

DOI: <https://doi.org/10.25689/NP.2022.2.61-76>

EDN FPNTCW

УДК 622.276.031

Ядерная спин-решеточная магнитная релаксация алканов и воды в пористой среде глинистых минералов

Двояшкин Н.К., Белоусова М.В., Бурханов Р.Н.

Альметьевский государственный нефтяной институт, Альметьевск, Россия

Nuclear spin-lattice magnetic relaxation of alkanes and water in a porous medium of clay minerals

N.K. Dvoyashkin, M.V. Belousova, R.N. Burkhanov

Almetyevsk State Petroleum Institute, Almetyevsk, Russia

E-mail: burkhanov_rn@mail.ru

Аннотация. Исследования молекулярной подвижности жидкости в пористых средах связано с необходимостью понимания фундаментальных и практических вопросов. К фундаментальным вопросам относятся геометрические и транспортные характеристики порового пространства, взаимодействие жидкости с поверхностью твердой фазы. С практическими вопросами связаны миграция нефти и газа, влияние глинистости на емкостные и фильтрационные свойства коллекторов, подсчет запасов и добычу нефти, а также ряд других. Метод ядерного магнитного резонанса, в частности, изучение спин-решеточной ядерной магнитной релаксации жидкости в системах жидкость – пористая среда помогает получить ответы на перечисленные вопросы. При этом оказывается возможным иметь сведения как о молекулярном состоянии флюидов, так и о структуре пористой среды. Исходными количественными параметрами в подобных исследованиях являются времена ядерной магнитной релаксации. Как правило, зависимости времен релаксации от характеристик системы имеют сложную, неэкспоненциальную форму и трактуются по-разному различными авторами. Целью работы является выяснение особенностей спин-решеточной релаксации модельных жидкостей в пористых средах глинистых минералов – каолинита и монтмориллонита методом импульсного ядерно-магнитного резонанса.

Ключевые слова: *ядерно-магнитный резонанс, спин-решеточная магнитная релаксация, каолинит, монтмориллонит, коллектор, глинистость, пористая среда*

Для цитирования: Двояшкин Н.К., Белоусова М.В., Бурханов Р.Н. Ядерная спин-решеточная магнитная релаксация алканов и воды в пористой среде глинистых минералов//Нефтяная провинция.-2022.-№2(30).-С.61-76. - DOI [https:// doi.org/10.25689/NP.2022.2.61-76](https://doi.org/10.25689/NP.2022.2.61-76). - EDN FPNTCW

Abstract. The molecular mobility of liquid in porous media studies are related to understand fundamental and practical issues. Fundamental issues include the pore space geometric and transport characteristics, the interaction between liquid and the solid phase surface. Practical issues include oil and gas migration, the impact of clay on reservoir capacity and permeability, estimation of reserves and oil production, and others. The nuclear magnetic resonance method, in particular, spin-lattice nuclear magnetic relaxation of a liquid in liquid-porous medium systems helps to get answers to the listed questions. Information is obtained on both molecular state of fluids and porous medium structure. The initial quantitative parameters in such studies are the times of nuclear magnetic relaxation. As a rule, the dependencies of relaxation times have a complex, non-exponential form and are interpreted in different ways by different authors. The purpose of the work is clarification the features of spin-lattice relaxation of model liquids in clay minerals porous media - kaolinite and montmorillonite by the method of pulsed nuclear magnetic resonance.

Key words: *the nuclear magnetic resonance, spin-lattice magnetic relaxation, kaolinite, montmorillonite, reservoir, clay content, porous medium*

For citation: N.K. Dvoyashkin, M.V. Belousova, R.N. Burkhanov Jadernaja spin-reshetoch'naja magnit'naja relaksacija alkanov i vody v poristoj srede glinistyh mineralov [Nuclear spin-lattice magnetic relaxation of alkanes and water in a porous medium of clay minerals]. Neftyanaya Provintsiya, No. 2(30), 2022. pp. 61-76. DOI <https://doi.org/10.25689/NP.2022.2.61-76>. EDN FPNTCW (in Russian)

Введение

Общая модель горной породы представляется как многофазная и многокомпонентная дисперсная система, связанная структурой скелета. В наиболее распространённой модели эта система представлена тремя фазами: твердой, включающей скелет и глинистый материал; жидкой, состоящей из воды и нефти; промежуточной или граничной между минеральной поверхностью и флюидом, а также между нефтью и водой [1]. Глинистая составляющая представлена тонкодисперсным материалом, состоящим из глинистых минералов, различных по составу и типу распределения в породе слоистых силикатов. Минеральный состав включает глинистые минералы, наиболее распространенными из которых являются каолинит, монтмориллонит, бентонит, глауконит, хлориты, иллит, смектит, цеолиты и их

сочетания в различных соотношениях. По типу распределения в породе выделяют структурный, слоистый и дисперсный типы. В структурном типе распределения глинистости частицы равномерно распределены в объеме породы в виде самостоятельной гранулометрической фракции. Слоистый тип распределения отличается тем, что в породе прослеживаются слои глинистого материала определенной толщины. В дисперсном типе глина заполняет поровое пространство породы, нередко играя роль цемента [2]. Глинистая составляющая в природном резервуаре нефти и газа даже при незначительном количестве оказывает существенное влияние на их подвижность в пластовых условиях, последнее проявляется в существенном снижении проницаемости породы, ухудшении условий вытеснения нефти водой при разработке месторождений. Именно по этой причине запасы нефти и газа в глинистых или сланцевых коллекторах относят к категории трудноизвлекаемых.

Характер такого влияния в зависимости от состава глинистого материала не достаточно изучен и по этой причине исследование молекулярной подвижности жидкости в различных гетерогенных системах [3], в том числе в пористых средах [4] вызывает пристальный интерес ученых. Как правило, зависимости времен ядерно-магнитной релаксации ЯМР, в частности, продольной компоненты ядерной намагниченности, в системах подобных вышеперечисленным имеют сложную, неэкспоненциальную форму и могут трактоваться по-разному различными авторами [5,6]. В данной работе методом импульсного ЯМР изучены вопросы особенности спин-решеточной релаксации (СРР) модельных жидкостей – гептана, тридекана (компонентов природной нефти) и дистиллированной воды в пористых средах глинистых минералов – каолинита (Као) и монтмориллонита (ММТ). Полученные при этом молекулярные параметры будут полезны для дальнейшего исследования влияния минерального состава глинистого материала на пористость и проницаемость коллектора, и макроподвижность в нем пластового флюида.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования были выбраны химически чистые жидкие предельные углеводороды гептан и тридекан, а также дистиллированная вода, исходные характеристики молекулярной подвижности которых, а именно, времена СРР T_1 и коэффициенты трансляционной диффузии D_s в объемном (чистом) состоянии представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики используемых в экспериментах жидкостей

Жидкость	Время СРР T_1 , с при 303К	Коэффициенты самодиффузии молекул $D_s \cdot 10^9$, м ² /с при 303К [14]	Площадь молекулы при адсорбции $S_{ж}^0$, Å [8]
Вода	2,9	2,7	15
Гептан	4,3	3,8	64
Тридекан	1,2	0,8	-

Пористые среды были представлены наиболее типичными и хорошо охарактеризованными глинами – каолинитом Глуховецкого месторождения (Украина) и монтмориллонитом Биклянского месторождения (Республика Татарстан, Россия) (Табл.2). Кристаллическая структура каолинита характеризуется слоистостью в которой кремне-кислородные тетраэдры соединяются через атомы кислорода, а слои слабо связаны между собой через катионы алюминия и гидроксида, что и обуславливает его весьма совершенную спайность. Монтмориллонит включает слои кремнекислородных тетраэдров, обращенных вершинами и покрытые слоем алюмогидроксильных октаэдров. Слои соединяются между собой катионами кальция, натрия, калия и других металлов. Связь между отдельными слоями слабая, расстояния между ними значительные, поэтому молекулы воды, попадая в это пространство, смачивают поверхность, что приводит к сильному набуханию. Огромная удельная поверхность в сочетании с наличием изоморфных замещений обуславливают большую емкость катионного обмена монтмориллонита.

Таблица 2

Характеристики глинистых минералов [8,9]

Минерал	Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /г	Размер частиц, d, мкм	Концентрация парамагнитных центров (определены экспериментально методом ЭПР) ПЦ/г	Плотность $\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	Форма частиц
каолинит (Као)	9,9-11,5	1-4	$1,6 \cdot 10^{17}$	2,58-2,63	гексагональные пластинки
монтмориллонит (ММТ)	42,5-60	0,05-0,3	$4,0 \cdot 10^{19}$	2,04-2,52	плохо-выраженная

Приготовление образцов для проведения ЯМР измерений производилось следующим образом. Предварительно подготовленные с необходимой исходной массой m_2 навески минералов помещались в стеклянные ампулы диаметром $\sim (7 - 8)$ мм и затем прогревались в течение 8-10 часов при $T = 473K$ с одновременным вакуумированием. Далее, в них вводились исследуемые жидкости, масса которых m_1 соответствовала задаваемой концентрации $\omega_1 = m_1 / (m_1 + m_2)$ и пробирка запаивалась. Массовая доля жидкости ω_1 в приготовленных таким образом образцах варьировалась в интервале от 0,5 до $\sim (20 - 22)\%$, причем концентрация $\omega_1 \sim (20 - 22)\%$ была близкой к максимальному значению степени заполнения порового пространства $\theta = 1$ ($\theta = V_L / V_P$, где V_L – объем введенной жидкости в образец, V_P – суммарный объем его пор) порового пространства среды. Образцы с массовой долей жидкости больше чем 22% отличались тем, что в них появлялась свободная жидкость (вне порового пространства глины), поэтому измерения в них не производились. В заключительной стадии с целью гомогенизации образцов их подвергали центрифугированию, после чего перед проведением первых экспериментов в течении 3-4 суток оставляли в термостате при $T = 303K$ для максимального достижения равновесного состояния.

Измерение характеристик продольной ЯМ релаксации протонов производились при разных температурах T в интервале от 303 до 363K на лабораторном импульсном когерентном ЯМР спектрометре с частотой резонанса на протонах 19,5 МГц в лаборатории кафедры физики молекулярных систем Казанского федерального университета. При этом использовалась последовательность радиочастотных импульсов $(90_x - \tau_1 - 90_y - \tau_1 - 90_x - \tau_2 - 180 - \tau_3)_n$ [7]. Измерения D_s производились на ЯМР-диффузомере кафедры физики и химии Альметьевского государственного нефтяного института.

Затухание (спад) продольной компоненты ядерной спи M_z в системах жидкость – пористая среда (алканы – глина, вода – глина) можно было описать суммой двух экспоненциальных функций:

$$\frac{M_0 - M_z}{2M_0} = P_a \exp\left(-\frac{t}{T_{1a}}\right) + P_b \exp\left(-\frac{t}{T_{1b}}\right), \quad (1)$$

где P_a и P_b – относительные доли молекул жидкости в образце, релаксирующих с характеристическими временами T_{1a} и T_{1b} , соответственно, причем существенно меньшими, чем T_1 чистых жидкостей в объемном состоянии; M_0 – равновесное, а M_z – текущее значение ядерной намагниченности. Заметим, что относительные интенсивности обеих компонент P_a и P_b (или, как их часто называют, ядерные населенности двух «фаз» «а» и «б», различающихся молекулярной) в спаде дают в сумме 1, а время релаксации T_{1a} во всех случаях больше времени T_{1b} . Последнее означает, что P_b определяет ту долю молекул, которая релаксирует с более коротким временем T_{1b} , то есть имеет наименьшую молекулярную подвижность в этих образцах.

Результаты

В качестве одного из примеров в табл. 3 представлены величины T_{1a} , T_{1b} и P_b измеренные в системах жидкость – каолинит и жидкость – монтмориллонит, с массовой долей жидкости приблизительно одинаковой для всех образцов $\omega_1 \approx 20\%$. Здесь же приведены значения отношений T_1/T_{1a} и T_1/T_{1b} , указывающие на степень укорочения времен СРР жидкостей при их введении в глину и, как следствие, на степень уменьшения в них интенсивности молекулярных движений.

Таблица 3

Характеристики систем жидкость – глина

Образец	T_{1a} , мс	T_{1b} , мс	T_{1i} , мс	$\frac{T_1}{T_{1a}}$	$\frac{T_1}{T_{1b}}$	$P_b=1-P_b$	$P_b^{\text{МОНО}}$ (расчет)		τ_F , с	$\frac{M_a}{D}$	a , мкм
							$P_b^{\text{МОНО}_1}$, $\times 10^3$	$P_b^{\text{МОНО}_2}$			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Вода-Као, 20,1% ВОДЫ	21	2	6	139	1381	0,26	1,6-2,4	0,009	0,017	8,1	12
ГПТ-Као, 19,8% ГПТ	359	16	66	12	277	0,20	2,1-3,2	-	0,340	13,3	58
ТДКН-Као, 20,7% ТДКН	159	4	19	8	324	0,18	-	-	0,168	20,8	18
Вода-ММТ, 19,9% ВОДЫ	6	2	3	509	1318	0,61	1,4-8,3	0,25	0,005	4,8	7
ГПТ-ММТ, 20,2% ВОДЫ	168	37	74	26	117	0,36	1,8-10,6	0,61	0,137	5,6	40
ТДКН-ММТ, 20,0% ВОДЫ	74	22	38	16	54	0,40	-	-	0,062	4,7	12

Величины T_{1a} для жидкостей в ММТ оказываются закороченными по отношению к T_1 в большей степени, чем для этих же жидкостей, введенных в каолинит (Табл. 3). Например, $T_1/T_{1a}=509$ для системы вода – ММТ ($P_a \sim 0,39$), тогда как для воды в каолините при той же концентрации образца это отношение составляет 139 ($P_a \sim 0,74$). Вместе с тем, наименьшее время T_{1b} по отношению к T_1 закорачивается существенно интенсивнее для жидкостей в каолините. Например, $T_1/T_{1b}=324$ для системы триде-

кан – каолинит ($P_b \sim 0,18$), тогда как для тридекана в монтмориллоните при той же концентрации образца это отношение составляет 54 ($P_b \sim 0,40$). Подобные результаты наблюдались для всех изученных образцов жидкость – глинистый минерал в интервале концентраций от 0,5 до $\sim (20 - 22) \%$. Заметим, что поступательная молекулярная подвижность по результатам измерений коэффициентов D_s также весьма существенно снижалась при введении жидкостей в глины, причем в системах алканы – монтмориллонит было выявлено две четко различающиеся области диффузии, что позволило подтвердить наши выводы по экспериментальному исследованию СРР в этих системах.

Количественные оценки проведенных экспериментов (Табл. 3) позволяют заключить следующее. Общим для исследуемых с точки зрения ЯМ релаксации систем глины – жидкость является то, что в каждой из систем жидкость – пористая среда имеется две группы молекул, релаксирующих с разными временами T_{1a} и T_{1b} , которые оказываются не только существенно закороченными по отношению к T_1 . Также они обладают различной молекулярной подвижностью друг по отношению к другу (во всех случаях $T_{1b} < T_{1a}$).

Обсуждение и выводы

Очевидно, что биэкспоненциальность релаксационного затухания в изученных системах есть результат того, что поглощенная глинистым минералом жидкость находится в различных молекулярных состояниях. Одно из них связано с ее долей P_b , образующей некий полимолекулярный или приповерхностный [4] слой у частиц пористой среды (часто эту долю сорбированной жидкости для удобства называют «связанная жидкость» [4] хотя, по нашему мнению, этот термин не имеет строгого физического обоснования) и релаксирующий с значительно большей скоростью $\sim 1/T_{1b}$. Итак, времена T_{1b} в данном случае характеризуют релаксацию той части

жидкости, которая находится вблизи поверхности твердой фазы образца, что согласуется с литературными источниками [3,4,10] Остальная часть жидкости с существенно большей молекулярной подвижностью по отношению к «связанной» локализована в поровом пространстве образцов на достаточном удалении от частиц среды. Ее условно называют «свободной», доля которой в образце равна P_a а время СРР, соответственно, - T_{1a} .

Различия в свойствах свободной жидкости и входящей с полимолекулярный слой у поверхности адсорбента были обнаружены в ряде работ [3,4,10]. При прочих равных условиях, они должны зависеть от типа минерала, что и наблюдалось при анализе результатов проведенных экспериментов с использованием разных по своему строению глин – монтмориллонита и каолинита. Из табл. 3 можно видеть, что для всех образцов жидкость – глина с $\omega_1 \sim 20\%$ наблюдалось следующее:

- 1) в ММТ связанная жидкость имеет $T_{1b} \sim (2,2 - 36,9)$ мс, причем ее доля P_b составляет от 0,36 до 0,61;
- 2) в каолините она имеет заметно меньшую подвижность $T_{1b} \sim (2,1 - 15,5)$ мс и долю $P_b \sim$ от 0,18 до 0,26.

Что касается свободной жидкости, то:

- 1) в ММТ свободная жидкость имеет $T_{1a} \sim (5,7 - 168,4)$ мс, причем ее доля P_a составляет от 0,39 до 0,64;
- 2) в каолините она имеет заметно большую подвижность $T_{1a} \sim (20,9 - 359,2)$ мс и долю $P_a \sim$ от 0,74 до 0,82.

На ядерную релаксацию в таких гетерогенных средах как жидкость – пористая среда сильное влияние оказывает наличие на поверхности твердой фазы парамагнитных центров, обменных катионов, микропор [5]. Этим объясняется значительное снижение интенсивности молекулярного движения сорбированной жидкости, в особенности в приповерхностных слоях глины. Более того, весьма существенное воздействие как на релаксацию, так и на величину сорбируемой жидкости оказывают величина (или размер

частиц) и морфология поверхности твердой фазы. Известно (Табл. 2), что монтмориллонит имеет существенно меньший размер частиц ($\sim 0,05-0,3$ мкм) и значительно большую величину удельной поверхности ($\sim 42,5-60,0$ м²/г) чем каолинит (соответственно, $\sim 1-4$ мкм и $9,9 - 11,5$ м²/г). Также, из данных по ЭПР (полученных нами экспериментально), концентрация ПЦ в монтмориллоните ($4,0 \cdot 10^{19}$ ПЦ/г) превышает на два десятичных порядка таковую по отношению к каолиниту ($1,7 \cdot 10^{17}$ ПЦ/г). Этим объясняется, весьма значительное укорочение времени СРР жидкостей в используемых глинах (Табл. 2 и табл. 3).

С другой стороны, наблюдаемая во всех экспериментах существенно большая доля сорбируемой жидкости, локализуемой в приповерхностных слоях частиц монтмориллонита ($P_b \sim 0,36 - 0,61$) в сравнении с каолинитом ($P_b \sim 0,18 - 0,26$), должна быть связана с различиями в их поровой структуре. В самом деле, в отличие от каолинита, являющегося представителем слоистых минералов с жёсткой решёткой (тип 1:1) [4,8,9] и характеризующегося в основном пористостью, обусловленной зазорами между контактирующими частицами (вторичная пористость), монтмориллонит относится к слоистым минералам с расширяющейся кристаллической решёткой (тип 2:1) и характеризуется наличием как вторичной (зазоры между частицами ММТ), так и первичной пористости. Последнее предполагает возможность внедрения адсорбируемой жидкости в межслоевое пространство кристаллической решётки ММТ (так называемые, «первичные» поры), вызывая при этом увеличение его толщины. Так, по литературным данным [4,8,9], в межслойном пространстве базальное расстояние (001) в решётке ММТ может меняться от $\sim 9,6$ Å (когда между слоями нет жидкости) ~ 140 Å(!), а в некоторых случаях и до полной диссоциации. Сами частицы монтмориллонитовых глин имеют плохо выраженную (редко гексагональную) форму, причём для них характерна тенденция к образованию агрегатов [4,8,9]. Очевидно, что существенно большие значения экспери-

ментально найденных P_b в монтмориллоните по отношению к P_b каолинита, обусловлены тем, что часть сорбированной жидкости («связанной») в ММТ локализуется не только на поверхности частиц ММТ, но и в его межслоевом пространстве. То есть, мы должны учитывать, что поровое пространство ММТ образовано как вторичными так и первичными порами, тогда как в каолините оно представляет собой лишь суммарный объем вторичных пор (зазоров между частицами). Вместе с тем, на поверхности каолинита имеются ОН-группы, способствующие образованию водородных связей [8]. Это приводит к тому, что как для воды, так и для алканов поверхность каолинита оказывается более активной с точки зрения образования приповерхностного полимолекулярного слоя. Подтверждением этому является более интенсивное закорачивание времени T_{1b} жидкости в каолините по сравнению с таковым в монтмориллонитовом минерале.

Как уже отмечалось выше биэкспоненциальность релаксационного затухания в наших системах можно объяснить наличием достаточно свободной от влияния поверхности жидкости (T_{2a}, P_a) и сорбированной («связанной») поверхностью частиц глины в виде полимолекулярного слоя (T_{2b}, P_b). Оценим долю молекул жидкости в мономолекулярном слое (долю непосредственно связанных с поверхностью молекул). Это можно сделать двумя способами: 1) – исходя из размеров частиц глинистого минерала, либо, 2) – с помощью известной величины удельной поверхности глин.

В первом случае форму частиц каолинита можно аппроксимировать правильной гексагональной призмой, поперечник которой в 2 раза больше высоты, а частицы монтмориллонита – цилиндром высотой порядка 1/5 диаметра (частицы монтмориллонита имеют неправильную форму). Приблизительные соотношения размеров (ширины и высоты) частиц даны в работе [8]. Тогда доля молекул жидкости в мономолекулярном слое $P_b^{\text{моно}_1}$ может быть оценена с помощью соотношения (2):

$$P_b^{\text{моно-1}} = n \cdot \frac{N_{\text{гл}}}{N_{\text{ж}}} = \frac{S_{\text{гл}}}{S_{\text{ж}}} \cdot \frac{m_{\text{гл}}}{\rho \cdot V_{\text{гл}}} \cdot \frac{M_{\text{ж}}}{m_{\text{ж}} \cdot N_A} = \frac{A}{N_A \cdot \rho \cdot d} \cdot \frac{M_{\text{ж}}}{S_{\text{ж}}} \cdot \frac{m_{\text{гл}}}{m_{\text{ж}}}, \quad (2)$$

где $A = 8$ и 14 для каолинита и монтмориллонита, соответственно; n – число молекул в одном мономолекулярном слое частицы; $N_{\text{гл}}$ и $N_{\text{ж}}$ – число частиц глины и молекул жидкости в образце; $S_{\text{гл}}$ и $S_{\text{ж}}$ – площадь поверхности отдельной частицы глины и площадь молекулы жидкости при адсорбции; $m_{\text{гл}}$ и $m_{\text{ж}}$ – масса жидкости и глины в образце; $V_{\text{гл}}$ – объем 1 частицы глины; d – поперечный размер пластинки глинистого минерала; ρ – плотность глины; $M_{\text{ж}}$ – молекулярная масса жидкости; N_A – число Авогадро.

Во втором случае $P_b^{\text{моно-2}}$ рассчитывалось по выражению:

$$P_b^{\text{моно-2}} = \frac{M_{\text{ж}}}{N_A} \cdot \frac{S_{\text{уд}}}{S_{\text{ж}}} \cdot \frac{m_{\text{гл}}}{m_{\text{ж}}}, \quad (3)$$

где $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность глины (при расчетах использовались величины $S_{\text{уд}} \sim 11,5$ м²/г для каолинита и ~ 60 м²/г, для монтмориллонита).

Результаты расчетов $P_b^{\text{моно-1,2}}$ приведены в табл.3, из которой следует, что рассчитанные из размеров частиц значения $P_b^{\text{моно-1}}$ приблизительно на 2 порядка для образцов с каолинитом и на один порядок с монтмориллонитом отличаются от экспериментальных значений P_b , полученных методом ЯМР. Это означает, что свойствами «связанной» жидкости должен обладать слой жидкости на поверхности глины, включающий в себя от ~ 10 до ~ 100 молекулярных слоев. Заметим, что для монтмориллонита, имеющего значительно большую величину удельной поверхности и совершенно иной тип конструкции порового пространства, рассчитанные по второй методике $P_b^{\text{моно-2}}$ по порядку величин совпадают с P_b , определенных экспериментально по данным ЯМР.

Заключение

Полученные в работе результаты позволяют произвести оценку подвижности флюидов в глинистых пористых средах каолинита и монтмориллонита на молекулярном уровне. Показываются возможности метода ядерного резонанса, в частности, изучения особенностей протонной спин-спиновой ядерной магнитной релаксации. В качестве объекта для проведения экспериментальных измерений использованы модельные мономолекулярные жидкости, входящие, как правило, в состав нефти. Установлено, что характер молекулярной подвижности флюида зависит от его количества и природы, а также от минерального состава глинистого минерала. Полученные результаты полезно учитывать при исследованиях влияния глинистости на фильтрационные свойства коллекторов и подвижность в них пластовых флюидов, с которыми связан достаточно широкий круг проблемных вопросов геологии и разработки нефтегазовых месторождений.

Благодарности/Финансирование.

Авторы выражают благодарность Альметьевскому государственному нефтяному институту за предоставленные возможности по проведению исследований и публикации их результатов в открытой печати, а также кафедре физики молекулярных систем Казанского федерального университета за предоставленную возможность измерений времен ядерной магнитной релаксации в изученных системах.

Список литературы

1. Гудок Н.С., Богданович Н.Н., Мартынов В.Г. Определение физических свойств нефтеводосодержащих пород: Учеб. пособие для вузов.-М.:ООО «Недра-Бизнесцентр», 2007. -С.126-127.
2. Турышев В.В. Способы определения минерального состава глинистого цемента пород-коллекторов Западно-Сибирской низменности по материалам ГИС и петрофизики//Каротажник. -2013. -№ 4(226). -С.30-39.
3. Манк В.В., Лебовка Н.И. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных системах.-Киев: «Наукова думка», 1988. -204с.
4. Маклаков А.И., Двояшкин Н.К., Тюрин В.А. Ядерно-магнитный резонанс: изучение пористых сред и введенных в них жидкостей//Georesources. -2001. -№ 1[5]. - С. 32-34.
5. Захарченко Т.А. Ядерная магнитная релаксация жидкостей в пористых средах.- Казань: Изд-во КГУ, 1984.-72с.

6. Brownstein K.R., Tarr C.E. Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells, *Physical Rev.* A19, N6, 2446-2453(1979). <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.19.2446>
7. Адельсон В.Я., Чернышев Ю.С., Фролов В.В. ЯМР - релаксация воды в строительных материалах при циклическом изменении температуры// Вестник Санкт-Петербургского ун-та.-2016. Сер.4. Том 3(61), Вып.3. - С.248-255.
8. Идиятуллин Д.Ш., Скирда В.Д., Смирнов В.С. Способ измерения продольной релаксации. Патент РФ, Положительное решение от 29.03.1989 г. по заявке № 442549/25.
9. Овчаренко Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. - Киев: Изд-во АН УССР, 1961. - 292с.
10. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. - Киев: «Наукова думка», 1975. - 352с.
11. Тульбович Б.И. Коллекторские свойства и химия поверхности продуктивных пород. - Пермь: Пермское кн. Изд-во, 1975. - 194с.
12. Zimmerman J.R., Brittin W.E. Nuclear magnetic resonance studies in multiple phase systems: Lifetime of a water molecule in an adsorbing phase on silicagel // *J.Phys.Chem.*-1957. 61, N9. P.1328-1333. <https://doi.org/10.1021/j150556a015>
13. Pfeifer H. Surface phenomena investigated by nuclear magnetic resonance // *Phys. Repts.* - 1976. v.26, N7. - P. 293-338. [https://doi.org/10.1016/0370-1573\(76\)90021-1](https://doi.org/10.1016/0370-1573(76)90021-1)
14. Хант Дж. Геохимия и геология нефти и газа. - М.: Мир, 1982. - 704с.
15. Dvoyashkin N.K. Peculiarities of self - diffusion of alkane molecules in kaolinite/ N.K.Dvoyashkin, V.D.Skirda, A.I.Maklakov, M.V.Belousova, R.R.Valiullin// *Applied Magnetic Resonance.* - 1991. v.2, N 1.- P.83-91. <https://doi.org/10.1007/BF03166269>

References

1. Gudok N.S., Bogdapovich N.N., Martynov V.G. *Opređenje fizicheskikh svoystv neftevododosoderzhashchikh porod* [Determination of the physical properties of oil-bearing rocks]: Manual for universities.-M.: Nedra-Businesscenter LLC, 2007.- pp.126-127 (in Russian).
2. Turyshev V.V. *Sposoby opredeleniya mineral'nogo sostava glinistogo tsementa porod-kollektorov Zapadno-Cibirskoy nizmennosti po materialam GIS i petrofiziki* [Methods for determining the mineral composition of clay cement of reservoir rocks of the West Siberian Lowland based on logging and petrophysics materials]. *Kartazhnik.* No. 4 (226), 2013. pp. 30-39 (in Russian).
3. Mank V.V., Lebovka N.I. *Spektroskopiya yadernogo magnitnogo rezonansa vody v geterogennykh sistemakh* [Nuclear magnetic resonance spectroscopy of water in heterogeneous systems]. - Kyiv: "Naukova Dumka", 1988. - 204 p. (in Russian).
4. Maklakov A.I., Dvoyashkin N.K., Tyurin V.A. *Yaderno-magnitnyy rezonans: izuchenie poristykh sred i vvedennykh v nikh zhidkostey* [Nuclear magnetic resonance: the study of porous media and liquids introduced into them]. *Georesources,* No. 1 [5], 2001. pp.32-34 (in Russian).
5. Zakharchenko T.A. *Yadernaya magnitnaya relaksatsiya zhidkostey v poristykh sredakh* [Nuclear magnetic relaxation of liquids in porous media]. - Kazan: Publishing house of KSU, 1984. - 72p (in Russian).
6. Brownstein K.R., Tarr C.E. Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells, *Physical Rev.* A19, N6, 1979. pp. 2446-2453. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.19.2446>
7. Adelson V.Ya., Chernyshev Yu.S., Frolov V.V. *YaMR – relaksatsiya vody v stroitel'nykh materialakh pri tsiklicheskom izmenenii temperatury* [NMR - relaxation of water in build-

- ing materials during cyclic temperature change]. Bulletin of St. Petersburg University, Ser.4. Volume 3 (61), Issue 3. 2016. pp.248-255 (in Russian).
8. Idiyatullin D.Sh., Skirda V.D., Smirnov V.S. *Sposob izmereniya prodol'noy relaksatsiii* [Method for measuring longitudinal relaxation]. Patent Russia, Positive decision of 29.03.1989. according to application No 442549/25 (in Russian).
 9. Ovcharenko F.D. *Gidrofil'nost' glin i glinistykh mineralov* [Hydrophilicity of clays and clay minerals]. - Kyiv: Publishing House of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, 1961. - 292p. (in Russian).
 10. Tarasevich Yu.I., Ovcharenko F.D. *Adsorbtsiya na glinistykh mineralakh* [Adsorption on clay minerals]. - Kyiv: "Naukova Dumka", 1975. - 352p. (in Russian).
 11. Tulbovich B.I. *Kollektorskie svoystva i khimiya poverkhnosti produktivnykh porod* [Reservoir properties and surface chemistry of productive rocks]. - Perm: Perm book. Publishing house, 1975. - 194p.
 12. Zimmerman J.R., Brittin W.E. Nuclear magnetic resonance studies in multiple phase systems: Lifetime of a water molecule in an adsorbing phase on silicagel. J.Phys. Chem. 61, N9. 1957. pp. 1328-1333. <https://doi.org/10.1021/j150556a015>
 13. Pfeifer H. Surface phenomena investigations by nuclear magnetic resonance. Phys. Repts. 6, v.26, N7. 1976. pp. 293 – 338. [https://doi.org/10.1016/0370-1573\(76\)90021-1](https://doi.org/10.1016/0370-1573(76)90021-1)
 14. Hunt J. *Geokhimiya i geologiya nefti i gaza* [Geochemistry and geology of oil and gas]. - M.: Mir, 1982. - 704 p. (in Russian).
 15. Dvoyashkin N.K. Peculiarities of self - diffusion of alkane molecules in kaolinite. Applied Magnetic Resonance. v.2, N 1. 1976. pp. 83-91. <https://doi.org/10.1007/BF03166269>

Сведения об авторах

Двояшкин Нариман Камилович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики и химии, Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Альметьевский государственный нефтяной институт"

Россия, 423450, Альметьевск, ул. Ленина, 2

E-mail: nar_dvoyashkin@mail.ru

Белюсова Марина Васильевна, кандидат физико-математических наук, доцент, Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Альметьевский государственный нефтяной институт".

Россия, 423450, Альметьевск, ул. Ленина, 2

E-mail: nar_dvoyashkin@mail.ru

Бурханов Рамис Нурутдинович, кандидат геолого-минералогических наук, доцент, зав. кафедрой геологии, Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Альметьевский государственный нефтяной институт"

Россия, 423450, Альметьевск, ул. Ленина, 2

E-mail: burkhanov_rn@mail.ru

Scopus Author ID: 57220033943

Source: Ramis Burkhanov via Scopus - Elsevier 2020-12-18

<https://orcid.org/0000-0002-9093-8494>

Web of Science Researcher ID - ABI-8074-2020

Authors

N.K. Dvoyashkin, Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Head of Physics and Chemistry Department; Almetyevsk State Oil Institute

2, Lenin st., Almetyevsk, 423450, Russian Federation

E-mail: nar_dvoyashkin@mail.ru

M.V. Belousova, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Almetyevsk State Oil Institute

2, Lenin st., Almetyevsk, 423450, Russian Federation

E-mail: dvoiyashkinnk@agni-rt.rumail.ru

R.N. Burkhanov, PhD (Geology and Mineralogy), Head of the Geology department, Almetyevsk State Oil Institute

2, Lenin st., Almetyevsk, 423450, Russian Federation

E-mail: burkhanov_rn@mail.ru

Scopus Author ID: 57220033943

Source: Ramis Burkhanov via Scopus - Elsevier 2020-12-18

<https://orcid.org/0000-0002-9093-8494>

Web of Science Researcher ID - ABI-8074-2020

Статья поступила в редакцию 05.05.2022

Принята к публикации 18.06.2022

Опубликована 30.06.2022