

GEOCHÉMIA PEVNÝCH BITUMÉNOV; IMPLIKÁCIE PRE KORELÁCIU S ROPAMI

JÁN MILIČKA a LUKÁŠ KUDLIČKA

*Katedra geochemie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4
milicka@fns.uniba.sk, kudlicka1@uniba.sk*

Došlo 24.1.17, prepracované 28.8.17, prijaté 13.10.17.

Kľúčové slová: pevné bitumény, alterácia ropy, korelácie prírodných bituménov a röp

Obsah

1. Úvod
2. Vznik a formy výskytu pevných bituménov v prírode
3. Fyzikálno-chemická charakteristika pevných bituménov
4. Chemické zloženie pevných bituménov
5. Možnosti vzájomných korelácií bituménov, röp a extraktov zdrojových hornín uhl'ovodíkov
6. Záver

1. Úvod

Pevné bitumény vznikajú v prírodnom procese zmeny kvality ropy. Ropa vzniká v sedimentárnych geologických formáciách ako produkt tepelnej premeny odumretej organickej hmoty v zodpovedajúcich fyzikálno-chemických podmienkach, v tzv. zdrojových horninách^{1,2}. Po dosiahnutí zóny tvorby ropy v príslušných hĺbkach pri horninovej teplote v rozmedzí 100–150 °C (cit.³) môže v priaznivých podmienkach dôjsť k jej vytesneniu z jemnozrnných zdrojových hornín a následnej migrácii kvapalných uhl'ovodíkov do okolitých, pórovitejších a priepustnejších hornín. V závislosti od geologických štruktúr a ich tektonického vývoja sa môžu týmto mechanizmom vytvoriť až ložiskové akumulácie, v ktorých ropa začína podliehať fyzikálno-chemickým a chemickým zmenám.

V iných prípadoch ropa migruje vplyvom tlaku existujúcich sprievodných kvapalných a plyných flúid v smere tlakového gradientu, niekedy až k zemskému povrchu. V závislosti od geologických podmienok potom dochádza k alterácii pôvodnej ropy za vzniku degradačných produktov, teda polotuhých až tuhých bituménov, resp. asfaltov.

Cieľom príspevku je podať informácie o možnosti využitia detailného štúdia najmä chemického zloženia prírodných asfaltov a ich vzájomné korelácie s pôvodnými ropami, ktoré môžu významne pomôcť pri vyhľadávaní ložísk ropy.

2. Vznik a formy výskytu pevných bituménov v prírode

Pevné bitumény majú svoj pôvod v surovej rope rôzneho genetického pôvodu a teda aj variabilného molekulárneho zloženia a nachádzajúcej sa v danom prostredí v rôznom stupni termálnej zrelosti. Pojem pevný bitumén preto v sebe zahŕňa celú škálu konečných produktov alterácie ropy s rozličnými vlastnosťami z pohľadu fyzikálno-chemických vlastností, chemického zloženia a genetického pôvodu.

Po zachytení ropy v kolektorských horninách je jej zloženie modifikované mechanizmom biologickej degradácie, gravitačnej segregácie, migračnej separácie deasfaltizácie a termálnej alterácie⁴⁻⁶.

Najdôležitejším geologickým faktorom degradácie ložiskových pascí je porušenie tesnosti krycieho (protektorského) komplexu, napr. vrásnením, alebo eróziou. Migrácia uhl'ovodíkov sa v takom prípade obnoví a voľným únikom ropy sa ložisko postupne znehodnocuje.

Kvalita ropy sa zhoršuje tým, že v dôsledku oxidácie a odparenia ubúda prchavý podiel uhl'ovodíkov a pribúdajú ťažké – asfaltenické frakcie. Tento proces sa týka predovšetkým toho podielu ropy, ktorý migruje napr. z netesnej ložiskovej akumulácie smerom k povrchu. Pri úplnej degradácii ropy dôjde k úniku plyných a kvapalných uhl'ovodíkov a zo zvetranej zoxidovanej ropy vznikajú pevné bitumény – asfalty, často v ložiskovom množstve.

Biodegradácia

Biodegradácia je proces, pri ktorom baktérie spotrebávajú v závislosti od oxidačno-redukčných podmienok prostredia kyslík buď voľne prístupný, prípadne rozpustný v pórovej vode, resp. v anoxických podmienkach je pre baktérie kyslík dostupný napr. v sulfátových iónoch. Pri metabolických pochodoch potom dochádza k selektívnej oxidácii uhl'ovodíkov v poradí *n*-alkány, izo-alkány, cykloalkány a nakoniec aromatické uhl'ovodíky^{1,8}. Tento proces prebieha v prírodných podmienkach pri teplotách pod 80 °C (cit.⁹). Prítomnosť meteorických vôd obsahujúcich rozpustený kyslík, prípadne dusičnany a fosfáty ho tiež podporuje¹⁰. Z tohto dôvodu sa efekt biodegradácie často uplatňuje na kontakte ropa-voda. Fyzikálny efekt biodeg-

radácie sa prejavuje vo zvýšení hustoty a viskozity ropy^{10,11}.

Vymývanie vodou

Biodegradácia je často sprevádzaná efektom vymývania uhlíkovodíkov vodou (water washing). Uplatní sa najmä v prípade, ak dôjde k intenzívnejšiemu kontaktu ropy s vadóznymi vodami^{6,12,13}. V nich sa do určitej miery rozpúšťajú najmä ľahšie *n*-alkány a tiež aromatické zložky s nízkym bodom varu (benzén, toluén, xylén), ktoré sú vymyté medzi prvými. Výsledné fyzikálne zmeny v zložení ropy sú podobné ako pri biodegradácii¹⁴. Biodegradácia aj vymývanie uhlíkovodíkov vodou sa dá predpokladať predovšetkým v ložiskách uložených relatívne plytko pod povrchom, teda v dosahu vadóznych vôd. Ropy vyvierajúce až na povrch sú okrem biodegradácie postihnuté aj oxidáciou, ľahké uhlíkovodíky sú odparované. V dôsledku toho dochádza k zvyšovaniu hustoty takýchto rôp, obohateniu o dusík, síru, kyslík a vytvoreniu asfaltických povlakov v okolí výveru.

Deasfaltizácia

Ďalším procesom vedúcim k degradácii ropy je deasfaltizácia (deasphalting), pri ktorom dochádza k vyvráždaniu ťažkých asfaltických zložiek. Vyvráždanie je zapríčinené prísunom ľahkých uhlíkovodíkov v rozmedzí C₁ až C₆, ktoré premigrovali z hlbšieho a termálne zrelšieho zdroja do pôvodnej plytkšie uloženej ropnej akumulácie. Tieto nízko molekulárne uhlíkovodíky po rozpustení v ropnej akumulácii spôsobia jej expanziu a vyvráždanie asfalténov^{2,15,16}. Následkom toho sa zníži hustota ropy koexistujúcej s vyvráždaným asfaltom. Ľahšie uhlíkovodíky môžu ľahšie vyprchať a sú tiež náchylnejšie k difúzii. V súvislosti s procesom deasfaltizácie bol pozorovaný jav tzv. gravitačnej segregácie vo vertikálne uložených ložiskách s malým teplotným rozdielom medzi vrchnou a spodnou časťou ložiska^{17,18}. Vrcholové časti takejto akumulácie obsahujú viac rozpusteného plynu a ľahkých uhlíkovodíkov, smerom dolu hustota ropy naopak progresívne vzrastá.

Termálna alterácia

Zmeny v zložení akumulovanej ropy v ložisku vplyvom zvyšujúcej sa teploty so vzrastajúcou hĺbkou uloženia je možné prirovnáť k zmenám v zložení organickej hmoty počas jej termálneho zrenia v zdrojových horninách v priebehu diagenézy, katagenézy a metagenézy^{1,2}. To znamená, že ťažšie zložky sú postupne termálne štiepené na ľahšie až na úroveň metánu. Pri horninových teplotách nad 160 °C môže byť ropné ložisko z geologického pohľadu deštruované počas relatívne krátkeho časového úseku¹⁸.

Celkové svetové zásoby rôznych foriem pevných bituménov sa odhadujú na mnoho mil. ton^{19–21} a predstavujú významné, tzv. nekonvenčné zdroje ropy. Označujú sa ako bituménové piesky (bituminous sands), ropné piesky

(oil sands), tiež asfaltické piesky (tar sands). Ropa sa z nich potom neťaží klasickým spôsobom, ale sa získava technologicky^{22–24}. Obrovskú časť týchto zásob tvoria asfaltické piesky Alberta v Kanade a vo Venezuele. V iných prípadoch vystupujú bitumény ako výplne puklín, alebo ako impregnácie v klastických polohách hornín, do ktorých namigrovali zo zdrojových hornín podobne ako ropa. Niekedy sa vyskytujú tiež v podobe žíl a jazier.

V Českej republike sú povrchové výskyty asfaltov viazané predovšetkým na karpatské flyšové pásmo v severovýchodnej časti republiky²⁵, na Slovensku sa vyskytujú v SZ a SV časti flyšového pásma^{25,26} a v okrajových častiach sedimentačného priestoru centrálno-karpatského paleogénu^{27,28}.

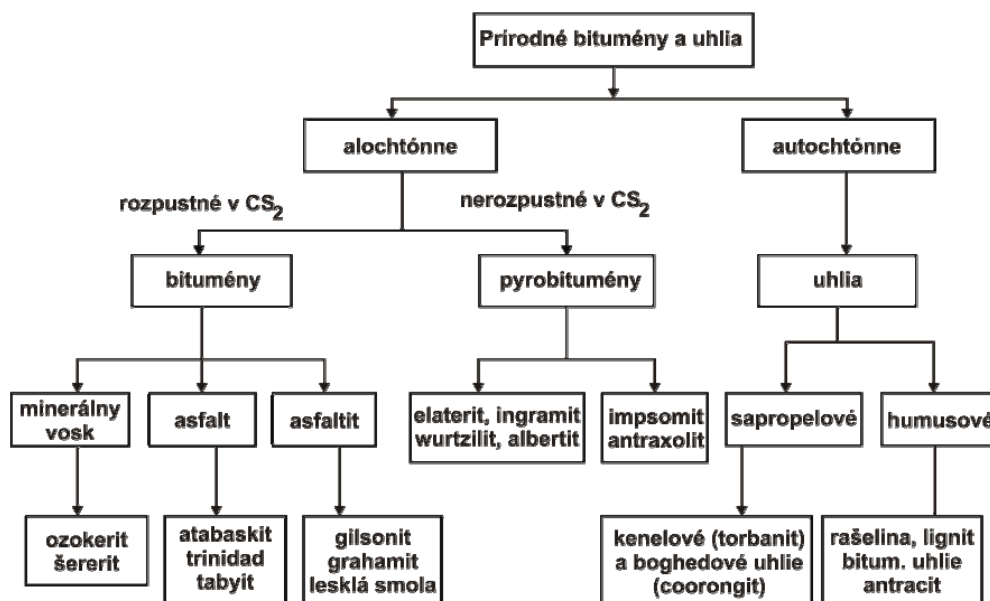
3. Fyzikálno-chemická charakteristika pevných bituménov

Pevné bitumény predstavujú viskóznou polotuhú až tuhú hmotu hneď až čiernej farby. Viskozita pevných bituménov závisí od teploty, pri zahrievaní prechádzajú plynule od pevného stavu cez poloplastický a plastický až po tekutý. Pri teplotách 100–150 °C sa tavia. Okrem pyrobituménov sú rozpustné napr. v sírouhlíku a v organických rozpúšťadlách (chloroform, toluén) a sú nerozpustné vo vode. V pevnom stave majú lastúrový lom a špecifickú hmotnosť 1,0–1,3 g cm⁻³. Prírodný asfalt zároveň často obsahuje minerálnu prímes, najmä piesok a úlomky hornín, tiež vodu a plyny. Väčšinou impregnuje pórovité horniny, hlavne piesky, vápence alebo brekcie. Bitumény vyvráždané v kolektorských horninách výrazne znižujú ich priepustnosť³⁰.

V súčasnosti existuje viacero klasifikácií pevných bituménov, ktoré sú najčastejšie založené na ich fyzikálno-chemických vlastnostiach, napr. na základe rozpustnosti/nerozpustnosti v sírouhlíku (obr. 1) a v organických rozpúšťadlách, na ich viskozite, špecifickej hmotnosti, na základe atomárnych pomerov H/C, S/C, N/C (cit.^{31,32}), optických charakteristík^{33,34}, ako aj na základe genézy z pôvodného zdroja^{7,35}. Tieto generické klasifikácie majú však len obmedzený význam z hľadiska posúdenia ich pôvodu. Z toho dôvodu sa študuje predovšetkým detailné molekulárne zloženie jednotlivých vyextrahovaných frakcií. Existuje viacero extrakčných postupov v jednotlivých geochemických laboratóriách, všeobecne extrakcia zahŕňa rozpustenie pevných bituménov v organických rozpúšťadlách, napr. v dichlórmetáne^{40,41}, prípadne v zmesi s metanolom, alebo izo-oktánom. Z extraktu sú pridaním *n*-pentánu vyvráždané asfaltény. Fluidná frakcia – maltény, obsahuje nasýtené a aromatické uhlíkovodíky a prírodné živice^{29,41}.

4. Chemické zloženie pevných bituménov

Prírodné pevné bitumény vykazujú variabilné chemické vlastnosti v závislosti od chemického zloženia pôvodnej ropy. Je to zmes prevažne vysokomolekulárnych alifatic-



Obr. 1. Klasifikácia pevných bituménov na základe ich rozpustnosti v sírouhľiku (upravené podľa Hunt³¹)

kých a aromatických uhľovodíkov a ich derivátov (najmä kondenzované polycyklické aromatické uhľovodíky). Z hľadiska elementárneho zloženia obsahujú v priemere 85 % uhlíka, 10 % vodíka, a menšie množstvá kyslíka, dusíka a síry. Obsah síry v asfaltoch je veľmi variabilný, čo väčšinou odráža obsah síry v pôvodnej surovej ropе. Obsahujú tiež stopové množstvá niklu a vanádu³⁶.

V nasledovnom prehľade sú uvedené najbežnejšie variety pevných bituménov ako produktov degradácie ropy.

Prírodný (zemný) vosk

Najrozšírenejším prírodným voskom je ozokerit. Vyskytuje sa v napr. v Galícii, Utahu, Walese (hatchetit), Švajčiarsku (šererit) a ďalších lokalitách. Je to svetlozltý až tmavohnedý bitumén voskovitého vzhľadu rozpustný v sírouhľiku a organických rozpúšťadlách. Topí sa pri teplote nad 60 °C.

Ozokerity predstavujú zvyšky vysoko parafinických rôt³¹ a obsahujú predovšetkým nasýtené alkány s priamymi aj rozvetvenými reťazcami, tiež malé množstvo cykloalkánov. Aromatické uhľovodíky prakticky neobsahujú.

Asfalty a asfaltity

Asfalty sa bežne vyskytujú v mnohých častiach sveta, najmä v roponosných oblastiach, napr. gilsonit v Uinta Basin (USA), grahamit a asfalt v južnej Oklahome, Peru, Argentíne, Kube, na Trinidade a v Mexiku. Asfalt, lesklá smola a grahamit sa vyskytujú tiež na Kube a v oblasti Mŕtveho mora. Asfalt a asfaltit sa často nachádzajú v mno-

hých oblastiach Ruska, napr. na južnom Urale. Ďalej sú výskyty asfaltu známe v oblastiach štruktúrnych výzdvihov, kde sú obnažené ropné ložiská. Zvetralinové a zlomové kolekory predstavujú často ložiská asfaltov. Väčšina prírodných asfaltov pochádza z rôt morského pôvodu a pozostáva najmä z vysokomolekulárných aromatických aj alifatických uhľovodíkov s dlhými reťazcami. Obsahuje asfaltény, ktoré predstavujú zmes ťažkých zložiek vyvráňaných z ropy, v menších množstvách tiež dusík, síru a kyslík viazaných v heterocyklických zlúčeninách. Asfalty sú hydrofóbne a sú rozpustné v organických rozpúšťadlách a v sírouhľiku. V stopových množstvách obsahujú vanád a nikel. Topí sa v závislosti od zloženia v teplotnom rozsahu 60 až 100 °C (cit.³⁷). Varietami asfaltu sú tekuté gilsonit, atabaskit, tabyit a Bermudská smola.

Asfaltity sú prírodné bitumény podobné asfaltom, avšak neobsahujú minerálnu prímес a topia sa pri teplote nad 110 °C. Sú rozpustné v sírouhľiku ale nerozpustné v parafinckej ropе. Predpokladá sa, že sú odvodené od jazerného sapropelu a sú často späté s ropnými bridlicami³⁶. Časť asfaltitov predstavuje vytvrdené bitumény vytvorené v dôsledku polymerizácie asfaltenických zložiek, zatiaľ čo druhé predstavujú produkty termickej premeny v dôsledku zvyšujúcej sa teploty³¹. Do skupiny asfaltitov patrí gilsonit, lesklá smola a grahamit.

Pyrobitumény

Pyrobitumény sú tmavohnedé až čierne bitumény, ktoré sú v porovnaní s asfaltmi a asfaltitmi pevnejšie, netavia sa a sú prakticky nerozpustné v organických rozpúšťadlách a len málo rozpustné v sírouhľiku. Zatriedujú

sa do troch skupín³¹: bituménové polyméry – elaterit a wurtzilit; tvrdšie formy asfaltov a asfaltitov – Ingramit a Albertit; metamorfované bitumény – Impsonit a Antraxolit, ktoré predstavujú konečné štádiá vytvrdnutia bituménov.

5. Možnosti vzájomných korelácií asfaltov, rôp a extraktov zdrojových hornín uhl'ovodíkov

Korelácie jednotlivých rôp navzájom, resp. rôp a extraktov potenciálnych zdrojových hornín, z ktorých vznikli, je veľmi efektívnym geochemickým nástrojom pre vyhľadávanie nových a rozširovanie existujúcich ložísk uhl'ovodíkov. Výsledkom takýchto korelácií je identifikácia geneticky príbuzných rôp (oil families) a ich pôvodu z konkrétnych sedimentárnych formácií. Každá takáto rodina rôp predstavuje súčasť osobitého naftového prírodného systému. Identifikácia konkrétnych zdrojových hornín znižuje riziko spojené s vrtnými prácami pri prieskume ložísk.

Podobne je možné korelovať navzájom jednotlivé pevné bitumény a ropy, alebo kerogén, z ktorých vznikli. Predpokladom takýchto korelácií je skutočnosť, že výsledné zloženie bituménu závisí predovšetkým od pôvodného chemického zloženia ropy alebo zmesi geneticky rozdielnych rôp a od fyzikálno-chemických podmienok, pri ktorých bolo pôvodné chemické zloženie ropy modifikované.

Základnými metódami využívanými pri spomínaných koreláciách sú hlavne plynová chromatografia (GC), GC v spojení s hmotnostnou spektroskopiou (GC-MS), pyrolyzána chromatografia (Py-GC), pyrolyza Rock-Eval, elementárna analýza a analýza stabilných izotopov uhlíka. Pyrolyza Rock-Eval, kde je analyzovaná priamo hornina, kerogén, alebo pevný bitumén, poskytuje predovšetkým predstavu o celkovom uhl'ovodíkovom potenciáli zdrojovej horniny, o množstve už vyprodukovaných, resp. ešte stále viazaných uhl'ovodíkov ako aj o type zdrojovej organickej hmoty^{38,39}. V rámci ostatných spomenutých metód sú analyzované najmä jednotlivé frakcie ropy (alifatická, aromatická), resp., bituménový extrakt. V prípade uhl'ovodíkov postihnutých silnou biodegradáciou sa študujú hlavne asfaltény, v ktorých sú aj v degradovaných vzorkách relatívne dobre zachované informácie o chemickom zložení pôvodnej ropy^{37,40,42}.

Jednou z najvyužívanejších korelačných metód je štúdium a analýza biomarkerov metódou GC-MS, najmä *n*-alkánov, izoprenoidov, steránov, diasteránov, terpánov, aromatických biomarkerov a porfyrínov^{2,29,43–46}. Štúdium jednotlivých biomarkerov a indexov od nich odvodených umožňuje rekonštrukciu hlavných procesov v rámci jednotlivých naftových systémov, teda zdroj uhl'ovodíkov, termálnu zrelosť, migračné cesty a procesy degradácie. Medzi najviac študované parametre z hľadiska korelácie pôvodných asfaltov, rôp a extraktov zdrojových hornín uhl'ovodíkov patria najmä: pomer *n*-alkánov a izoprenoidov (pristán/*n*-C₁₇; fytán/*n*-C₁₈; pristán/ fytán), percentuálne zastúpenie steránov C₂₇, C₂₈ a C₂₉, % diaste-

ránov C₂₇, C₂₈ a C₂₉, pomer C₂₄/(C₂₄+C₂₆) tricyklických terpánov, pomer C₂₉/(C₂₉+C₃₀) hopánov, pomer oleanán/(oleanán+C₃₀ hopán), pomer Ts/(T+Tm) (cit.^{29,37,43}) a tiež izotopické zloženie alifatickej a aromatickej frakcie^{7,45} ($\delta^{13}\text{C}_{\text{aro}}$ vs. $\delta^{13}\text{C}_{\text{alif}}$). Korelácie na základe pomerov vypočítaných z jednotlivých biomarkerov majú oproti ostatným spomínaným analýzám výhodu, že nie sú až tak ovplyvnené sekundárnymi procesmi a poskytujú presnejšie informácie ohľadne zdroja a prostredia depozície organickej hmoty ako aj termálnej zrelosti.

6. Záver

Detailné štúdium chemického zloženia a genézy asfaltov má zásadný význam pre pochopenie mechanizmu systému ropa, primárna a sekundárna migrácia, akumulácia až prípadná deštrukcia kolektorov, remigrácia a následná degradácia. Výsledky geochemického štúdia vzniku, foriem vystupovania a chemického zloženia asfaltov v kontexte geodynamického vývoja danej oblasti môžu osvetliť vzájomné súvislosti potenciálne vygenerovaných objemov ropy v jednotlivých regiónoch v priebehu geologickej histórie a existencie príslušných akumulácií ropy, resp. ich absencia v dôsledku napr. tektonickej deštrukcie a následnej biodegradácie ropy.

Zoznam použitých termínov a skratiek

Pristán	izoprenoid ip-C ₁₉
Fytán	ip-C ₂₀
Oleanán	prírodný triterpén C ₃₀ H ₅₂
Ts	18a(H)-22,29,30-trisnorhopán
Tm	17a(H)-22,29,30-trisnorhopán

LITERATÚRA

1. Tissot B. P., Welte D. H.: *Petroleum formation and occurrence: A new approach to oil and gas exploration*. Springer, Berlin 1978.
2. Hunt J. M.: *Petroleum Geochemistry and Geology*. 2. vyd. W. H. Freeman and Co., New York 1996.
3. Mackenzie A. S., Quigley T. M.: *AAPG Bull.* 72, 399 (1988).
4. Volkman J. K., Alexander R., Kagi R. I., Woodhouse G. W.: *Geochim. Cosmochim. Acta.* 47, 785 (1983).
5. Peters K. E., Moldowan J. M.: *The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice Hall, Englewood Cliffs 1993.
6. Palmer S.: *Organic Geochemistry. Principles and applications* (Engel M. H., Macko S. A., ed.), Plenum Press, New York 1993.
7. Curiale J. A.: *Org. Geochem.* 10, 559 (1986).
8. Deroo G., Tissot B., McCrossan R. G., Der F.: *Oil Sand Fuel of the Future* (Hills L. V. ed.). Can. Soc. Petr. Geol. Mem., Calgary 1974.

9. Rice D. D., Claypool G. E.: AAPG Bull. 65, 5 (1981).
10. Connan J., v knihe: *Advances in Organic Geochemistry* (Brooks J., Welte D. H. ed.), zv. I. Academic Press, London 1984.
11. Meyer R. F., De Witt W. Jr.: *Definition and world resources of natural bitumens*. U.S. Geological Survey, Denver 1990.
12. Bailey N. J. L., Krouse H. R., Evans C. R., Rogers M. A.: AAPG Bull. 57, 1276 (1973).
13. Palmer S. E.: AAPG Bull. 68, 137 (1984).
14. Newell N. A.: APEA J. 1999, 227.
15. Rogers M. A., McAlary J. D., Bailey N. J. L.: AAPG Bull. 58, 1806 (1974).
16. Wilhelms A., Larter S. R.: Mar. Pet. Geol. 11, 418 (1994).
17. Evans C. R., Rogers M. A., Bailey N. J. L.: Chem. Geol. 8, 147 (1971).
18. Allen P. A., Allen J. R.: *Basin Analysis. Principles & Applications*. 2. vyd. Blackwell Science, Oxford 2005.
19. Demaison G. J.: AAPG Bull. 61, 1950 (1977).
20. World Energy Council: 2004 Survey of Energy Resources. (Trinaman J., Clarke A., ed.). Elsevier, London 2004.
21. Meyer R. F., Attanasi E. D., Freeman P. A.: Open File Report 1084, U.S. Geological Survey, Virginia 2007.
22. Masliyah J., Zhou Z., Xu Z., Czarnecki J., Hamza H.: Can. J. Chem. Eng. 82, 628 (2004).
23. Blažek J., Maxa D.: Chem. Listy 100, 36 (2006).
24. Blažek J.: Chem. Listy 101, 640 (2007).
25. Menčík E.: *Naftonosnost a plynonosnost karpatského flyšového pásma*. Knihovnička Ústř. Geol. Ústavu, Praha 1967.
26. Menčík E., Pěsl V., Plička M.: Práce Ústavu Geol. Inž., Praha 25, 12 (1967).
27. Žabka A., Žabková M.: Geologické Práce, Správy 14, 158 (1958).
28. Milička J., Macek J.: *Geochemická charakteristika povrchových prejavov prírodných uhľovodíkov vo vybraných roponosných terénoch Západných Karpát na Slovensku*. Univerzita Komenského, Bratislava 2014.
29. Peters K. E., Walters C. C., Moldowan J. M.: *The Biomarker Guide. II. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History*. Cambridge University Press, New York 2005.
30. Lomando A. J.: AAPG Bull. 76, 1137 (1992).
31. Hunt J. M.: *Petroleum Geochemistry and Geology*. 1. vyd. W. H. Freeman and Co., New York 1979.
32. Parnell J., Carey P. F.: AAPG Bull. 79, 1798 (1995).
33. Jacob H.: Int. J. Coal Geol. 11, 65 (1989).
34. Landis C. R., Castaño J. R.: Org. Geochem. 22, 137 (1995).
35. Cook A. C., Sherwood N. R.: Org. Geochem. 17, 211 (1991).
36. Chilingarian G. V., Yen T. F. (ed.): *Bitumens, Asphalts and Tar sands. Developments in Petroleum Science*. Elsevier, Amsterdam 1978.
37. Snowdon L. R., Volkman J. K., Zhang Z., Tao G., Liu P.: Org. Geochem. 91, 3 (2016).
38. Espitalié J., Laporte J. L., Madec M., Marquis F., Leplat P., Paulet J., Boutefeu A.: Rev. Inst. Fr. Pet. 32, 23 (1977).
39. Peters K. E.: AAPG Bull. 70, 318 (1986).
40. Behar F., Pelet R., Roucache J.: Org. Geochem. 6, 587 (1984).
41. Huc A. Y.: *Geochemistry of fossil fuels. From conventional to unconventional hydrocarbon systems*. Technip, Paris 2013.
42. Macko S. A., Curry D. J., Kiceniuk J. W., Simpler K. T.: Adv. Org. Geochem. 13, 273 (1987).
43. Seifert W. K., Moldowan M. J.: Geochim. Cosmochim. Acta 42, 77 (1978).
44. Seifert W. K., Moldowan M. J.: Geochim. Cosmochim. Acta 45, 783 (1981).
45. Mackenzie A. S., v knihe: *Advances in Organic Geochemistry*, zv. 1, str. 299 (Brooks J., Welte D. H., ed.). Academic Press, London 1984.
46. Waples D. W., Machihara T.: AAPG Methods Explor. 9, 19 (1992).
47. Sofer Z.: AAPG Bull. 68, 31 (1984).

J. Milička and L. Kudlička (Department of Geochemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava): **Geochemistry of Solid Bitumens; Implications for Correlation with Crude Oils**

The paper presents topical knowledge on geochemistry of natural solid bitumens within the complex process of crude oil generation, expulsion, secondary migration, entrapment, reservoir destruction and oil degradation. The detailed study of the chemical composition of natural asphalts and its correlation with that of crude oils enables one to prospect oil in oil bearing rocks more efficiently.

Keywords: solid bitumens, crude oil alteration, correlation of solid bitumen and crude oils