

УДК 550.4.02/08

## Современный метод определения пиролитических параметров горных пород

© 2018 г. | Э.А. Вторушина, Т.Д. Булатов, И.В. Козлов, М.Н. Вторушин

АУ «Научно-аналитический центр рационального недропользования им. В.И. Шпильмана», Ханты-Мансийск, Ханты-Мансийский автономный округ – Югра, Россия; vtorushinaea@nacrn.hmao.ru; bulatow.tim@yandex.ru; kozloviv@nacrn.hmao.ru; vtorushinmn@nacrn.hmao.ru

Поступила 20.11.2017 г.

Принята к печати 08.02.2018 г.

**Ключевые слова:** *пироллиз; керн; экстракция битумоидов; метрологические характеристики; межлабораторные сравнительные испытания.*

Оптимизирована процедура подготовки образцов керна к пиролитическому анализу, включающая дробление, измельчение, просеивание через сито и экстракцию органическими растворителями в аппарате Сокслета. Рассчитаны метрологические характеристики (диапазоны определяемых значений, показатели повторяемости, внутрिलाбораторной прецизионности и точности) определения пиролитических параметров с использованием прибора HAWK (Wildcat Technologies, США). Проведена оценка правильности определения пиролитических параметров в стандартных и реальных образцах керна разной степени зрелости баженовско-абалакского комплекса с территории Широкого Приобья. Данные анализа стандартных образцов в пределах погрешности совпадают с аттестованными значениями. Результаты межлабораторных сравнительных испытаний по определению пиролитических параметров в реальных образцах керна на приборах HAWK и Rock-Eval 6 хорошо согласуются между собой.

Для цитирования: Вторушина Э.А., Булатов Т.Д., Козлов И.В., Вторушин М.Н. Современный метод определения пиролитических параметров горных пород // Геология нефти и газа. – 2018. – № 2. – С. 71–77. DOI: 10.31087/0016-7894-2018-2-71-77.

## The advanced technique for determination of pyrolysis parameters of rocks

© 2018 | E.A. Vtorushina, T.D. Bulatov, I.V. Kozlov, M.N. Vtorushin

V.I. Shpilman research and analytical Centre for the rational use of the subsoil, Khanty-Mansiysk, Russia; vtorushinaea@nacrn.hmao.ru; bulatow.tim@yandex.ru; kozloviv@nacrn.hmao.ru; vtorushinmn@nacrn.hmao.ru

Received 20.11.2017

Accepted for publication 08.02.2018

**Key words:** *pyrolysis; core; bitumen extraction; metrological characteristics; interlaboratory studies.*

The work objective was to select the optimal conditions to prepare samples for pyrolysis studies and evaluation of metrological characteristics of pyrolysis parameters determination using HAWK analyser (Hydrocarbon Analyzer With Kinetics, Wildcat Technologies, USA). Samples preparation to pyrolysis studies included milling, grinding, screening, and Soxhlet extraction by organic solvents. In order to select the optimal sample weight, the samples with  $S_2$  and TOC parameter values ranging from 0.18 to 300 mg HC/g of rock and 0.30 to 65 %wt, respectively, were analysed. Optimal range of sample weight was 30 to 50 mg. With a purpose to select the optimal conditions for extraction, effect of benzene, alcohol and benzene mixture (isopropanol / benzene = 1/4), toluene, and chloroform was tested. The most complete extraction was obtained with the use of chloroform and alcohol-benzene mixture for both source rocks and reservoir rocks; optimal duration of extraction from 2 to 3 g sample made 23 days. On the results of pyrolysis parameters determination on standard samples and real core samples having various Bazhenov-Abalak sequence maturity, which were taken in the Middle Ob territory, the metrological characteristics (ranges of values determined, repeatability, intermediate precision, and accuracy) were calculated and validated. Data on the analysis of standard samples coincide with the certified values within the reference accuracy. The results of interlaboratory comparative testing for pyrolysis parameters determination on real core samples using HAWK and Rock-Eval 6 are in good agreement.

For citation: Vtorushina E.A., Bulatov T.D., Kozlov I.V., Vtorushin M.N. The advanced technique for determination of pyrolysis parameters of rocks. *Geologiya nefi i gaza = Oil and gas geology*. 2018;(2):71–77. DOI: 10.31087/0016-7894-2018-2-71-77.

В настоящее время пиролитические методы исследования занимают важное место в оценке перспектив нефтегазоносности. Данные пиролиза позволяют получать информацию о типе и степени катагенетической преобразованности органического вещества, количественно оценивать нефтегазогенерационный потенциал породы, что позволяет выделять нефте-

материнские свиты и дает возможность определять продуктивные горизонты в разрезе скважин.

Наряду с используемым большинством исследователей анализатором Rock-Eval 6 (Vinci Technologies, Франция) в практику пиролитического анализа успешно внедряется современный, надежный, простой в эксплуатации анализатор HAWK (Hydrocarbon



## GEOCHEMICAL SURVEYS

Таблица 1. Пиролизические параметры, определяемые на приборе HAWK

Table 1. Pyrolysis parameters determined using HAWK analyser

Измеряемые величины	
$S_0$ , мг УВ/г породы	Количество термодесорбированных газообразных и легких углеводородов при температуре 25–90 °С
$S_1$ , мг УВ/г породы	Количество термодесорбированных углеводородов, входящих в состав нефтей при температуре 90–300 °С
$S_2$ , мг УВ/г породы	Количество углеводородов, образованных в процессе крекинга керогена при нагревании породы от 300 до 650 °С (остаточный генерационный потенциал)
$T_{\max}$ , °С	Температура на максимуме пика $S_2$
$S_4CO_2$ , мг $CO_2$ /г породы	Количество $CO_2$ , образовавшегося из органического остатка на стадии окисления при повышении температуры от 300 до 650 °С
Расчетные параметры*	
ТОС, % мас.	Общее содержание органического углерода в породе
СС, % мас.	Содержание минерального углерода в породе

\*Расчетные параметры вычисляются автоматически с помощью программного обеспечения пиролизатора.

Analyzer With Kinetics, Wildcat Technologies, США) [1–9]. Однако для того чтобы результаты пиролизических методов можно было использовать при оценке ресурсной базы в соответствии с требованиями руководящих документов, регламентирующих оценку таких ресурсов в нашей стране, необходима стандартизация подготовки образцов к пиролизическим исследованиям, метрологическое обеспечение и контроль погрешности измерений [10]. Таким образом, на первый план выходит как достоверность получаемых данных в одной лаборатории на одном приборе в течение длительного времени, так и возможность корректного сопоставления результатов, полученных в разных лабораториях на разных приборах. Несмотря на широкое распространение пиролизических методов в геохимических исследованиях керна, методической стороне пиролиза уделяется недостаточное внимание. Авторами [11] были определены погрешности метода пиролиза с использованием прибора Rock-Eval 6. В работе [3] приведены результаты оценки (с использованием прибора HAWK) повторяемости трех пиролизических параметров ( $S_2$ ,  $T_{\max}$ , ТОС) по 20 параллельным измерениям американского стандартного образца WT1-HAWK STD, однако детальные исследования по определению метрологических характеристик не проводились.

Цели данной статьи — выбор оптимальных условий подготовки образцов к пиролизическим исследованиям и оценка метрологических характеристик определения пиролизических параметров (табл. 1) на приборе HAWK.

## Этапы проведения исследования

### 1 этап. Подготовка образцов к анализу

Поскольку значения параметров  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$  и  $T_{\max}$  зависят от степени измельчения породы [9, 12], все образцы керна для последующих экспериментов готовили к анализу по единой схеме:

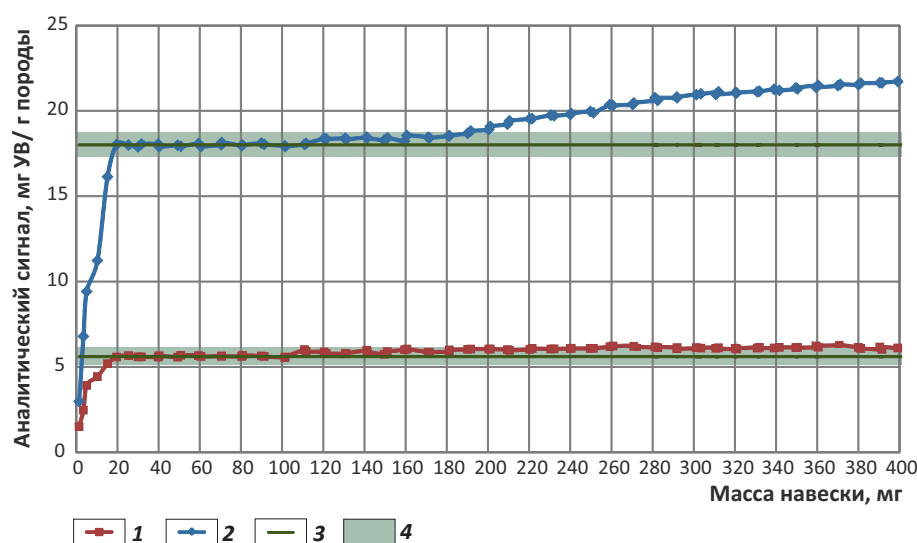
- 1) дробление на щековой дробилке (20–60 г образца);
- 2) измельчение на шаровой мельнице Pulverisette 2;
- 3) просеивание через сито с размером ячейки 0,25 мм.

### 2 этап. Выбор оптимальной массы навески образца

Для определения зависимости аналитических сигналов пиролизических параметров от массы навески (рис. 1) из образцов керна баженовско-абалакского комплекса были выбраны и подготовлены по описанной схеме два образца с разными значениями пиролизических параметров, затем проанализированы в трех лабораториях на приборах HAWK и аттестованы в качестве внутрилабораторных стандартных образцов (табл. 2). Средние значения пиролизических параметров и границы абсолютной погрешности ( $P = 0,95$ ) были рассчитаны при рекомендованной массе навески 70 мг (HAWK Workstation Manual, 2015).

Для корректного определения  $S_0$ ,  $S_1$  и  $S_2$  в образце STD111 масса навески должна иметь диапазон значений 20–100 мг (см. рис. 1). Для образца NOV40 были получены аналогичные зависимости. Величина аналитического сигнала параметра  $S_4CO_2$  в диапазоне 10–400 мг не зависела от массы навески. Также были исследованы зависимости аналитических сигналов пиролизических параметров от массы навески для разных образцов, значения параметров  $S_2$  и ТОС в которых варьировали в пределах 0,18–300 мг УВ/г породы и 0,30–65 % мас. соответственно. Для образцов с содержанием  $S_2$  0,18–1,64 мг УВ/г породы (ТОС 0,30–1,44 % мас.) оптимальный диапазон массы навески составил 30–100 мг; для образцов с содержанием  $S_2$  40–300 мг УВ/г породы (ТОС 8,6–64,6 % мас.) — 20–50 мг; для всех остальных образцов — 20–100 мг. Таким образом, для дальнейших экспериментов в качестве оптимального диапазона массы навески была принята область пересечения всех диапазонов — 30–50 мг.

**Рис. 1.** Зависимость величины аналитических сигналов пиролитических параметров от массы навески образца  
**Fig. 1.** Amount of instrumental responses of pyrolysis parameters as a function of sample weight



**Пиролитические параметры (1, 2):** 1 –  $S_0 + S_1$ , 2 –  $S_2$ ; 3 – среднее значение; 4 – границы абсолютной погрешности  
**Pyrolysis parameters (1, 2):** 1 –  $S_0 + S_1$ , 2 –  $S_2$ ; 3 – average; 4 – absolute error range

**Таблица 2.** Аттестованные значения пиролитических параметров внутрилабораторных стандартных образцов  
**Table 2.** Certified values of pyrolysis parameters of the in-house standard samples

Образец	$S_0$ , мг УВ/г породы	$S_1$ , мг УВ/г породы	$S_2$ , мг УВ/г породы	$T_{max}$ , °C	$S_4CO_2$ , мг $CO_2$ /г породы	ТОС, % мас.	СС, % мас.
STD111	$0,8 \pm 0,3$	$4,8 \pm 0,5$	$18 \pm 1$	$444 \pm 2$	$250 \pm 20$	$5,0 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,2$
NOV40	$0,02 \pm 0,01$	$0,31 \pm 0,05$	$11,1 \pm 0,8$	$426 \pm 2$	$46 \pm 5$	$2,6 \pm 0,1$	$< 0,25$

### 3 этап. Пиролитический анализ образцов

Пиролитические исследования проводили на приборе HAWK. После попадания тигля с образцом в печь при комнатной температуре начинался его нагрев в инертной атмосфере при программируемом профиле температуры. При подъеме температуры до 90 °C происходило выделение сорбированных газобразных и легких углеводородов  $C_1-C_7$  (пик  $S_0$ ), при дальнейшем нагревании до 300 °C – десорбция углеводородов, входящих в состав нефтей (пик  $S_1$ ). Повышение температуры с 300 до 650 °C приводило к термическому разложению керогена (пик  $S_2$ ). Пики  $S_0$ ,  $S_1$  и  $S_2$  регистрировались пламенно-ионизационным детектором. Количество CO и  $CO_2$ , выделяющихся в процессе пиролиза (300–650 °C) и окисления (300–850 °C), определялось с помощью двух инфракрасных детекторов.

Во многих случаях пик  $S_2$  пирограммы баженновской свиты имеет бимодальное распределение и отражает не только значение остаточного генерационного потенциала, но и вклад высокомолекулярных углеводородов и гетероатомных соединений нефтя-

ного ряда битумоидных компонентов, испаряющихся при высокой температуре [8]. Чтобы разделить продукты термического испарения битумоидов и крекинга керогена, необходима экстракция образцов пород органическими растворителями [13].

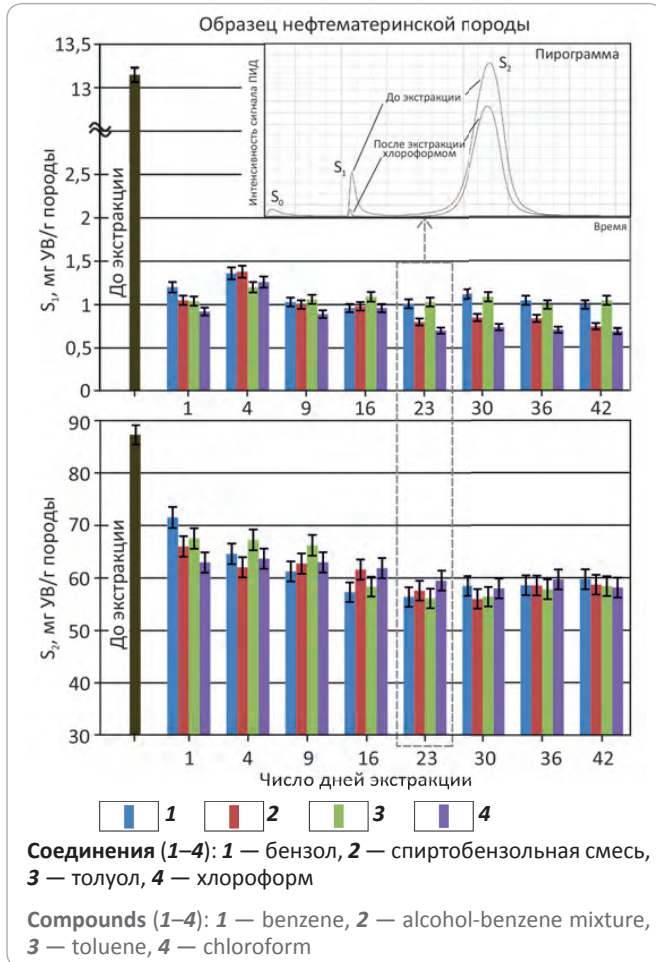
### 4 этап. Экстракция образцов

Для выбора оптимальных условий экстракции было исследовано действие четырех растворителей: бензол, спиртобензольная смесь (изопропанол / бензол = 1/4), толуол и хлороформ (рис. 2, 3). Экстракцию квартованных образцов измельченной породы (2–3 г) проводили в аппарате Сокслета в течение 1, 4, 9, 16, 23, 30, 36 и 42 дней. После разгрузки аппарата образцы выветривали при комнатной температуре в вытяжном шкафу, затем сушили в вакуумном сушильном шкафу при 80 °C и 1500 Па в течение суток. Значения параметров  $S_1$  и  $S_2$  перестают изменяться через 23 дня и остаются на том же уровне при последующей экстракции как для образца нефтематеринской породы, так и образца породы-коллектора (см. рис. 2, 3). Другими словами, оптимальная про-

## GEOCHEMICAL SURVEYS

**Рис. 2.** Изменение параметров  $S_1$  и  $S_2$  в зависимости от времени экстракции и типа органического растворителя на примере образца нефтематеринской породы

**Fig. 2.** Variation of parameters  $S_1$  and  $S_2$  depending on extraction time and organic solvent type by the example of source rock sample



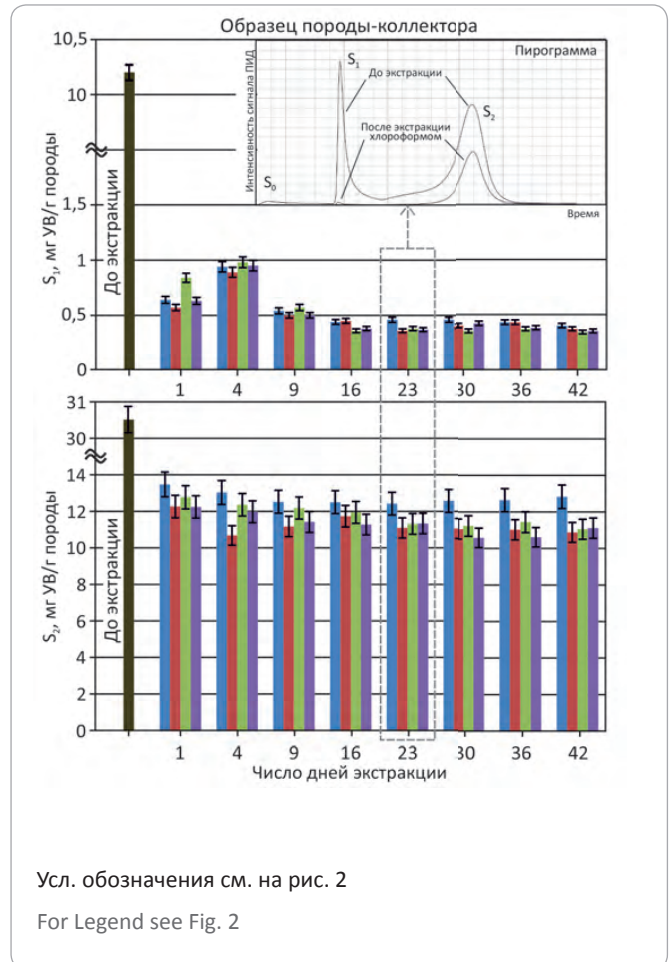
должительность экстракции при массе образца 2–3 г составляет 23 дня. Наиболее полная экстракция достигается при использовании хлороформа и спиртобензольной смеси для обоих типов пород.

### 5 этап. Пиролитический анализ образцов после экстракции

**Оценка метрологических характеристик.** Для оценки метрологических характеристик определения пиролитических параметров с использованием прибора HAWK проводили анализ двух внутрилабораторных стандартных образцов (STD111 и NOV40), американского стандартного образца WT1-HAWK STD и 19 образцов керна разной степени зрелости баженовско-абалакского комплекса с территории Широтного Приобья. Для всех параметров, за исключением  $T_{max}$ , было выделено по два диапазона определяемых значений с разными метрологическими характеристиками (табл. 3). По параметру  $T_{max}$  полученные результаты показали, что  $T_{max}$  определяется с погрешностью 1–2 °C при значении  $S_2 > 0,6$  мг

**Рис. 3.** Изменение параметров  $S_1$  и  $S_2$  в зависимости от времени экстракции и типа органического растворителя на примере образца породы-коллектора

**Fig. 3.** Variation of parameters  $S_1$  and  $S_2$  depending on extraction time and organic solvent type by the example of reservoir rock sample



УВ/г породы, что согласуется с данными авторов [11]. Оценку показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и точности проводили в соответствии с рекомендациями по межгосударственной стандартизации РМГ 61-2010 (ГСИ. Показатели точности ..., 2012).

**Проверка правильности.** Для проверки правильности определения пиролитических параметров были сопоставлены полученные результаты анализа стандартных образцов WT1-HAWK STD (США) и IFP160000 (Франция) на приборе HAWK с аттестованными значениями и данными, полученными в других лабораториях (табл. 4). Использовались данные исследований ТомскНИПИнефти, изложенные в [11]. Результаты, полученные на разных приборах по обоим стандартам, в пределах погрешности совпадают для всех параметров, за исключением  $S_1$  (см. табл. 4). Причины расхождения значений  $S_1$ , получаемых на приборах HAWK и Rock-Eval 6, были рассмотрены авторами статьи [6]. Оценки смещения для стандарт-



**Таблица 3.** Метрологические характеристики определения пиролитических параметров на приборе HAWK  
**Table 3.** Metrological characteristics of pyrolysis parameters determination using HAWK analyser

Пиролитический параметр	Диапазон определяемых значений	Показатель повторяемости, $\sigma_r$ , %	Показатель внутрिलाбораторной прецизионности, $\sigma_{rel}$ , %	Показатель точности, $\Delta_{пл}$ , %
$S_{01}$ , мг УВ/г породы	0,01–0,99	18	21	41
	1,0–10	10	13	25
$S_{11}$ , мг УВ/г породы	0,01–0,49	16	20	39
	0,50–20	8	11	22
$S_{21}$ , мг УВ/г породы	0,04–0,59	10	12	24
	0,60–300	5	6	12
$S_4CO_2$ , мг $CO_2$ /г породы	5–49	9	12	24
	50–500	6	9	18
ТОС, % мас.	0,30–0,99	5	7	14
	1,0–70	3	5	10
СС, % мас.	0,25–0,99	15	20	39
	1,0–11,0	10	14	27
$T_{max}$ , °C	410–460	1	2	4

Примечание.  $P = 0,95$ ;  $k = 3$ ;  $n_1 = n_2 = n_3 = 12$ , где  $P$  — доверительная вероятность;  $k$  — число операторов, принимавших участие в эксперименте;  $n_i$  — число параллельных измерений одной и той же пробы у каждого оператора в течение 10 месяцев.

**Таблица 4.** Результаты определения пиролитических параметров в стандартных образцах в сравнении с аттестованными значениями  
**Table 4.** Results of pyrolysis parameters determination from standard samples compared to certified values

Пиролитический параметр	Измеренное / расчетное значение				Аттестованное значение
	WT1-HAWK STD				
	*АУ НАЦ РН	*Сколково	**ВНИГНИ	**ТомскНИПИнефть [11]	
$S_{11}$ , мг УВ/г породы	0,25 ± 0,07	0,26 ± 0,07	0,12 ± 0,03	–	0,21 ± 0,11
$S_{21}$ , мг УВ/г породы	9,01 ± 0,45	9,00 ± 0,43	9,01 ± 0,81	–	9,00 ± 0,95
$S_4CO_2$ , мг $CO_2$ /г породы	60,5 ± 3,6	60,2 ± 4,0	69,3 ± 6,9	–	60,8 ± 4,5
ТОС, % мас.	2,99 ± 0,15	2,98 ± 0,16	3,02 ± 0,15	–	3,00 ± 0,33
$T_{max}$ , °C	418 ± 2	418 ± 2	416 ± 2	–	418 ± 3
IFP160000					
$S_{11}$ , мг УВ/г породы	0,32 ± 0,09	0,32 ± 0,07	0,15 ± 0,03	0,16 ± 0,03	0,14 ± 0,07
$S_{21}$ , мг УВ/г породы	12,13 ± 0,61	12,93 ± 0,65	12,43 ± 1,06	12,52 ± 1,07	12,43 ± 0,50
ТОС, % мас.	3,22 ± 0,16	3,42 ± 0,18	3,25 ± 0,13	3,25 ± 0,13	3,28 ± 0,14
$T_{max}$ , °C	418 ± 2	416 ± 2	416 ± 2	416 ± 2	416 ± 2

\*Измерения проведены на приборе HAWK.

\*\*Измерения осуществлены на приборе Rock-Eval 6.

ных образцов, рассчитанные в соответствии с рекомендациями по межгосударственной стандартизации РМГ 61-2010 (ГСИ. Показатели точности ..., 2012), оказались незначимыми на фоне случайного разброса и были приняты равными нулю.

Для проверки правильности определения пиролитических параметров при анализе реальных образцов керна баженовско-абалакского комплекса были проведены межлабораторные сравнительные испытания, в которых принимали участие четыре лаборатории: геохимических исследований керна АУ НАЦ РН им. Шпильмана (прибор HAWK), Центра добычи углеводородов Сколковского института нау-

ки и технологий (прибор HAWK), кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (прибор Rock-Eval 6) и отдела геохимических методов прогноза нефтегазоносности и охраны окружающей среды ВНИГНИ (прибор Rock-Eval 6). Пробы были отобраны из одних и тех же точек, но проанализированы в разное время. В МГУ анализ был проведен в начале 2015 г., в Сколково — в середине 2015 г., в АУ НАЦ РН и ВНИГНИ — в 2016 г. Для наглядности были рассчитаны коэффициенты попарной корреляции между данными, полученными в разных лабораториях (табл. 5). Видно, что самые низкие коэффициенты

## GEOCHEMICAL SURVEYS

**Таблица 5.** Коэффициенты попарной корреляции между данными, полученными с использованием приборов HAWK (АУ НАЦ РН, Сколково) и Rock-Eval 6 (ВНИГНИ, МГУ)

**Table 5.** Pair correlation coefficients between the data obtained using HAWK (AI Research Centre for Sustainable Mining, Skolkovo) and Rock-Eval 6 (VNIGNI, MSU)

$S_1$	АУ НАЦ РН	ВНИГНИ	Скол-ково	МГУ	$S_2$	АУ НАЦ РН	ВНИГНИ	Скол-ково	МГУ	PI	АУ НАЦ РН	ВНИГНИ	Скол-ково	МГУ
АУ НАЦ РН	1				АУ НАЦ РН	1				АУ НАЦ РН	1			
ВНИГНИ	0,96	1			ВНИГНИ	0,98	1			ВНИГНИ	0,91	1		
Скол-ково	0,91	0,89	1		Скол-ково	0,99	0,99	1		Скол-ково	0,77	0,82	1	
МГУ	0,65	0,59	0,81	1	МГУ	0,88	0,90	0,87	1	МГУ	0,75	0,65	0,88	1
$T_{max}$	АУ НАЦ РН	ВНИГНИ	Скол-ково	МГУ	ТОС	АУ НАЦ РН	ВНИГНИ	Скол-ково	МГУ	НИ	АУ НАЦ РН	ВНИГНИ	Скол-ково	МГУ
АУ НАЦ РН	1				АУ НАЦ РН	1				АУ НАЦ РН	1			
ВНИГНИ	0,85	1			ВНИГНИ	0,99	1			ВНИГНИ	0,72	1		
Скол-ково	0,91	0,84	1		Скол-ково	0,99	0,99	1		Скол-ково	0,94	0,60	1	
МГУ	0,57	0,61	0,74	1	МГУ	0,88	0,92	0,87	1	МГУ	0,79	0,51	0,81	1
OI	АУ НАЦ РН	ВНИГНИ	Скол-ково	МГУ	СС	АУ НАЦ РН	ВНИГНИ	Скол-ково	МГУ	OSI	АУ НАЦ РН	ВНИГНИ	Скол-ково	МГУ
АУ НАЦ РН	1				АУ НАЦ РН	1				АУ НАЦ РН	1			
ВНИГНИ	0,88	1			ВНИГНИ	0,96	1			ВНИГНИ	0,88	1		
Скол-ково	0,93	0,86	1		Скол-ково	0,97	0,90	1		Скол-ково	0,87	0,92	1	
МГУ	0,72	0,61	0,82	1	МГУ	0,81	0,83	0,77	1	МГУ	0,68	0,85	0,81	1

Примечание. OI — кислородный индекс, PI — индекс продуктивности, НИ — водородный индекс, OSI — индекс нефтенасыщенности.

корреляции получены в лаборатории МГУ, что, вероятнее всего, связано с тем, что анализ был проведен значительно раньше, чем в других лабораториях. Это предположение подтверждает и то, что, несмотря на использование разных приборов, данные МГУ лучше всего коррелируют с результатами Сколково, полученными несколько месяцев спустя. Данные АУ НАЦ РН и ВНИГНИ, полученные примерно в одно и то же время, но на разных приборах, хорошо коррелируют между собой и с данными Сколково.

Результаты межлабораторных экспериментов, проведенных авторами ранее по другим скважинам [6], также показали хорошее согласование данных, полученных на разных приборах в разных лабораториях.

## Выводы

1. Оптимизирована процедура подготовки образцов кернa к пиролизическому анализу. Показано, что оптимальная масса навески для пиролиза находится в диапазоне 30–50 мг. Наиболее полная экс-

тракция достигается при использовании хлороформа и спиртобензольной смеси как для образца нефтематеринской породы, так и породы-коллектора. Оптимальная продолжительность экстракции при массе экстрагируемой породы 2–3 г составляет 23 дня.

2. Рассчитаны метрологические характеристики (диапазоны определяемых значений, показатели повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и точности) определения пиролизических параметров с использованием прибора HAWK.

3. Проведена оценка правильности определения пиролизических параметров на приборе HAWK в стандартных образцах и реальных образцах кернa баженовско-абалакского комплекса. Показано, что данные анализа стандартных образцов в пределах погрешности совпадают с аттестованными значениями. Результаты межлабораторных сравнительных испытаний по определению пиролизических параметров в реальных образцах кернa хорошо согласуются между собой.

## Литература

1. Maende A., Weldon W.D. Pyrolysis and TOC identification of tight oil sweet spots. *Unconventional Resources Technology Conference (URTeC)*; 12–14 August, 2013; Denver, CO, USA. 2013. P. 2573–2583. DOI: 10.1190/urtec2013-268.
2. Comet P., Stringer Ch., Scheibe Ch. et al. Using XRF, SEM and pyrolysis for an economic appraisal of the Marcellus formation of Western Pennsylvania for fracking purposes. *Proceedings of the AAPG 2015 Annual Convention & Exhibition*; May 31 – June 3, 2015; Denver, CO, USA. 2015.
3. King R.R. Modified method and interpretation of source rock pyrolysis for an unconventional world. *Proceedings of the AAPG 2015 Annual Convention & Exhibition*; May 31 – June 3, 2015; Denver, CO, USA. 2015.
4. *Unconventional oil and gas resources exploitation and development*. In: Ahmed U., Meehan D.N., eds. Boca Raton: CRC Press; 2016.
5. Попов Е.Ю., Чехонин Е.М., Попов Ю.А., Ромушкевич Р.А., Габова А.В., Жуков В.В., Спасенных М.Ю., Богданович Н.Н., Козлова Е.В., Карпов И.А., Заграновская Д.Е., Алексеев А.Д., Беленькая И.Ю., Овчаренко Ю.В., Калмыков Г.А. Новый подход к изучению баженовской свиты на основе теплофизического профилирования керн // Недропользование XXI век. – 2016. – № 6. – С. 52–61.
6. Вторушина Э.А., Булатов Т.Д., Вторушин М.Н. и др. Возможности пиролизатора HAWK в геохимических исследованиях керн // Мат-лы XX научно-практической конференции «Пути реализации нефтегазового потенциала Ханты-Мансийского автономного округа – Югры» (13–17 ноября 2017 г., Ханты-Мансийск). – 2017. – Т. 1. – С. 349–359.
7. Булатов Т.Д., Вторушина Э.А., Козлова Е.В. Пиролитические исследования образцов керн скважины N (Западно-Сибирский НГБ) // Мат-лы XX научно-практической конференции «Пути реализации нефтегазового потенциала Ханты-Мансийского автономного округа – Югры» (13–17 ноября 2017 г., Ханты-Мансийск). – 2017. – Т. 1. – С. 370–379.
8. Козлова Е.В., Спасенных М.Ю., Калмыков Г.А. и др. Баланс углеводородных соединений нефтяного ряда в пиролизуемом органическом веществе баженовской свиты // Нефтяное хозяйство. – 2017. – № 3. – С. 18–21. DOI: 10.24887/0028-2448-2017-3-18-21.
9. Гутман И.С., Потемкин Г.Н., Постников А.В. и др. Методические подходы к подсчету запасов и оценке ресурсов баженовской свиты // Нефтяное хозяйство. – 2017. – № 3. – С. 28–32. DOI: 10.24887/0028-2448-2017-3-28-32.
10. Гутман И.С., Потемкин Г.Н., Балабан И.Ю. и др. Контрольные функции объемного метода при оценке ресурсов углеводородов с применением лабораторных геохимических измерений // Нефтяное хозяйство. – 2016. – № 9. – С. 12–17.
11. Кашапов Р.С., Гончаров И.В., Самойленко В.В. и др. К вопросу о погрешностях метода Rock-Eval // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 10. – С. 866–873.
12. Peters K.E. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. *AAPG Bulletin*. 1986;70:318–329.
13. Козлова Е.В., Фадеева Н.П., Калмыков Г.А., Балушкина Н.С., Пронина Н.В., Полудеткина Е.Н., Костенко О.В., Юрченко А.Ю., Борисов Р.С., Бычков А.Ю., Калмыков А.Г., Хамидуллин Р.А., Стрельцова Е.Д. Технология исследования геохимических параметров органического вещества керогеносыщенных отложений (на примере баженовской свиты, Западная Сибирь) // Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. – 2015. – № 5. – С. 44–53.

## References

1. Maende A., Weldon W.D. Pyrolysis and TOC identification of tight oil sweet spots. *Unconventional Resources Technology Conference (URTeC)*; 12–14 August, 2013; Denver, CO, USA. 2013. P. 2573–2583. DOI: 10.1190/urtec2013-268.
2. Comet P., Stringer Ch., Scheibe Ch. et al. Using XRF, SEM and pyrolysis for an economic appraisal of the Marcellus formation of Western Pennsylvania for fracking purposes. *Proceedings of the AAPG 2015 Annual Convention & Exhibition*; May 31 – June 3, 2015; Denver, CO, USA. 2015.
3. King R.R. Modified method and interpretation of source rock pyrolysis for an unconventional world. *Proceedings of the AAPG 2015 Annual Convention & Exhibition*; May 31 – June 3, 2015; Denver, CO, USA. 2015.
4. *Unconventional oil and gas resources exploitation and development*. In: Ahmed U., Meehan D.N., eds. Boca Raton: CRC Press; 2016.
5. Попов Е.Ю., Чехонин Е.М., Попов Ю.А., Ромушкевич Р.А., Габова А.В., Жуков В.В., Спасенных М.Ю., Богданович Н.Н., Козлов Е.В., Карпов И.А., Заграновская Д.Е., Алексеев А.Д., Беленькая И.Ю., Овчаренко Ю.В., Калмыков Г.А. Novel approach to Bazhenov fm. investigations through therm. *Neдрopolzovanie XXI vek*. 2016;(6):52–61.
6. Vtorushina E.A., Bulatov T.D., Vtorushin M.N. et al. Capability of HAWK pyrolysis reactor in geochemical core studies. *Materialy XX nauchno-prakticheskoy konferencii «Puti realizacii neftegazovogo potenciala Hanty-Mansijskogo avtonomnogo okruga — Yugry»* (November, 13–17 2017, Hanty-Mansijsk). 2017. V. 1. P. 349–359
7. Bulatov T.D., Vtorushina E.A., Kozlova E.V. Pyrolysis studies of core from the well N (West Siberian oil and gas basin). *Materialy XX nauchno-prakticheskoy konferencii «Puti realizacii neftegazovogo potenciala Hanty-Mansijskogo avtonomnogo okruga — Yugry»* (November, 13–17 2017, Hanty-Mansijsk). 2017. V. 1. P. 370–379
8. Kozlova E.V., Spasennykh M.Yu., Kalmykov G.A., Gutman I.S., Potemkin G.N., Alekseev A.D. Balance of the petroleum hydrocarbon compounds in pyrolyzed organic matter of the Bazhenov formation. *Neftyanoe khozyaistvo*. 2017;(3):18–21. DOI: 10.24887/0028-2448-2017-3-18-21.
9. Gutman I.S., Potemkin G.N., Postnikov A.V., Postnikova O.V., Kozlova E.V., Alekseev A.D., Karpov I.A. Methodical approaches to the reserves and resources estimation of Bazhenov formation. *Neftyanoe khozyaistvo*. 2017;(3):18–21. DOI: 10.24887/0028-2448-2017-3-28-32.
10. Gutman I.S., Potemkin G.N., Balaban I.Yu. et al. Volumetric control for hydrocarbon resources estimations based on geochemical laboratory measurements. *Neftyanoe khozyaistvo*. 2016;(9):12–17.
11. Khashapov R.S., Goncharov I.V., Samoylenko V.V., Oblasov N.V., Trushkov P.V. Accuracy of Rock-Eval method. *International journal of applied and fundamental research = Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy*. 2015;(10):866–873.
12. Peters K.E. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. *AAPG Bulletin*. 1986;70:318–329.
13. Kozlova E.V., Fadeeva N.P., Kalmykov G.A., Balushkina N.S., Pronina N.V., Poludetkina E.N., Kostenko O.V., Yurchenko A.Yu., Borisov R.S., Bychkov A.Yu., Kalmykov A.G., Khamidullin R.A., Streltsova E.D. Geochemical technique of organic matter research in deposits enriched in kerogen (the Bazhenov formation, West Siberia). *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 4. Geologiya*. 2015;(5):44–53.