

УДК 665.61:665.66:543.429.23

ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНОЙ ТОМОГРАФИИ В ИССЛЕДОВАНИИ НЕФТЕЙ (ОБЗОР)

© 2023 г. Е. В. Морозов^{1,2,*}, Д. А. Санджиева^{3,4}, А. Г. Дедов^{3,4}, В. М. Бузник^{3,5}

¹ Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»,
Красноярск, 660036 Россия

² Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»,
Красноярск, 660036 Россия

³ Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет)
им. И. М. Губкина, Москва, 119991 Россия

⁴ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

⁵ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН

* E-mail: morozovev@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 28.10.2022

После доработки 3.03.2023

Принята к публикации 7.03.2023

В обзоре проанализированы возможности метода магнитно-резонансной томографии (МРТ) в исследовании нефтей. Основное внимание уделено рассмотрению технических особенностей метода применительно к задачам добычи и подготовки нефти. Проведена систематизация доступных литературных данных. Выделены четыре ключевых направления МРТ-визуализации, активно развивающихся в настоящее время: нефть в пористой матрице; межфазные границы нефтей; процессы дестабилизации нефтяных систем; процессы транспорта нефти и нефтяных систем. Рассмотрены ключевые работы по данным направлениям и изложены принципиальные моменты, отражающие эффективность метода МРТ и очерчивающие круг проблем, решаемых с его помощью, включая перспективы дальнейшего расширения областей применения. Обсуждены возможности исследования морфологических, структурных, динамических аспектов взаимодействия нефтей с окружающей средой, их фазового поведения в условиях интенсивных внешних воздействий. Представленный обзор способствует расширению арсенала экспериментальных возможностей специалистов, работающих в области добычи, подготовки и переработки нефтей, а также в смежных областях – физической и коллоидной химии, химии поверхностных явлений и высокомолекулярных соединений.

Ключевые слова: магнитно-резонансная томография, визуализация, нефть, транспорт, стабильность, отложения

DOI: 10.53392/27823857-2023-3-1-57; EDN: GEGFQQ

Введение

Значительный рост доли возобновляемых источников энергии в мировом энергопотреблении за последние два десятилетия, пока не привел к прогнозируемому падению потребления ископаемого жидкого углеводородного сырья [1–3]. В результате нефть, как ценный энергетический ресурс, продолжает играть значительную роль не только в различных отраслях химической промышленности, но и в достижении энергетического баланса потребления. Очевидно, что прогресс в использовании и переработке данного углеводородного сырья требу-

ет развития новых технологий, удовлетворяющих различным требованиям, таким как экологическая безопасность, высокая эффективность, низкая энергоемкость и безотходность. Однако прогресс вряд ли может быть достигнут без всестороннего исследования сырья, что включает в себя определение элементного состава, молекулярного строения, надмолекулярной структуры, физико-химических свойств сырых нефтей, ее фракций и компонентов, а также продуктов дальнейшей переработки.

Нефть является сложной дисперсной системой, содержащей широчайший спектр молекулярных структур с ограниченной взаимной растворимостью,

от низкомолекулярных простейших алифатических углеводов (УВ) до высокомолекулярных смолисто-асфальтеновых надмолекулярных ассоциатов [4–6]. Многокомпонентность, структурная и фазовая неоднородность, полидисперсность и другие особенности обуславливают вариацию в широких пределах свойств нефтей и существенно ограничивают применимость стандартных методов их исследования. Так, описание нефтяных дисперсных систем с позиции элементного или компонентного составов малоинформативно и зачастую невозможно ввиду непостоянства состава и строения компонентов нефтей, а также значительной роли межмолекулярных взаимодействий в формировании их фазового поведения. С другой стороны, попытки интегральных методов охарактеризовать нефтяные системы с позиции одного какого-нибудь параметра также дают мало информации, не раскрывая зависимость этого параметра от структуры и свойств, что делает невозможным прогнозирование фазового состава и поведения нефтей в различных внешних условиях. Как результат, исследователи вынуждены объединять возможности различных методов изучения нефтей в единые подходы [7], а также дифференцировать исследования по отдельным узким направлениям [8].

Среди широкого арсенала современных физических методов, активно применяемых в нефтехимии, методы на основе ядерного магнитного резонанса (ЯМР) имеют наиболее богатый и успешный опыт применения в установлении химической структуры индивидуальных соединений, их электронного и пространственного строения, проведения качественного и количественного анализа нефтяных фракций, изучения локальной динамики и фазовых превращений высокомолекулярных компонентов [9]. Успех в большей степени является результатом развития различных методик ЯМР-спектроскопии, как аналитического метода [10], в то время как явление ЯМР лежит в основе таких менее популярных в исследовании нефтей методов как ЯМР-релаксометрия и диффузометрия (являющихся прямым результатом развития спектроскопических методик) [11], а также магнитно-резонансная томография (МРТ). В отличие от спектроскопии ЯМР, метод МРТ не является традиционным в исследовании нефтей, несмотря на широчайшее распространение в медицине и смежных биологических науках вследствие своей безопасности, высокой информативности и неинвазивной природы [12].

На сегодняшний день опубликовано множество исследовательских статей и обзоров, посвященных описанию различных физико-химических приложений метода МРТ [13–15], однако среди них невелико число работ, посвященных изучению нефтей.

Это обусловлено, в первую очередь, спецификой получаемой с помощью МРТ информации: решение многих исследовательских задач в нефтехимии требует получения информации, прежде всего, на молекулярном уровне, в то время как метод работает на пространственных масштабах в сотни микрон. Сложность интерпретации получаемых данных наряду со слабой информированностью о реальных возможностях метода приводят к тому, что исследователи предпочитают использовать традиционные методы и подходы. Однако высокий исследовательский потенциал МРТ, явным образом демонстрируемый имеющимися литературными данными, включая работы авторов обзора, свидетельствует о необходимости более широкого освещения возможностей и перспектив метода для применения в исследовании нефтей.

В настоящий момент, несмотря на высокую актуальность, в литературе практически отсутствуют обзоры, направленные на систематизацию и анализ основных направлений использования метода МРТ применительно к изучению нефтей. Не претендуя на полноту, авторы попытались обобщить имеющийся опыт внедрения этого метода в практику исследований с целью привлечь внимание специалистов, работающих в области добычи и подготовки нефти, к уникальным возможностям МРТ и способствовать расширению их арсенала.

Особенности метода МРТ применительно к задачам исследования нефтей

Как следует из названия «МРТ», в ее основе лежит явление ЯМР, что полностью обуславливает сильные и слабые стороны метода в его приложениях к исследованию нефтей. Не останавливаясь подробно на физических принципах работы МРТ, освещенных в литературе с широкой вариацией глубины физико-математического описания в зависимости от целевой аудитории [12, 16–17], необходимо отметить некоторые принципиальные моменты, имеющие значение для понимания физических границ применимости МРТ в исследовании нефтей.

Прежде всего, как и в спектроскопии ЯМР, эффективное применение МРТ требует наличия в изучаемой системе ядер с ненулевым спином, способных генерировать сигнал ЯМР. К счастью, углеводородное сырье содержит в избытке атомы водорода, являющиеся наиболее удобными ядрами для ЯМР-наблюдения. Однако это не ограничивает потенциальные возможности использовать и другие ядра для МРТ-визуализации: наиболее удобными с позиции высокого естественного содержания и приемлемой чувствительности являются ядра ^{19}F ,

легко вводимые в углеводородные системы путем добавок фторорганических соединений (например, C_6F_6 и его производные). Для изучения процессов газовой адсорбции и диффузии в нефтесодержащих пористых средах могут быть использованы также инертные газы 3He , ^{129}Xe , ^{83}Kr , подвергнутые гиперполяризации.

Другим важным моментом является степень молекулярной подвижности в изучаемых системах. Чем менее подвижны молекулы в исследуемом материале, тем шире их линия в спектре ЯМР и тем короче соответствующие времена поперечной ядерной магнитной релаксации T_2 [18]. Соответственно, укорочение T_2 требует применения более коротких значений инструментального параметра TE (время эхо), что снижает чувствительность метода, и получение томографических изображений во многих случаях становится невозможным. Однако применительно к нефтям отмеченное ограничение в большей степени относится к фракциям, содержащим либо малоподвижные молекулы (например, твердые битумы), либо большое количество парамагнитных ионов металлов (например, металлопорфирины никеля/ванадия в асфальтенах и смолах), которые также способствуют заметному уменьшению времен релаксации.

Использование большого постоянного магнитного поля и радиочастотных электромагнитных полей для генерации сигнала ЯМР, а также импульсных градиентов магнитного поля для кодирования пространственного положения резонирующих ядер, практически исключает из исследования объекты, содержащие ферромагнетики и массивные металлические материалы, например стальные предметы. Это может затруднить проведение МРТ-исследований в режиме *in situ*, когда в исследуемой зоне с нефтями и их компонентами требуется создать высокие температуру и давление, имитирующие условия реальных технологических процессов. Однако опыт работ авторов обзора показал, что во многих случаях это ограничение может быть преодолено с использованием классических немагнитных материалов, таких как немагнитная керамика и полимеры [7].

Еще одним важным параметром, определяющим возможности МРТ при исследовании нефтей, является разрешающая способность метода. По сравнению с классической рентгеновской томографией (КТ), оптической и электронной микроскопией разрешающая способность МРТ невелика и составляет от десятков микрон до десятков миллиметров для большинства доступного исследователям оборудования. Однако необходимо отметить, что в отличие от других аналитических методов, пространственное разрешение в МРТ в подавляющем большинстве

случаев определяется не самим методом или оборудованием, а объектом исследования — интенсивностью доступного сигнала ЯМР и его релаксационными характеристиками. Например, в случае изучения объектов с очень короткими временами ЯМР-релаксации и/или низкой концентрацией резонирующих ядер сигнал может оказаться настолько слабым, что даже высокоточное оборудование не обеспечит высокое разрешение вследствие необходимости увеличивать толщину томографического среза, уменьшать матрицу (размерность) изображения и устанавливать большое число накоплений. Кроме того, для МРТ-объектов с очень удобными релаксационными параметрами (например, УВ в составе легкой нефти, времена ЯМР-релаксации и концентрация протонов которых сравнительно велики) существует фундаментальное ограничение в разрешающей способности. За время регистрации томограмм молекулы вещества в плоскости среза успевают переместиться на расстояние нескольких десятков микрон и более (согласно уравнению $x = (2Dt)^{1/2}$), что приводит к принципиальной невозможности достижения лучшего разрешения даже при использовании сверхсильных градиентов магнитного поля.

Таким образом, с помощью МРТ не удастся визуализировать, например, формирование микрокристаллов парафинов или смолисто-асфальтовых агрегатов в нефтях, размер которых меньше разрешающей способности метода. Однако большинство протекающих в нефтях процессов в условиях интенсивных внешних воздействий приводит к макроскопическим образованиям, что сопровождается формированием локальных областей переменного состава с размерами больше разрешающей способности МРТ. Например, образование смолисто-асфальтовых отложений под действием осадителя сопровождается заметным накоплением на дне или стенках нефтяного резервуара твердых/гелеобразных масс, толщина которых значительно превышает сотни микрон [7]; или деэмульсификация водонефтяных эмульсий, приводящая к макроскопическому разделению системы на два несмешивающихся слоя [19], что может быть зафиксировано методом МРТ.

Последней и наиболее важной особенностью, определившей высокую информативность МРТ, является возможность изменения параметров регистрации томографических изображений в зависимости от поставленных задач (контрастирование). Дело в том, что на томографическом изображении (или одномерном профиле, который рассматривается как вариант одномерной визуализации методом МРТ) представлено пространственное распределение сигнала ЯМР, который сложным образом зависит от

многих параметров, таких как время продольной и поперечной релаксаций (T_1 и T_2), спиновая плотность (ρ), коэффициент самодиффузии (D), скорость потока (v), магнитная проницаемость среды (μ) и др. Варьируя инструментальные параметры, можно добиться получения множества томографических изображений одного объекта, каждое из которых будет иметь свое информационное наполнение. Изменение локальной интенсивности принимаемого сигнала в зависимости от чувствительности к интересующему в конкретном исследовании параметру и является контрастированием. Большинство МРТ-исследований проводится с контрастированием по концентрации резонирующих ядер и их динамическим свойствам, определяющим времена ЯМР-релаксации. Во многих исследованиях нефтей наиболее информативными оказались T_2 -взвешенные изображения, контраст которых определяется распределением значения T_2 по томографическому срезу, в силу высокой чувствительности параметра к малейшим изменениям молекулярной подвижности компонент системы.

Представляя особенности метода МРТ, необходимо кратко коснуться практического вопроса об оборудовании, необходимом для проведения исследований. Если в случае спектроскопии ЯМР большое значение имеет величина постоянного магнитного поля, с ростом которой разрешающая способность и чувствительность метода существенно возрастают, то для метода МРТ решающее значение имеет величина градиента магнитного поля, которая фактически определяют разрешающую способность оборудования. Поэтому при укомплектовании ЯМР-оборудования соответствующей градиентной системой (набор усилителей и комплект градиентных датчиков) метод может быть эффективно применен и в низкочастотных магнитных системах (*англ.* Low-field MRI) с величиной постоянного магнитного поля 0.25–1 Тл. Что касается высокопольного оборудования со сверхпроводящим криосолеоидом с величиной постоянного магнитного поля 4.7 Тл и выше, то даже в отсутствие градиентной системы в комплекте, большинство современных ЯМР-спектрометров укомплектовано датчиками, способными дополнительно создавать градиент магнитного поля вдоль своей вертикальной оси (z -градиент). Его амплитуда в таких случаях сравнительно невелика (до 50 Гс/см), однако этого вполне достаточно для получения одномерных профилей интенсивности сигнала вдоль направления градиента и проведения соответствующих МРТ-исследований. Кроме того, существует разновидность метода, использующая мощный естественный градиент магнитного поля на краях криосолеоида (*англ.* STRAFI, Stray field

imaging), что также позволяет обходиться без доукомплектования спектрометра ЯМР специальной градиентной системой.

Перечисленные особенности МРТ дают общее представление о границах применимости метода в исследовании нефтей. Для более детального понимания возможностей метода применительно к конкретным задачам ниже представлены основные направления использования МРТ как в собственной исследовательской практике авторов, так и представленные в литературе.

Применение МРТ в исследовании нефтей

Визуализация нефтей в пористой матрице.

Нефть, находящаяся на больших глубинах в условиях высоких температур и давлений, в процессе добычи претерпевает существенные изменения внешних условий прежде, чем выйдет на поверхность. Кроме того, в зависимости от технологии добычи, нефть может подвергаться различным внешним воздействиям, обусловленным введением в геологические породы воды, химических реагентов, горячего воздуха, газообразных продуктов сжигания и др. [20]. Это делает целесообразным проведение МРТ-исследований для установления характера и закономерностей течения нефти через пористые среды, что позволяет моделировать условия в пласте с учетом факторов, определяемых технологическими процессами. Метод МРТ хорошо зарекомендовал себя в петрофизических исследованиях пород безотносительно наличия в них нефтей [21]. Наше внимание будет сосредоточено на тех исследованиях, где МРТ используется напрямую для визуализации транспорта нефтей в пористых матрицах.

Существенная разница в физико-химических свойствах между твердыми минералами и нефтью приводит к тому, что МРТ-изображения изучаемых объектов однозначным образом позволяют идентифицировать в них локальные нефтесодержащие участки. Например, на рис. 1 представлены томографические изображения геологического керна, внутри которого отчетливо визуализируются массивная светлая область и точечные светлые включения, соответствующие локальным участкам, содержащим в своем составе УВ, молекулы которых обладают достаточной для визуализации подвижностью. Это открывает возможность изучения как морфологических особенностей распределения нефти в породе (например, насыщенность в зависимости от плотности материала, пористости и проницаемости среды), так и процессов ее миграции.

Хорошо известно, что остаточное содержание нефти в пласте в процессе первичного извлечения

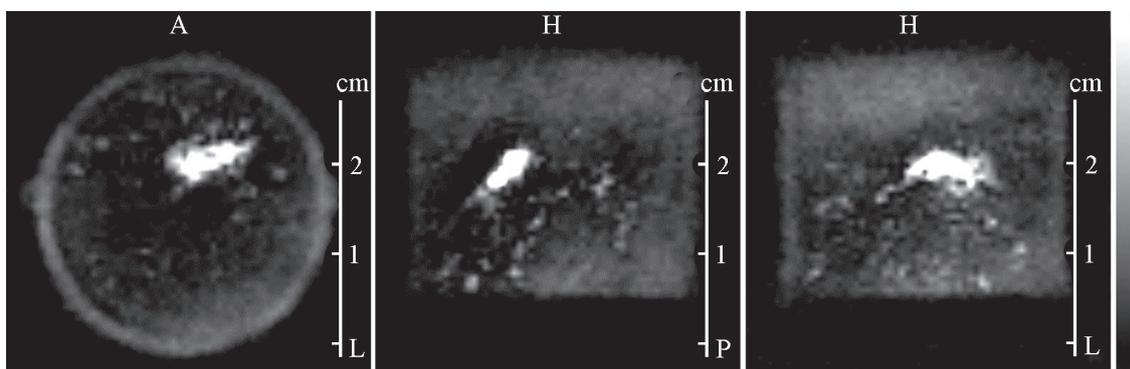


Рис. 1. Пример томографических изображений образца породы, содержащего в себе включения углеводородов. Изображения получены с помощью методики SPI (Single point imaging) и представлены в трех взаимно-перпендикулярных проекциях. Параметры томограмм: поле обзора 40 мм, матрица 64×64 пикселя, время получения изображения 27 мин.

может составлять до 70% от исходных значений (англ. Original Oil in Place, OOIP) [22]. Поэтому широкое распространение получили методы увеличения нефтеотдачи (англ. Enhanced Oil Recovery, EOR), известные также как методы вторичного и третичного извлечения [23–24]. В их основе лежит введение в пласты под высоким давлением воды, полимерных композиций, газов (природного, углекислого, азота) и др. Это позволяет поддерживать необходимое для извлечения рабочее давление в скважине, а при использовании реагентов или углекислого газа — способствует уменьшению поверхностного натяжения, увеличению подвижности и эффективности охвата нефти в пласте. Здесь метод МРТ оказался очень полезным для визуализации процессов вытеснения нефти из пористой среды. В работе [25] на примере увлажненного известняка была разработана МРТ-методология для изучения распределения нефтенасыщенности в ядрах с помощью T_2 -картирования. Это позволило проследить временную эволюцию профиля насыщенности при заданных скоростях потока, эквивалентных ожидаемым в пласте, а также измерить остаточное нефтенасыщение после извлечения УВ из материала. Помимо одномерных профилей, двумерная визуализация с помощью МРТ позволила проследить динамику процесса вытеснения нефти водой в режиме *in situ*, изучить качественную картину протекающих процессов, а также произвести количественные измерения остаточного нефтесодержания [26]. На рис. 2 представлены серии томографических изображений насыщенного нефтью ядра, демонстрирующие распределение интенсивности сигнала УВ нефти и его эволюцию в процессе обводнения (для удобства визуализации использовалась тяжелая вода, D_2O , не дающая вклад в наблюдаемый сигнал

ЯМР). Показано, что в случае вытеснения тяжелой нефти формируется нестабильный фронт смещения с высокой вероятностью возникновения т.н. эффекта «вязких пальцев» — морфологической неустойчивости границы раздела, выражающейся в значительном опережении одних участков фронта смещения относительно других (англ. fingering). В случае вытеснения легких нефтей фронт смещения остается относительно стабильным, а остаточное содержание нефти (т. е. интенсивность сигнала позади фронта) заметно ниже (см. рис. 2).

Стоит отметить, что дальнейшее развитие методик МРТ позволило одновременно отслеживать пространственную и временную динамику распределения нефте- и водонасыщения в многофазных системах независимо друг от друга. В частности, с использованием селективных по химическому сдвигу импульсных последовательностей были независимо визуализированы распределения водной и углеводородной фаз в образце карбонатных пород в процессе вытеснения водой, что позволило произвести качественные оценки динамики фронта вытеснения и оценить количественные параметры, определяющие соотношения структура-транспорт [27]. В случае использования более сложных систем для вытеснения нефти, таких как растворы ПАВ, метод МРТ также продемонстрировал высокую информативность [28–30]. В ряде работ с помощью МРТ были исследованы эффективность пенообразующих композиций для вытеснения нефти в различных породах, механизмы взаимодействия полимерных компонентов с поверхностью пористой среды, изучено влияние скорости инъекции, концентрации ПАВ и других параметров на пространственное распределение водо- и нефтенасыщения в среде [28–30].

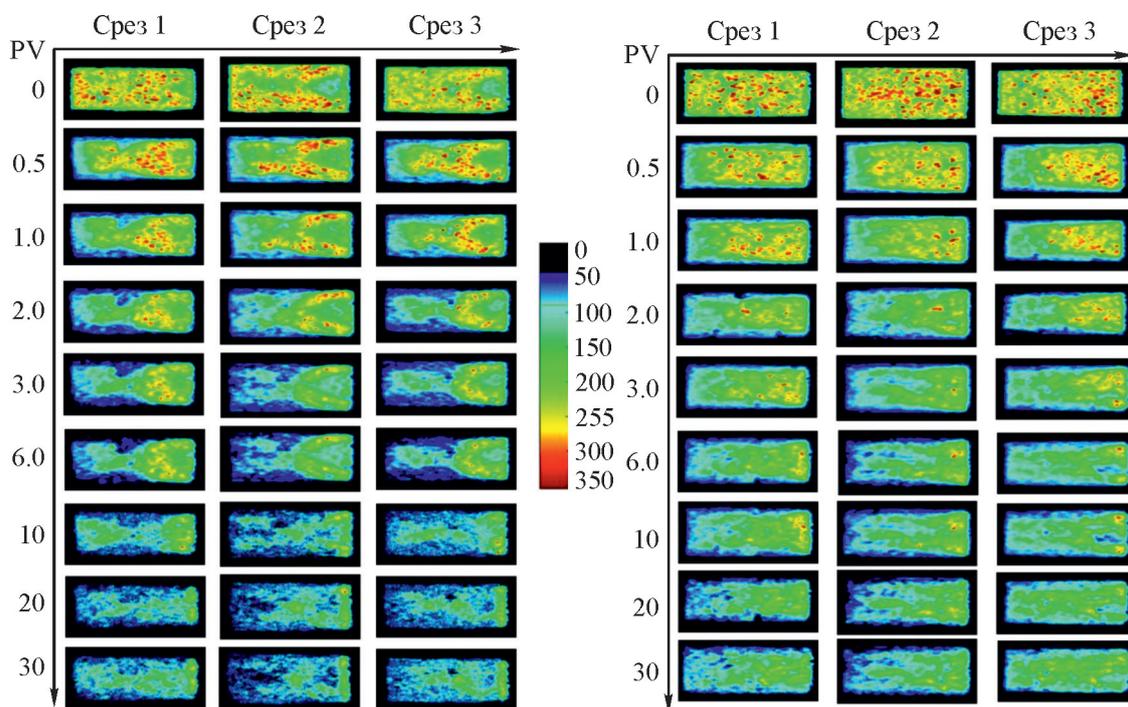


Рис. 2. Серия томографических изображений насыщенного нефтью керна в процессе вытеснения нефти тяжелой водой: слева — керн с легкой нефтью, справа — керн с тяжелой нефтью. Указано количество инжектированной воды, PV (сверху вниз) для трех параллельных срезов, снятых вдоль продольной оси цилиндрического образца [26].

Приведенные примеры показывают перспективы метода МРТ в решении задач, связанных интенсификацией нефтеотдачи. Более серьезное внимание и значительное количество работ посвящено МРТ-визуализации не водного, а газового вытеснения с использованием, в первую очередь, CO_2 , находящегося в суб- или сверхкритическом (СК) состоянии [31–38]. В первом случае наблюдается вытеснение без перемешивания углекислого газа и нефти (*англ.* immiscible displacement), в то время как во втором случае происходит растворение СК- CO_2 в нефти с интенсивным смешиванием за счет быстрой диффузии сверхкритического флюида (*англ.* miscible displacement). В работе [33] была разработана специальная ячейка для МРТ-датчика, позволяющая проводить исследования в режиме *in situ* при температурах до 80°C и давлениях до 15 МПа, заполненная песчаной породой и модельной средой (*n*-додекан, вытесняемый углекислым газом). С помощью такой ячейки были исследованы фундаментальные характеристики процесса вытеснения, в частности обнаружено исчезновение неустойчивости фронта вытеснения при переходе в режим частичного смешивания (при переходе CO_2 в СК-состояние). Наиболее ярко это было продемонстрировано в последующей работе [34], где с помощью МРТ показано качественное отличие двух

режимов вытеснения, а также значительная разница в остаточном насыщении среды УВ (37.2% при несмешиваемом вытеснении против 13.5% в случае смешиваемого), рис. 3.

Помимо модельных систем, двукратная разница в остаточном насыщении вследствие ограниченной растворимости газообразного (т. е. находящегося не в сверхкритическом состоянии) CO_2 в нефти также была показана в работе [35], где с помощью МРТ-визуализации процесс вытеснения был детально изучен в интервале давлений 8–16 МПа. С помощью МРТ было изучено влияние давления и скорости потока на эффективность процесса вытеснения в пограничных режимах, близких к частичному смешиванию [36–37], и выявлена важная роль геометрии профиля зоны смешивания и ее площади (объема) в кинетике процесса. И наконец, с помощью МРТ было предложено оценивать параметр, определяющий эффективность процесса газового вытеснения — минимальное давление смешиваемости (*англ.* minimum miscibility pressure) [38].

При описании возможностей метода МРТ в исследовании нефтей в пористых средах целесообразно отметить эффективность использования методов ЯМР-релаксометрии и диффузометрии совместно с МРТ с целью увеличения информативности получаемых данных. Поскольку транспорт нефтей в

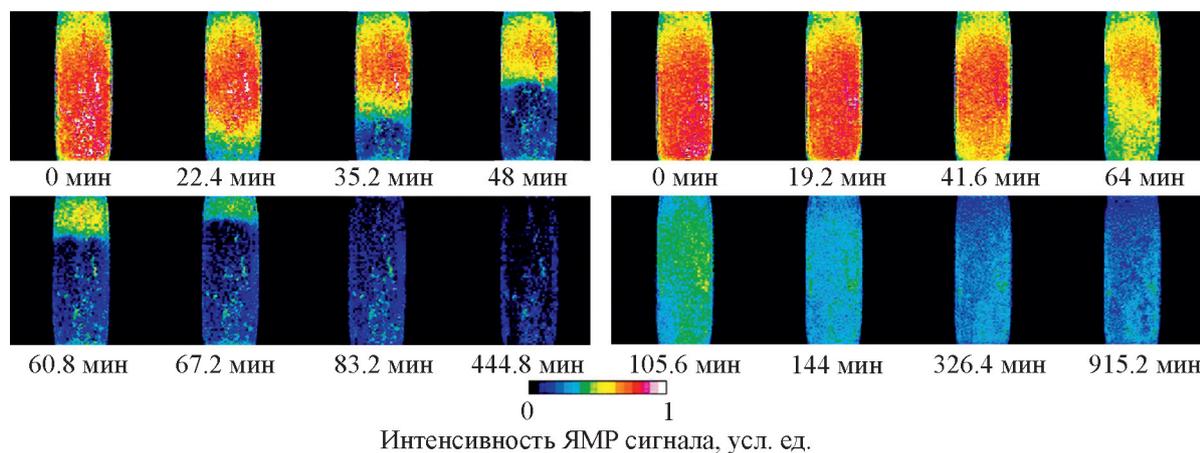


Рис. 3. Серия томографических изображений процесса газового вытеснения в случае сверхкритического (слева) и газообразного (справа) углекислого газа [34].

породе зависит, в том числе, от свойств и геометрии порового пространства, информация о пористости и распределении пор по размеру, степени их связанности, смачиваемости поверхности, извлекаемая из ЯМР-релаксометрических измерений, позволяет связать между собой микроструктуру среды и макроскопическое поведение нефти в ней. С этой целью могут быть использованы данные о распределении времен релаксации $T_{1,2}$, а также корреляции $D-T_{1,2}$, T_1-T_2 , с помощью которых удастся выделить вклады флюидов, находящихся в различном локальном пространственном окружении (например, в свободном и связанном состоянии, в макро- и мезопорах и др.), а также однозначным образом проводить дифференциацию вкладов воды и УВ при их совместном присутствии в образце с последующей характеристикой локальной динамики и молекулярного транспорта каждой из компонент [39–42].

Подводя итог данному разделу, необходимо отметить, что представленные примеры использования МРТ демонстрируют обозначенный в самом начале тренд — развитие и совершенствование технологий с улучшенной экологической безопасностью и более высокой энергоэффективностью. В связи с этим представляется важным еще одно направление МРТ-исследований, которое авторы данного обзора считают актуальным, но которое пока не представлено в литературе. Как известно, доля нефти, добываемой в арктической зоне, постепенно возрастает в суммарном объеме добычи, что сопряжено с повышенным экологическим риском вследствие техногенных катастроф и нефтяных разливов в полярных областях. Низкие температуры окружающей среды, наличие льда и снега, многолетний период восстановления окружающей среды после экологических катастроф делают актуальной

задачу изучения взаимодействия нефтей с ледяными и снежными покровами [43–44]. Аналогично распределению в минеральных осадочных отложениях [45], нефть, заключенная в ледовую (снежную) пористую матрицу также может быть визуализирована с помощью МРТ, что открывает новые возможности в изучении степени связанности, инфильтрации, инкапсулирования, миграции нефтей и ее фракций в ледовых и снежных покровах. Такие перспективы косвенно подтверждаются тем, что МРТ, как метод исследования процессов тепло- и массопереноса в композиционных материалах с матрицей на основе льда, уже показал свою высокую эффективность [46–50].

Визуализация межфазных границ нефтей. Как отмечено выше, разница в свойствах жидких УВ и окружающего нефть материала обеспечивает глубокий контраст на томографических изображениях. Однако помимо минеральных компонентов геологических пород, жидкая нефть может иметь границы раздела с такими средами, как воздух (или газы, в общем случае) и вода. В таком случае МРТ-изображения также будут демонстрировать наличие областей с разной интенсивностью сигнала (как показано на рис. 4), что может быть использовано для исследования различных процессов, имеющих важное технологическое значение. Стоит отметить, что на МРТ-изображениях межфазных границ раздела сред, существенно различающихся по своим свойствам (например, вода/нефть или воздух/нефть), могут обнаруживаться артефакты (искажения изображения), обусловленные нарушением однородности магнитного поля на границе раздела за счет разницы магнитной восприимчивости материалов среды, а также вследствие разницы химического сдвига резонирующих ядер [51]. К счастью, послед-

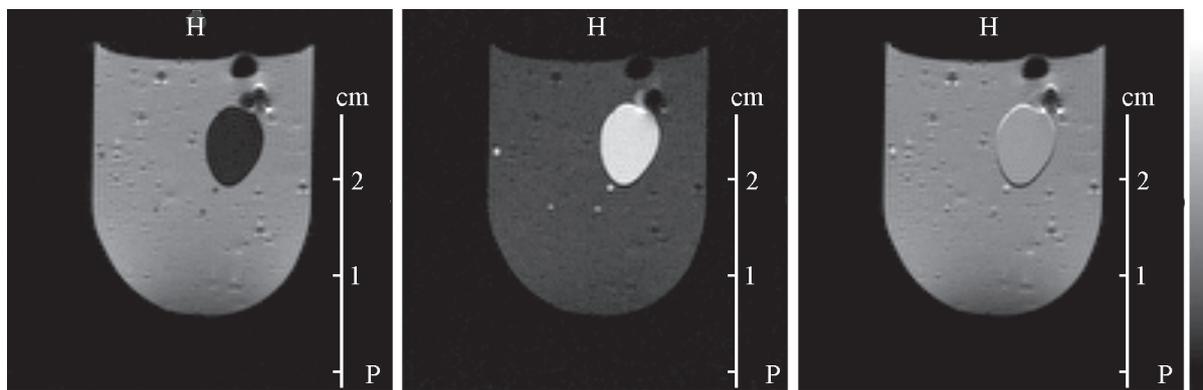


Рис. 4. Томографические изображения образца высокопарафинистой нефти с каплей воды, демонстрирующие разную интенсивность сигнала в зависимости от схемы контрастирования.

Изображения: слева — T_1 -взвешенное; в центре — T_2 -взвешенное; справа — ρ -взвешенное.

Параметры томограмм: поле обзора 40 мм, матрица 128×128 пикселей, толщина среза 1 мм, время получения изображения от 2 до 21 мин в зависимости от схемы контрастирования.

нее выражено слабо в МРТ по ядрам ^1H вследствие сравнительно узкой шкалы химических сдвигов, а эффекты магнитной восприимчивости выражены тем слабее, чем ниже величина магнитного поля используемого оборудования.

Примером таких исследований может служить цикл работ, где использовался метод МРТ для визуализации процессов образования газовых (воздушных) полостей в высокопарафинистых нефтях при их трубопроводной транспортировке в условиях низких температур окружающей среды [52–55]. Для этого был разработан специальный контур, обеспечивающий циркуляцию нефти через датчик томографа с регуляцией температуры и параметров потока, что позволило моделировать процессы, протекающие в реальных трубопроводах. В ходе исследований было визуализировано формирование газовых полостей как внутри геля высокопарафинистой нефти, так и в пристеночных областях. Обнаружено, что объемная доля пустот в образце может достигать 7–12% при наибольших скоростях охлаждения ($1.01^\circ\text{C}/\text{мин}$) [52–54]. МРТ-исследование временной динамики доли пустот в нефти ниже точки (температуры) текучести в присутствии температурного градиента показало постепенное уменьшение суммарного объема пустот в пристеночных областях и в центральной части, однако это уменьшение фиксировалось только в течение первого часа эксперимента, после чего дальнейших изменений уже не происходило [55].

Благодаря несмешиваемости водной и нефтяной фаз (как показано на рис. 4), МРТ позволяет проводить измерения контактных углов смачивания и расчета поверхностного натяжения межфазной границы нефть — вода, что было использовано в

работе [56]. В ходе исследования неподвижную каплю воды полусферической формы наносили на поверхность битумов различного состава, после чего регистрировали томографические изображения по мере ее медленного погружения в образец. За счет значительного различия времен релаксации битума и воды межфазные границы были визуализированы с высокой точностью, что позволило произвести аккуратные измерения контактных углов и расчеты поверхностного натяжения битум–воздух и битум–вода. Если в данном случае плохая смешиваемость нефти и воды оказалась полезной, то в технологических процессах одновременное течение нефти и воды может представлять проблему, решение которой требует с одной стороны, интенсивного перемешивания для улучшения текучести, а с другой — предотвращения перемешивания во избежание образования устойчивых эмульсий. В работе [57] метод МРТ был впервые использован для изучения процессов смешивания и стратификации обводненной нефти путем неинвазивной визуализации системы во время ее течения в трубопроводном контуре. Для этого было изучено пространственное распределение воды в двухфазной системе, протекающей в специальном контуре внутри датчика прибора, и моделирующей течение обводненной нефти в трубопроводах.

Принимая во внимание невысокую разрешающую способность метода МРТ, может показаться, что уменьшение размера водной фазы в многофазных нефтяных системах ниже субмиллиметровых значений не позволит эффективно применять метод в исследовании, например, водонефтяных эмульсий. Оказалось, что МРТ может находить применение в исследовании и таких систем. В частности, в работах

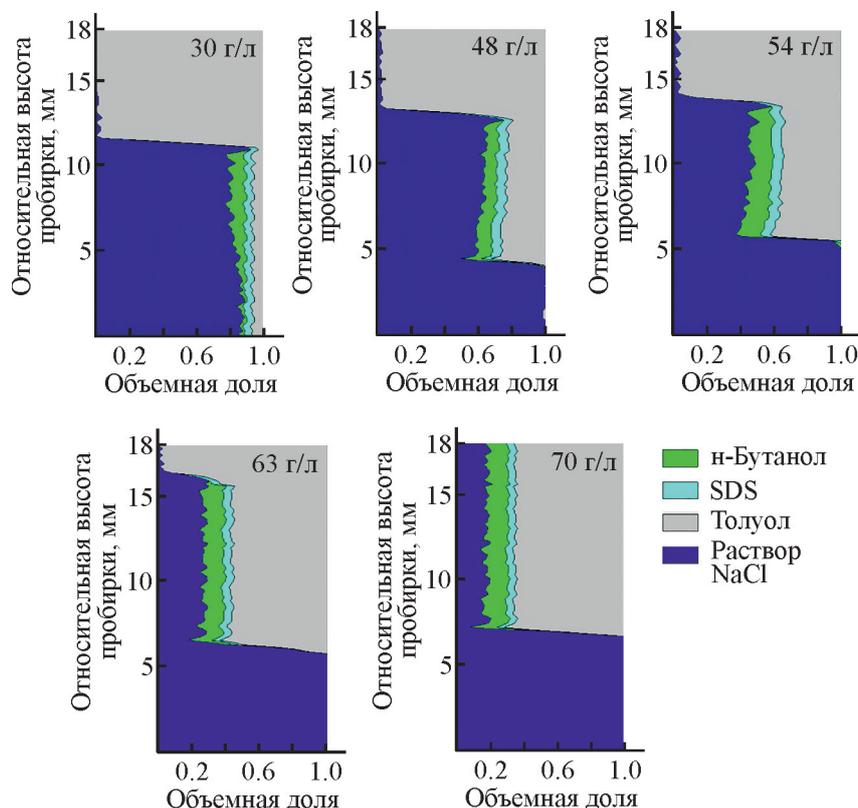


Рис. 5. Вариация объемной доли различных компонент микроэмульсий, рассчитанная на основе данных, полученных с помощью МРТ; указана соленость водной фазы [58].

[58–59] была разработана МРТ-методика для определения локального состава модельных четвертичных микроэмульсий, что позволило проводить измерения кинетических аспектов образования, эволюции и разрушения таких систем. Так, на рис. 5 представлены результаты расчетов объемной доли компонент соленой воды, толуола, *n*-бутанола и ПАВ в образцах микроэмульсий на различной высоте, полученные на основе данных МРТ, в зависимости от солености исходной водной фазы. Применение МРТ не ограничивается модельными системами — в работе [60] представлены результаты исследования стабильности водонефтяных эмульсий на основе разных сортов нефти. Также дополнительные примеры использования МРТ в характеристике эмульсий и макроскопических структурных изменений в них представлены в обзоре [61].

Представленные в данном разделе примеры успешного применения МРТ в исследовании нефтяных систем подчеркивают высокую информативность метода там, где сама возможность его применения виделась неоднозначной. Особенно это касается сложных многокомпонентных и многофазных систем, образованных нефтяными фракциями и технологическими средами, подвергнутых

многочисленным внешним воздействиям в процессе транспортировки и дальнейшей переработки добываемых нефтей. В результате этих воздействий системы могут терять стабильность, что приводит к заметным энергетическим затратам, экономическому, а зачастую и экологическому ущербу. Применению МРТ в исследовании процессов, связанных с потерей нефтяными системами своей фазовой стабильности, и посвящен следующий раздел.

Визуализация процессов дестабилизации нефтяных систем. В предыдущих разделах изучаемые нефтяные и/или модельные системы, как правило, не претерпевали существенных физико-химических превращений, сопровождаемых изменением их состава. Однако это далеко не всегда так. Содержащиеся в нефтях (особенно, в тяжелых) смолы и асфальтены имеют тенденцию к потере агрегационной устойчивости при изменениях внешних условий — температуры, давления, химического состава нефтяной системы. Сложные и многостадийные процессы агрегации таких соединений, в конечном счете, приводят к образованию нерастворимых твердых отложений на стенках трубопроводов, внутренних поверхностях реакторов и теплообменников, а также коксованию катализаторов с последующим

снижением эффективности технологических процессов [62, 63]. Поскольку формирующиеся отложения в конечном состоянии имеют макроскопический масштаб, а их химический состав и свойства заметным образом отличаются от окружающей отложения среды, можно ожидать их визуализации по аналогии с тем, что было представлено выше. В связи с этим метод МРТ может быть применен для изучения процессов дестабилизации нефтей, изучения динамики формирования отложений и оценки эффективности методов их ремедиации.

Одной из первых работ в этой области можно считать МРТ-исследование процесса индуцированного осадителем образования нерастворимых асфальтеновых отложений в битумах [64]. В работе различные образцы битумов, в том числе до и после окислительного старения, растворяли в толуоле, а затем титровали жидким *n*-алканом до начала выпадения асфальтеновых фракций. Агрегацию асфальтенов в объеме образца фиксировали на томографических изображениях, что позволило с довольно высокой точностью установить критическую концентрацию осадителя, необходимую для инициирования процесса седиментации асфальтен-содержащих фракций, а также выявить влияние концентрации асфальтенов в исходных образцах и степени окислительного старения на интенсивность образования осадков. Позднее предлагаемый подход был существенно расширен повышением информативности методик, обеспечивающих качественную визуализацию протекающих процессов и их количественное описание. Так, с помощью МРТ было продемонстрировано наличие разных механизмов образования асфальтеновых отложений в асфальтен-содержащих системах и нефтях [65,

66]: в условиях значительного избытка осадителя происходит формирование суспензии, которая при седиментации и укрупнении частиц превращается в гелеобразный осадок. Если концентрация осадителя ниже предельного значения, то образования суспензии в объеме не наблюдается, и происходит постепенное оседание крупных агрегатов частиц; при этом толщина слоя осадка растет во времени, достигая предельного значения. Также было установлено, что под действием осадителя в первую очередь теряют агрегационную стабильность молекулы асфальтенов, в состав которых входят кислород- и/или азотсодержащие функциональные группы, в то время как остальные типы асфальтенов могут сохранять стабильность. Как следствие, в образцах с высоким содержанием асфальтенов и смол наблюдается аномальный порог образования гелеобразных отложений, т. е. для формирования суспензии в объеме системы требуется большее количество осадителя [66].

Проблемы, вызванные образованием нерастворимых отложений, могут быть решены удалением образующихся осадков, в связи с чем актуально изучение условий обратимости фазовой дестабилизации нефтей. Метод МРТ оказался полезным и в данной области. Так, с помощью МРТ были изучены процессы обратимого образования асфальтен-содержащих осадков в модельных системах и нефтях [67]. Обнаружено, что неоднородное распределение осадителя в системе способствует формированию локальных областей, где превышен концентрационный порог осадителя по отношению к растворенным асфальтенам, что вызывает их дестабилизацию и локальное образование осадков на межфазных границах осадитель/нефть (рис. 6). По мере гомо-

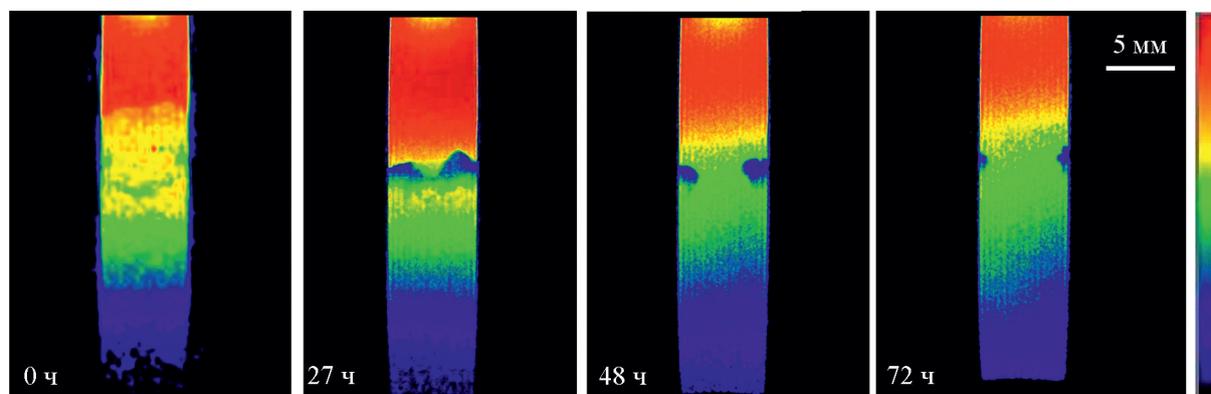


Рис. 6. Томографические изображения, демонстрирующие обратимое локальное формирование асфальтенсодержащих отложений на межфазной границе осадитель/нефть [67].

Система после частичного перемешивания: сверху — *n*-гептан (красный цвет), снизу — нефть (синий цвет); темные образования на границе в интервале 27–48 ч — отложения.

Параметры томограмм: матрица 256×256 пикселей, толщина среза 1 мм, время получения изображения 2 мин.

генизации системы происходит либо растворение осадков, если суммарная концентрация осадителя окажется меньше порогового значения, либо вся система дестабилизируется в случае превышения концентрационного порога.

Другой проблемой, связанной с потерей фазовой стабильности нефтей, является неконтролируемое формирование парафинистых отложений. Нефти с высоким содержанием твердых парафинов нормального строения C_{18+} имеют тенденцию к формированию твердых отложений на внутренних стенках трубопроводов и резервуаров при понижении температуры нефти до температуры окружающей среды [68–69]. Это приводит к резкому росту гидравлического сопротивления, замедлению потока вплоть до полной остановки, что сопряжено с колоссальными экономическими потерями. Как и в случае смолисто-асфальтеновых отложений, МРТ-визуализация может дать ценную информацию о механизмах протекающих процессов.

Метод МРТ был впервые применен к исследованию процессов образования парафинистых отложений в работе [70]. Для этого была разработана специальная ячейка, позволяющая создавать и поддерживать заданный температурный градиент в образце высокопарафинистой нефти и производить одновременно с этим регистрацию томографических изображений. Это позволило визуализировать концентрационные и температурные профили внутри образца и следить в реальном времени за формированием многослойных парафинистых отложений. Было обнаружено, что при относительно высоких температурах холодной поверхности внутри ячейки исходный слой парафинистого геля формируется по механизму молекулярной диффузии и стареет равномерно по всей толщине, что приводит к формированию тонкого твердого внутреннего слоя и рыхлой разветвленной структуры внешнего слоя (рис. 7).

Наоборот, пониженные температуры холодной поверхности (и как результат, большие температурные градиенты) способствуют формированию толстого слоя отложений, который стареет неравномерно, что приводит к его разделению на два подслоя вследствие взаимно обратной диффузии молекул парафинов и торможению формирования разветвленной структуры внешнего слоя [70].

Представленные примеры демонстрируют эффективность метода МРТ в исследовании процессов фазовой дестабилизации нефтей. Необходимо подчеркнуть, что для повышения информативности метода МРТ целесообразно использовать его в сочетании с другими экспериментальными методами, такими как оптическая микроскопия, малоугловое рентгеновское и нейтронное рассеяние, спектроскопия ЯМР и ЭПР, ИК-спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения и др., как было продемонстрировано в работах [7, 66].

Визуализация процессов транспорта. Многочисленные примеры применения МРТ в исследовании нефтей, так или иначе, связаны с изучением определенных характеристик системы в динамике, будь то смещение межфазных границ нефть/газ, нефть/вода в объеме пористой среды или в трубопроводе, эволюция локального распределения компонентов в объеме нефтей и их блендов, изменение морфологии поверхности отложений и др. В общем случае, пространственно-селективная фиксация временного изменения интенсивности сигнала на томографических изображениях позволяет проводить количественные оценки параметров, описывающих транспортные свойства нефтяных систем. В первую очередь, таким параметром является коэффициент молекулярной диффузии.

В работе [71] метод МРТ был успешно применен для визуализации процесса проникновения растворителя в образец тяжелой нефти. Путем отслежива-

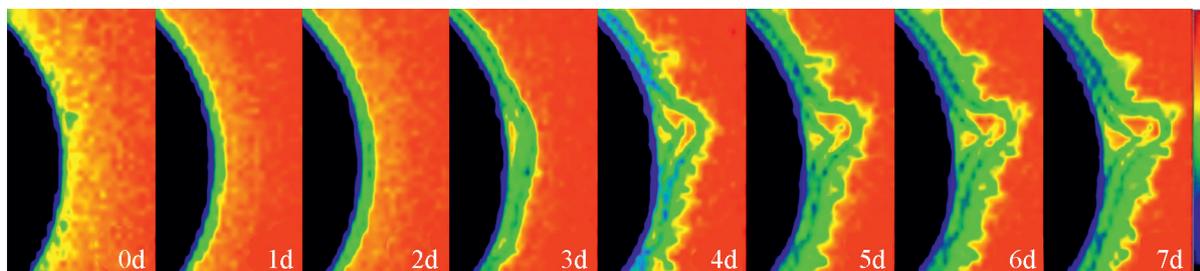


Рис. 7. Серия томографических изображений, демонстрирующих зарождение, рост и старение парафинистых отложений в нефти под действием температурного градиента в режиме *in situ* [70].

Температура холодной/горячей стенок в ячейке составляла 40/80°C.

Параметры томограмм: матрица 256×256 пикселей, толщина среза 1 мм, время получения изображения 64 мин, временной интервал указан в днях.

ния временной динамики пространственного распределения интенсивности сигнала были построены концентрационные профили растворителя, эволюция которых позволила провести точный расчет коэффициента молекулярной диффузии на основе второго закона Фика. Подобным образом были проведены измерения коэффициентов диффузии не только жидких растворителей, но и газов (пропан, этан, углекислый газ), в модельных углеводородах и тяжелых нефтях [72–74]. Введение газа в нефть приводит к существенной модуляции ее свойств, в первую очередь — вязкости и плотности, что приводит к изменению как плотности резонирующих ядер, так и релаксационных характеристик (времен релаксации $T_{1,2}$), что обеспечивает изменение интенсивности сигнала на изображениях (в том числе в случае газов, не содержащих протонов в структуре молекул). Это позволяет визуализировать временную и пространственную динамику интенсивности сигнала и производить расчет растворимости газов, а также оценить степень набухания нефтей (как показано на рис. 8), что имеет важное практическое значение для проведения корректных расчетов и планирования технологических процессов. Сравнение полученных результатов с данными прямых измерений PVT (*англ.* Pressure-Volume-Temperature) методов показали высокую точность используемого подхода [74].

В представленных работах метод МРТ был направлен на оценку процессов транспорта внешних сред внутри нефтей, однако и сама нефть может быть визуализирована в своем движении, что активно исследуется с помощью метода МРТ. В таких исследованиях МРТ-визуализация позволяет рассчитать карту скоростей движения различных участков движущейся среды, заключенной между

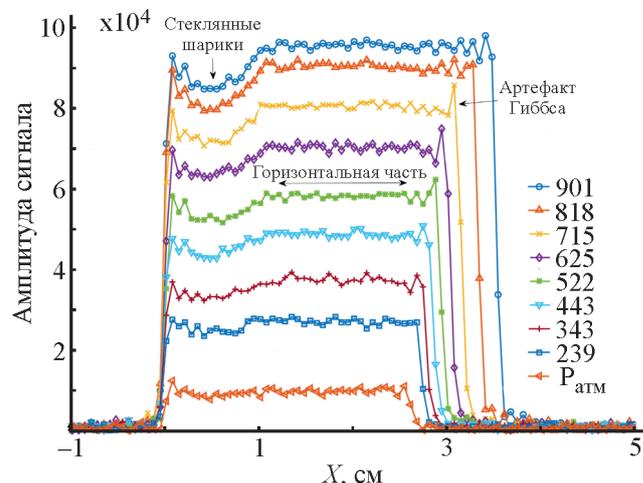


Рис. 8. Пример серии одномерных профилей интенсивности сигнала пропан — нефть при различных давлениях (кПа) [72]. Осцилляции интенсивности сигнала на границе обусловлены артефактом низкой частоты выборки (артефакт Гиббса [51]).

подвижной и стационарной поверхностями [75]. В результате может быть получена важная информация о реологическом поведении системы и закономерностях течения жидкой среды в зависимости от ее структуры и приложенного сдвигового напряжения. Например, в работе [76] данный подход был применен к модельным системам, содержащим разное количество растворенных парафинов и имитирующих высокопарафинистые нефти, с целью изучения закономерностей их реологического поведения (рис. 9) (измерения проводились в ячейке Куэтта). Было обнаружено, что течение изучаемых сред демонстрирует сосуществование двух областей, из которых только одна подвергается сдвигу;

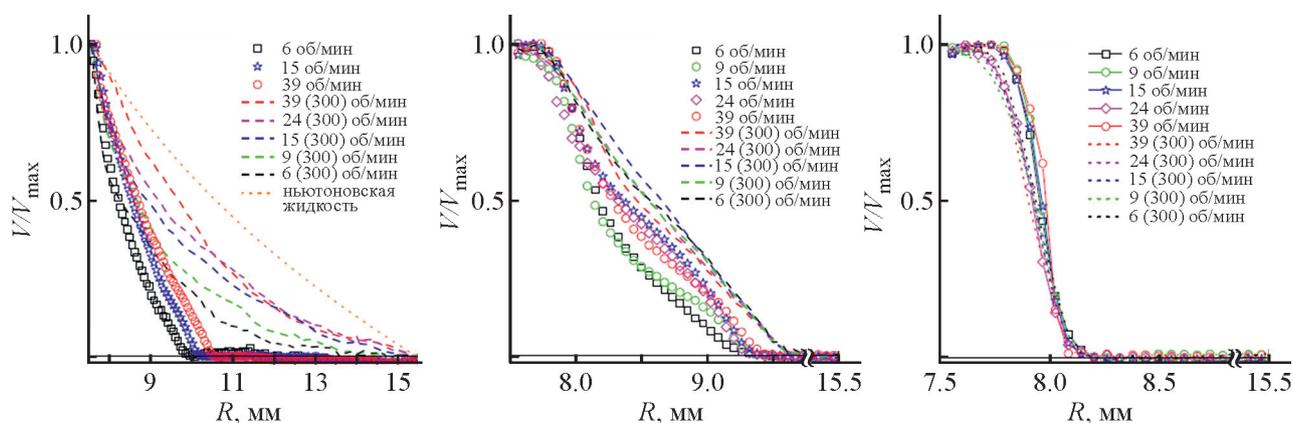


Рис. 9. Примеры профилей скоростей смещения жидкой среды внутри ячейки Куэтта (Couette), полученные с помощью МРТ; указаны скорости вращения, концентрация растворенных парафинов слева направо 6, 8 и 12 мас. % [76].

размер этих областей сохраняется независимо от скорости приложенного смещения, причем размер сдвигаемой области возрастает с уменьшением концентрации парафинов, т.е. с уменьшением предела текучести. Данный эффект обусловлен прогрессирующим разрушением структуры агрегатов частиц в результате приложенного сдвигового напряжения.

Представленные в четырех основных направлениях примеры использования МРТ в исследовании нефтяных систем отнюдь не исчерпывают многообразия практических приложений метода, но дают понимание основных возможностей в решении конкретных задач, стоящих перед исследователями в области нефтехимии.

Заключение

Сложный состав нефти и вариация ее физико-химических свойств в широких пределах значительно ограничивают возможности экспериментальных методов для углубленных исследований нефтей и их компонентов в целях развития и совершенствования методов их добычи, транспортировки и последующей переработки. В связи с этим, актуальным является поиск и объединение возможностей различных методов и исследовательских подходов в изучении, анализе и описании свойств нефтяных систем. Важную роль начинают играть ранее мало использовавшиеся методы исследования, такие как МРТ, приведшая к революции в медицинской диагностике. Данная работа является первой попыткой сделать аналитический обзор имеющихся публикаций и собственных исследований авторов с целью привлечения к методу МРТ внимания специалистов нефтяного и нефтехимического направления, что может расширить его применение как в исследованиях, так и в практическом применении. Представленный материал демонстрирует возможности метода МРТ в экспериментальных исследованиях нефти и нефтяных систем. Работ, посвященной этому направлению, не очень много; тем не менее, проведенный анализ позволил выделить четыре ключевых, активно развивающихся направления: визуализация нефтей в пористой матрице, визуализация межфазных границ нефтей, визуализация процессов дестабилизации нефтяных систем и визуализация процессов транспорта нефти. Выделенные направления актуальны не только в решении задач, связанных с интенсификацией нефтеотдачи пластов, но и при изучении транспорта нефти, в изучении взаимодействия нефтей с ледяными и снежными покровами при их техногенном загрязнении и др. Представленные данные иллюстрируют возможность получать

с помощью метода МРТ новые, ранее недоступные, данные о составе, надмолекулярном строении, фазовых превращениях, процессах транспорта в нефтях и средах, с которыми они взаимодействуют, и демонстрируют хорошую перспективу применения МРТ для этих целей.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-00410, <http://rscf.ru/project/22-13-00410/>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Морозов Евгений Владимирович, ст.н.сотр., к.ф.-м.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1561-3937>

Санджиева Делгир Андреевна, доцент, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1958-1821>

Дедов Алексей Георгиевич, академик РАН, профессор, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8086-2345>

Бузник Вячеслав Михайлович, академик РАН, профессор, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4029-6339>

Список литературы

1. *Karacan R., Mukhtarov S., Barış İ., İşleyen A., Yardımcı M. E.* The impact of oil price on transition toward renewable energy consumption? Evidence from Russia. *Energies*. 2021. V. 14. N 10. Article 2947. <https://doi.org/10.3390/en14102947>
2. *Макаров А. А., Митрова Т. А., Кулагин В. А.* Прогноз развития энергетики мира и России 2019. ИНЭИ РАН–Московская школа управления СКОЛКОВО. Москва, 2019. 210 с. ISBN 978-5-91438-028-8
3. World gross electricity production, by source. 2019 // IEA — Charts — Data & Statistics. <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/world-gross-electricity-production-by-source-2019>
4. *Рябов В. Д.* Химия нефти и газа. М.: Техника, 2004. 288 с.
5. *Сафиева Р. З.* Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства (часть 1). Учебное пособие. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. 112 с.

6. Hughey C. A., Rodgers R. P., Marshall A. G. Resolution of 11.000 compositionally distinct components in a single electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrum of crude oil // *Analytical Chemistry*. 2002. V. 16. N 74. P. 4145–4149. <https://doi.org/10.1021/ac020146b>
7. Martyanov O. N., Larichev Yu. V., Morozov E. V., Trukhan S. N., Kazarian S. G. Development and application of advanced methods in situ for studying the stability and physicochemical evolution of oil systems // *Russian Chemical Reviews*. 2017. V. 86. N 11. P. 999–1023. <https://doi.org/10.1070/RCR4742>
8. Ganeeva Yu. M., Yusupova T. N., Romanov G. V. Asphaltene nano-aggregates: structure, phase transitions and effect on petroleum systems // *Russian Chemical Reviews*. 2011. V. 80. N 10. P. 993–1008. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004174>
9. Калабин Г. А., Каницкая Л. В., Кушнарев Д. Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. 408 с.
10. Silva S. L., Silva A. M. S., Ribeiro J. C., Martins F. G., da Silva F. A., Silva C. M. Chromatographic and spectroscopic analysis of heavy crude oil mixtures with emphasis in nuclear magnetic resonance spectroscopy: A review // *Analytica Chimica Acta*. 2011. V. 707. N 1–2. P. 18–37. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.09.010>
11. Jones M., Taylor S. E. NMR relaxometry and diffusometry in characterizing structural, interfacial and colloidal properties of heavy oils and oil sands // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2015. V. 224. P. 33–45. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.07.007>
12. Wang Y. Principles of Magnetic Resonance Imaging: Physics Concepts, Pulse Sequences, & Biomedical Applications // Create Space Independent Publishing Platform, 2012. 74 p.
13. Koptuyug I. V. MRI of mass transport in porous media: Drying and sorption processes // *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. 2012. V. 65. N 8. P. 1–65. <https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2011.12.001>
14. Lysova A. A., Koptuyug I. V. Magnetic resonance imaging methods for in situ studies in heterogeneous catalysis // *Chem. Soc. Reviews*. 2010. V. 39. P. 4585–4601. <https://doi.org/10.1039/B919540H>
15. Britton M. M. MRI of chemical reactions and processes // *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. 2017. V. 101. N 8. P. 51–70. <https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2017.03.001>
16. Callaghan P. T. Principles of nuclear magnetic resonance microscopy. Clarendon Press, 1993. 492 p.
17. Hornak J. P. The Basics of MRI. Interactive Learning Software, NY:Henrietta, 2012. <http://www.cis.rit.edu/htbooks/mri/>
18. Günther H. NMR Spectroscopy: basic principles, concepts and applications in chemistry. 3-ed. Wiley-VCH, 2013. 734 p.
19. Zolfaghari R., Fakhru'l-Razi A., Abdullah L. C., Elnashaie S. S., Pendashteh A. Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry // *Separation and Purification Technology*. 2016. V. 170. P. 377–407. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.06.026>
20. Чертенков М. В., Мамедов Э. А., Аубакиров А. Р. Методы повышения нефтеотдачи пластов и извлечения остаточной нефти. Москва: ИЦ РГУ нефти и газа. 2018. 140 с.
21. Mitchell J., Chandrasekera T. C., Holland D. J., Gladden L. F., Fordham E. J. Magnetic resonance imaging in laboratory petrophysical core analysis // *Physics Reports*. 2013. V. 526. N 3. P. 165–225. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2013.01.003>
22. Nabipour M., Escrochi M., Ayatollahi S., Boukadi F., Wadhahi M., Maamari R., Bemani A. Laboratory investigation of thermally-assisted gas–oil gravity drainage for secondary and tertiary oil recovery in fractured models // *J. of Petroleum Science and Engineering*. 2007. V. 55. N 1–2. P. 74–82. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2006.04.013>
23. Green D. W., Willhite G. P. Enhanced oil recovery. Richardson, TX: Society of Petrol. Engineers, 1998. 545 p.
24. Alvarado V., Manrique E. Enhanced oil recovery // *An Update Review. Energies*, 2010. V. 3. N 9. P. 1529–1575. <https://doi.org/10.3390/en3091529>
25. Mitchell J., Staniland J., Chassagne R., Mogensen K., Frank S., Fordham E. J. Mapping oil saturation distribution in a limestone plug with low-field magnetic resonance // *J. of Petroleum Science and Engineering*. 2013. V. 108. N 8. P. 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.04.008>
26. Wei B., Liu J., Zhang X., Xiang H., Zou P., Cao J., Bai M. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) mapping of remaining oil distribution during sequential rate waterflooding processes for improving oil recovery // *J. of Petroleum Science and Engineering*. 2020. V. 190. N 7. Article 107102. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107102>
27. Ramskill N. P., Sederman A. J., Mantle M. D., Appel M., de Jong H., Gladden L. F. In situ chemically-selective monitoring of multiphase displacement processes in a carbonate rock using 3D magnetic resonance imaging // *Transport in Porous Media*. 2018. V. 121. P. 15–35. <https://doi.org/10.1007/s11242-017-0945-6>
28. Li Y., Di Q., Hua S., Jia X., Zhou X., Wang W., Chen H. Visualization of foam migration characteristics and displacement mechanism in heterogeneous cores // *Colloids and Surfaces A*. 2020. V. 607. Article 125336. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125336>
29. Li M., Romero-Zerón L., Marica F., Balcom B. J. Polymer flooding enhanced oil recovery evaluated with magnetic resonance imaging and relaxation time measurements // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. N 5. P. 4904–4914. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00030>

30. Zhou R., Zhang D., Tao J., Wie J., Zhao X., Zhang A., Zhou X., Shi X. New insight to experimental study on pore structure of different type reservoirs during alkaline-surfactant-polymer flooding // *Energy Science & Engineering*. 2022. V. 10. P. 2527–2539. <https://doi.org/10.1002/ese3.1206>
31. Tan Y., Li Q., Xu L., Ghaffar A., Zhou X., Li P. A critical review of carbon dioxide enhanced oil recovery in carbonate reservoirs // *Fuel*. 2022. V. 328. Article 125256. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125256>
32. Wang S., Jiang L., Cheng Z., Liu Y., Zhao J., Song Y. Experimental study on the CO₂-decane displacement front behavior in high permeability sand evaluated by magnetic resonance imaging // *Energy*. 2021. V. 217. Article 119433. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119433>
33. Zhao Y., Song Y., Liu Yu., Jiang L., Zhu N. Visualization of CO₂ and oil immiscible and miscible flow processes in porous media using NMR micro-imaging // *Petroleum Science*. 2011. V. 8. P. 183–193. <https://doi.org/10.1007/s12182-011-0133-1>
34. Zhao Y., Song Y., Liu Y., Liang H., Dou B. Visualization and measurement of CO₂ flooding in porous media using MRI // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2011. V. 50. P. 4707–4715. <https://doi.org/10.1021/ie1013019>
35. Cai M., Su Y., Hao Y., Guo Y., Elsworth D., Li L., Li D., Li X. Monitoring oil displacement and CO₂ trapping in low-permeability media using NMR: A comparison of miscible and immiscible flooding // *Fuel*. 2021. V. 305. Article 121606. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121606>
36. Song Y., Zhu N., Zhao Y., Liu Yu., Jiang L., Wang T. Magnetic resonance imaging study on near miscible supercritical CO₂ flooding in porous media // *Physics of Fluids*. 2013. V. 25. Article 053301. <https://doi.org/10.1063/1.4803663>
37. Song Y., Yang W., Wang D., Yang M., Jiang L., Liu Yu., Zhao Y., Dou B., Wang Zh. Magnetic resonance imaging analysis on the in-situ mixing zone of CO₂ miscible displacement flows in porous media // *J. of Applied Physics*. 2014. V. 115. Article 244904. <https://doi.org/10.1063/1.4885057>
38. Li M., Lim V. W. S., Al Ghafri S. Z. S., Ling N., Adebayo A. R., May E. F., Johns M. L. Minimum miscibility pressure of CO₂ and oil evaluated using MRI and NMR measurements // *J. of Petroleum Science and Engineering*. 2022. V. 214. Article 110515. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110515>
39. Hurlimann M. D., Flaum M., Venkataraman L., Flaum C., Freedman R., Hirasaki G. J. Diffusion-relaxation distribution functions of sedimentary rocks in different saturation states // *Magnetic Resonance Imaging*. 2003. V. 21. P. 305–310. [https://doi.org/10.1016/S0730-725X\(03\)00159-0](https://doi.org/10.1016/S0730-725X(03)00159-0)
40. Yang P., Guo H., Yang D. Determination of residual oil distribution during waterflooding in tight oil formations with NMR relaxometry measurements // *Energy Fuels*. 2013. V. 27. P. 5750–5756. <https://doi.org/10.1021/ef400631h>
41. Zhou B., Yang P., Ferrante G., Pasin M., Steele R., Bortolotti V., Korb J.-P. Applying fast-field cycling nuclear magnetic relaxation to petroleum tight sandstone rocks // *Energy Fuels*. 2019. V. 33. P. 1016–1022. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b04023>
42. Song Y.-Q., Kausik R. NMR application in unconventional shale reservoirs — A new porous media research frontier // *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. 2019. V. 112–113. P. 17–33. <https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2019.03.002>
43. Fingas M., Hollebone B. P. Oil Behavior in ice-infested waters. In *Handbook of oil spill science and technology*. First edition. Ed. by M. Fingas. John Wiley & Sons, 2015. P. 271–284.
44. Collins R. E., Bluhm B., Gradinger R., Eicken H., Dilliplaine K., Oggier M. Crude oil infiltration and movement in first-year sea ice: Impacts on ice-associated biota and physical constraints. FINAL REPORT, OCS Study BOEM 2017-087. December 2017. 78 p <https://www.boem.gov/sites/default/files/boem-newsroom/Library/Publications/2017/BOEM-2017-087-CMI-Collins-M14AC00015.FinalReport.pdf>
45. Reeves A. D., Chudek J. A. The observation and quantification of oil migration and binding in sediments using T2 magnetic resonance imaging // *Magnetic Resonance Imaging*. 2007. V. 25. N 1. P. 136–143. <https://doi.org/10.1016/j.mri.2006.10.014>
46. Eicken H., Bock C., Wittig R., Miller H., Poertner H. O. Magnetic resonance imaging of sea-ice pore fluids: methods and thermal evolution of pore microstructure // *Cold Regions Science and Technology*. 2000. V. 31. N 3. P. 207–225. [https://doi.org/10.1016/S0165-232X\(00\)00016-1](https://doi.org/10.1016/S0165-232X(00)00016-1)
47. Katsushima T., Adachi S., Yamaguchi S., Ozeki T., Kumakura T. Nondestructive three-dimensional observations of flow finger and lateral flow development in dry snow using magnetic resonance imaging // *Cold Regions Science and Technology*. 2020. V. 170. Article 102956. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2019.102956>
48. Morozov E. V., Bouznik V. M., Yaroslavov A. A. Magnetic resonance imaging study of reinforced ice and ice-based composites. Proceedings of the 26-th International Conference on Port and Ocean Engineering under Arctic Conditions. 2021. P. 1–11. <https://www.poac.com/PapersOnline.html>
49. Morozov E. V., Voronin A. S., Kniga S. V., Buznik V. M. nuclear magnetic resonance study of ice-based composite materials reinforced with nanodisperse aluminum oxide fibers // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2022. V. 13. N 1. P. 217–224. <https://doi.org/10.1134/S2075113322010270>

50. Морозов Е. В., Большасов Е. Н., Горенинский С. И., Юрков Г. Ю., Бузник В. М. МРТ исследование процессов замерзания воды и таяния льда в полимерных композиционных мембранах // Полимерные материалы и технологии. 2020. Т. 6. № 4. С. 20–29. <https://doi.org/10.32864/polymmattech-2020-6-4-20-29>
51. Erasmus L. J., Hurter D., Naudé M., Kritzinger H. G., Acho S. A short overview of MRI artifacts // South African J. of Radiology. 2004. V. 8 (2). P. 13–17. <https://doi.org/10.4102/sajr.v8i2.127>
52. Chala G. T., Sulaiman S. A., Japper-Jaafar A., Abdullah W. A. K. W., Mokhtar M. M. M. Gas void formation in statically cooled waxy crude oil. International // J. of Thermal Sciences. 2014. V. 86. N 12. P. 41–47. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2014.06.034>
53. Chala G. T., Sulaiman S. A., Japper-Jaafar A., Abdullah W. A. K. W. Study on influence of flow rates on voids in waxy crude oil subjected to dynamic and static cooling // J. of Mechanical Engineering and Sciences. 2015. V. 9. N 12. P. 1587–1594. <https://doi.org/10.15282/jmes.9.2015.6.0154>
54. Chala G. T., Sulaiman S. A., Japper-Jaafar A., Abdullah W. A. K. W. Effects of cooling regime on the formation of voids in statically cooled waxy crude oil // Intern. J. of Multiphase Flow. 2015. V. 77. N 12. P. 187–195. <https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2015.08.016>
55. Chala G. T., Sulaiman S. A., Japper-Jaafar A., Abdullah W. A. K. W. Temporal variation of voids in waxy crude oil gel in the presence of temperature gradient // Chem. Engineering Communications. 2020. V. 207. N 10. P. 1403–1414. <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1655403>
56. Miknis F. P., Pauli A. T., Beemer A., Wilde B. Use of NMR imaging to measure interfacial properties of asphalts // Fuel. 2005. V. 84. N 9. P. 1041–1051. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.12.019>
57. Lakshmanan S., Maru W. A., Holland D. J., Mantle M. D., Sederman A. J. Measurement of an oil–water flow using magnetic resonance imaging // Flow Measurement and Instrumentation. 2017. V. 53. N 3. P. 161–171. <https://doi.org/10.1016/j.flowmeasinst.2016.04.001>
58. Herrera D., Chevalier T., Fleury M., Dalmazzone C. Quantification of microemulsion systems using low-field T1-weighted imaging // Magnetic Resonance Imaging. 2021. V. 83. N 11. P. 160–168. <https://doi.org/10.1016/j.mri.2021.08.002>
59. Herrera D., Chevalier T., Frot D., Barré L., Drelich A., Pezron I., Dalmazzone C. Monitoring the formation kinetics of a bicontinuous microemulsion // J. of Colloid and Interface Science. 2022. V. 609. N 3. P. 200–211. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.12.011>
60. Opedal N.-v.-d.-T., Sørland G., Sjoblom J. Emulsion Stability Studied by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) // Energy Fuels. 2010. V. 24. N 6. P. 3628–3633. <https://doi.org/10.1021/ef100268x>
61. Johns M. L., Hollingsworth K. G. Characterisation of emulsion systems using NMR and MRI // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. 2007. V. 50. N 2–3. P. 51–70. <https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2006.11.001>
62. Mullins O. C. The Asphaltenes. Annual Review of Analytical Chemistry. 2011. V. 4. P. 393–418. <https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-061010-113849>
63. Гордадзе Г. Н. Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. М.: РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина. 2015. 559 с.
64. Miknis F. P., Pauli A. T., Michon L. C., Netzel D. A. NMR imaging studies of asphaltene precipitation in asphalts // Fuel. 1998. V. 77. N 5. P. 399–405. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)80030-6](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)80030-6)
65. Morozov E. V., Martyanov O. N. Probing flocculant-induced asphaltene precipitation via NMR Imaging: from model toluene-asphaltene systems to natural crude oils // Applied Magnetic Resonance. 2016. V. 47. P. 223–235. <https://doi.org/10.1007/s00723-015-0741-9>
66. Gabrienko A. A., Morozov E. V., Subramani V., Martyanov O. N., Kazarian S. G. Chemical Visualization of Asphaltene Aggregation Processes Studied in Situ with ATR-FTIR Spectroscopic Imaging and NMR Imaging // J. of Physical Chemistry C. 2015. V. 119. P. 2646–2660. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp511891f>
67. Morozov E. V., Martyanov O. N. Reversibility of asphaltene aggregation as revealed by magnetic resonance imaging in situ // Energy Fuels. 2017. V. 31. N 10. P. 10639–10647. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01755>
68. Сюняев З. И., Сафиева П. З., Сюняев П. З. Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия, 1991. 226 с.
69. Sarica C., Panacharoensawad E. Review of paraffin deposition research under multiphase flow conditions // Energy Fuels. 2012. V. 26. N 7. P. 3968–3978. <https://doi.org/10.1021/ef300164q>
70. Morozov E. V., Falaleev O. V., Martyanov O. N. New insight into the wax precipitation process: in situ nmr imaging study in a cold finger cell // Energy Fuels. 2016. V. 30. N 11. P. 9003–9013. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01535>
71. Fayazi A., Kryuchkov S., Kantzas A. Evaluating diffusivity of toluene in heavy oil using nuclear magnetic resonance imaging // Energy Fuels. 2017. V. 31. N 2. P. 1226–1234. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02464>
72. Fayazi A., Kryuchkov S., Kantzas A. Investigating the diffusivity and swelling in propane–heavy oil system using magnetic resonance imaging // Chemical Engineering Research and Design. 2019. V. 142. N 2. P. 121–132. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.12.001>
73. Fayazi A., Kantzas A. Determining diffusivity, solubility, and swelling in gaseous solvent–heavy oil systems //

- Industrial and Engineering Chemistry Research. 2019. V. 58. N 23. P. 10031–10043.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01510>
74. Song Y., Hao M., Liu Y., Zhao Y., Sua B., Jiang L. CO₂ diffusion in *n*-hexadecane investigated using magnetic resonance imaging and pressure decay measurements // RSC Advances. 2014. V. 4. P. 50180–50187.
<https://doi.org/10.1039/c4ra07766k>
75. Callaghan P. T. Rheo-NMR: nuclear magnetic resonance and the rheology of complex fluids // Reports on Progress in Physics. 1999. V. 62. N 4. P. 599–670.
<https://doi.org/10.1088/0034-4885/62/4/003>
76. Andrade D. E. V., Ferrari M., Coussot P. The liquid regime of waxy oils suspensions: A magnetic resonance velocimetry analysis. Journal of non-newtonian fluid mechanics. 2020. V. 279. N 5. P. 104261.
<https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2020.104261>
-