1 , тем, что они со всех сторон окружены асфальто-смолистыми составляющими керогена. Можно представить, что кероген, это некоторая конденсированная (псевдожидкая) фаза, образованная ароматическими ядрами и соединяющими их мостиковыми цепочками. Наличие такой фазы дает возможность свободным углеводородным компонентам удерживаться внутри нее при больших температурах, чем при сорбции на поверхности пор породы.

Таким образом, из-за высокой молекулярной массы смол, а также значительных сил удерживающих их в указанной оболочке, смолы (ароматические фрагменты, не связанные с керогеном химическими силами) будут выходить из него при повышенных температурах. Как и в случае пород с высоковязкими нефтями, именно смолы определяют выход основной массы компонентов в пике S_{2a} при пиролизе керогена. Высокая молекулярная масса смол является причиной температурного разделения пиков S_1 и S_{2a} . Вместе с выходом смол в пике S_{2a} будут выходить углеводородные компоненты с меньшей молекулярной массой, удерживаемые

ранее в оболочке из смол. Наличие высокого пика S_{2a} , вероятно, свидетельствует о высокой доле в керогене смолоподобных ароматических фрагментов, которые не соединены друг с другом мостиковыми связями. Присутствие большого количества удерживаемых керогеном компонентов может говорить также и о захвате им углеводородов из восходящего углеводородного потока [18].

Похожие явления будут происходить не только при температурах термического испарения, но также в начале деструкции, когда при обрыве лабильных гетероатомных связей смолоподобные фрагменты начнут отделяться от керогена и выходить в пике S_{2b} . Заметим, что в асфальтовых нефтях фрагменты, составляющие асфальтены, образуют прочный каркас, скрепленный химическими связями, который не разрушается даже при высоких температурах. В таких случаях пик S_{2a} может отсутствовать.

Пересекающиеся процессы. Освобождение углеводородов происходит как во время термического испарения, так и при крекинге. Разделение процессов, как правило, производят по межпиковому минимуму – температуре T_2 (см. рис. 4а).

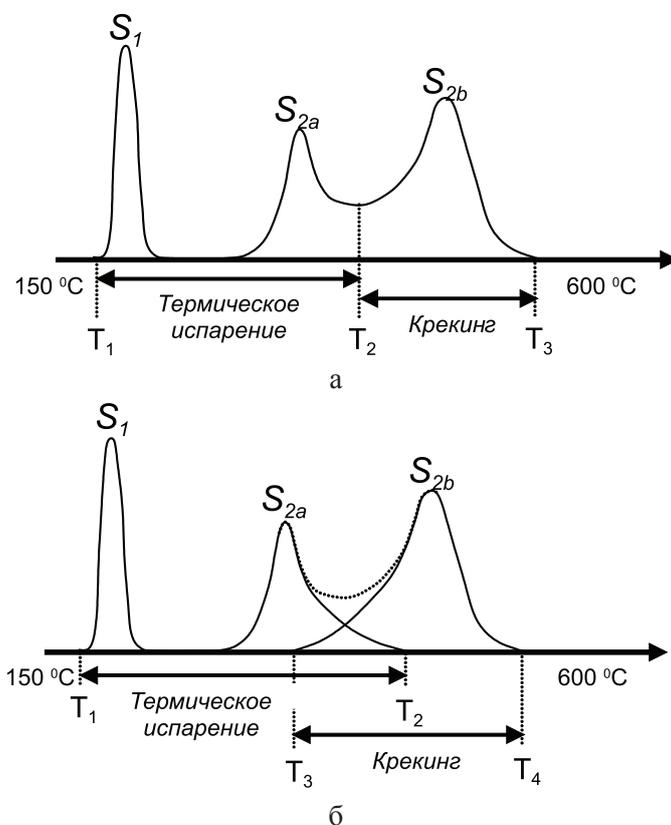


Рис. 4. Схема сопоставления происходящих процессов и пиков пиролиза

Такое разделение не вполне корректно. На интервале 320–550°C хроматограммы указывают на одновременное протекание обоих процессов. Присутствуют как двойные пики н-алканов/н-алкенов (крекинг), так и отдельные пики н-алканов (термическое испарение) [6]. Отсюда следует, что термическое испарение продолжается и при крекинге, то есть на интервале T_3 – T_2 (рис. 4b). Из рисунка видно, что продукты деструкции, хотя бы в минимальных количествах будут находить и в температурном интервале, характерном для пика S_{2a} .

В случае, когда отмечается единый пик S_2 , вполне возможно, что он получен наложением пиков S_{2a} и S_{2b} , которые визуальнo неотделимы друг от друга. В этом случае наряду с продуктами деструкции, будут выходить также и ранее захваченные свободные углеводороды, сначала более легкие, а затем и тяжелые (ароматические соединения, смолы и асфальтены).

Влияние термического испарения на характеристики пика S_2 и, как следствие, на спектр энергий активации, изучалось в работе [17]. Отмечается, что в аппаратах пиролиза известных типов фактически замедляется выход летучих, а не непосредственно продуктов деструкции. Выход летучих происходит с некоторой временной задержкой, связанной с накоплением газовых компонентов, последующим вытеснением их породы жидких фракций при достижении некоторого предельного давления. Процессы деструкции и транспорта детально моделировались с помощью программного продукта PYROL. Показано, что разницу между получаемой энергией активации и истинной, достигающую нескольких градусов, можно объяснить задержкой с выходом захваченных породой углеводородов. Таким образом, если не учитывать эффект термического испарения, спектр энергии активации может искажаться. При пиролизе по Rock-Eval обычно получают интегральный пик S_2 , который связывают только с деструкцией. В реальности выше 300°C может присутствовать термическое испарение, которое обычно не учитываются. Захваченные углеводороды могут привести к неправильной интерпретации результатов эксперимента, повлиять на получаемый спектр энергии активации. Прежде чем определять параметры кинетические модели, требуется убедиться, что на анализируемом температурном интервале нет проявлений термического испарения.

В результате проведенного анализа можно сделать следующие выводы.

• Существует общее явление, заключающееся в захвате свободных углеводородов,

характерное для широкого класса веществ. Данное явление наблюдается для пород, насыщенных нефтями (обычными, смолистыми, асфальтовыми), для битумов, содержащих ароматические структуры, для керогена. Во всех случаях имеется разная степени выраженности бимодальный пик S_{2a} – S_{2b} . Пик S_{2a} обусловлен преимущественно термодесорбцией, пик S_{2b} деструкцией.

• Пик S_{2a} появляется в присутствии смол во флюидах, насыщающих образец. Предполагается, что температурный разрыв между пиками S_1 – S_{2a} обусловлен значительным превышением молекулярной массы смол над массой «обычных» углеводородов и, следовательно, повышенной температурой десорбции смол, составляющей оболочку вокруг асфальтоновых ядер. Вместе со смолами будет выходить также и более легкие компоненты, далее не удерживаемые внутри оболочки.

• С ростом молекулярной массы захваченных углеводородов пик S_{2a} смещается в сторону повышенных температур. В результате на этапе деструкции выходят не только продукты деструкции, но также отмечается термодесорбция, связанная с освобождением ранее захваченных углеводородов. На температурном интервале 300–550°C имеет место одновременное существование термического испарения и деструкции. Высокомолекулярные углеводороды, продолжающие выделяться в процессе термического испарения на высокотемпературном интервале, искажают характеристики пика S_2 , определяющего спектр энергии активации.

• Структура керогена, образованная ароматическими ядрами и соединяющими их мостиковыми цепочками, создает возможность свободным углеводородам эффективно удерживаться внутри «псевдожидкой» фазы. Из-за высокой молекулярной массы смол, смолоподобные фрагменты и связанные с ним другие углеводородные компоненты, будут выходить из керогена при повышенных температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 11-05-00193а.

Список литературы

1. Эспиталие Дж., Дроует С., Макуис Ф. Оценка нефтеносности с помощью прибора Rock-Eval с компьютером // Геология нефти и газа. – 1994. – № 1. – С. 23–32.
2. Галушкин Ю.И. Моделирование осадочных бассейнов и оценка их нефтегазоносности. – М.: Научный мир, 2007. – 456 с.
3. Behar F., Vandenbroucke M. Characterization and quantification of saturates trapped inside kerogen: Implications for pyrolysate composition // Org. Geochem. – 1988. – Vol. 13. – № 4–6. – P. 927–938.

4. Wilhelms A., Steve R. L., Leythaeuser D. Influence of bitumen-2 on Rock-Eval pyrolysis // *Org. Geochem.* – 1991. – Vol. 17. – № 3. – P. 351–354.
5. Espitalie J., Ungerer P., Irwin I., Marquis F. Primary crating of kerogens. Experimenting and modeling C1, C2-C5, C6-C15 and C15+ classes of hydrocarbons formed // *Org. Geochem.* – 1998. – Vol. 13. – № 4-6. – P. 893–899.
6. Solli H., BJORoy M., Leplat P., Hall K. Analisis of organic matter in small rock samples using combined thermal extraction and pyrolysis-gas chromatography // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* – 1984. – Vol.7. – P. 101–119.
7. Behar F., Beaumont V., De B. Penteado H.L. Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments // *Oil&Gas Science and Technology – Rev.IFP.* – 2001. – Vol. 56. – № 2. – P. 111–134.
8. Keum M., Dieckmann V. Predicting the timing and characteristics of petroleum formation using tar mats and petroleum asphaltenes: A case study from the Northern North sea // *Journal of Petroleum Geology.* – 2006. – Vol. 29. – № 3. – P. 273–296.
9. Birdwell J.E., Ruble T.E., Christopher D.L., Roper D.R., Walker G. Differentiating organic carbon residuel in spent oil // 30th Oil Shale Symposium Colorado School of Mines, 18-20 October 2010. – P. 1–21 (www.costar-mines.org/oss/30/paper/Paper_09-02-Birdwell_Justin.pdf).
10. Noble R.A., C.H. Wu, Atkinson C.D. Petroleum generation and migration from Talang Akar coals and shales offshore N.W. Java, Indonesia // *Org. Geochem.* – 1991. – Vol. 17. – № 3. – P. 363–374.
11. Behar F., Tang Y., Liu J. Comparison of rate constants for some molecular tracers generated during artificial maturation of kerogens: Influence of kerogen type // *Org. Geochem.* – 1997. – Vol. 26. – № 3–4. – P. 281–287.
12. Lafargue E., Marquis F., Pillot D. Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies // *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP.* – 1998. – Vol. 53. – № 4. – P. 421–437.
13. Меленевский В.Н., Борисова Л.С., Тимошина И.Д. Пиролитическая характеристика твердых битумов ряда кериты – антраксолиты // *Геология нефти и газа.* – 2008. – № 4. – С. 40–45.
14. Victorov A.I., Firoozabadi A. Thermodynamic Micellization Model of Asphaltene Precipitation from Petroleum Fluids // *AIChE Journal.* – 1996. – Vol. 42. – № 6. – P. 1753–1764.
15. Victorov A.I., Smirnova N.A. Description of asphaltene polydispersity and precipitation by means of thermodynamic model of self-assembly // *Fluid Phase Equilibria.* – 1999. – Vol. 158-160. – P. 417–480.
16. Behar F., Pelet R. Pyrolysis-gas chromatography applied to organic geoghemistry: Strucural similarities between kerogens and asphaltenes from related rock extracts and oils // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* – 1985. – Vol. 8. – P. 173–187.
17. Burnham A.K., Braun R.L. Development of a detailed model of petroleum formation, destruction, and expulsion from lacustrine and marine sours rocks // *Org. Geochem.* – 1990. – Vol. 16. – № 1-3. – P. 27–29.
18. Баталин О.Ю., Вафина Н.Г. Температура и глубина образования нефти // *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений.* – 2012. – № 11. – С. 53–61.