

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ЯМР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИДКОЙ ФАЗЫ ВОДЫ В МЕРЗЛЫХ ГИДРАТОСОДЕРЖАЩИХ ПОРОДАХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕРМОБАРИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Б.А. Буханов, Е.М. Чувиллин, А.З. Мухаметдинова, Е.О. Кривохат

Центр науки и технологий добычи углеводородов, Сколковский институт науки и технологий (Сколтех),
Большой бульвар, 30/1, Москва, Российская Федерация, 121205
E-mail: b.bukhanov@skoltech.ru, e.chuvilin@skoltech.ru, a.mukhametdinova@skoltech.ru, ekaterina.krivokhat@skoltech.ru

В настоящее время природные газовые гидраты являются важным и перспективным источником нетрадиционных углеводородов. В природных условиях газогидратные скопления приурочены к донным отложениям морей и океанов, а также к областям распространения многолетнемерзлых пород (криолитозона). В криолитозоне газовые гидраты могут существовать как в подмерзлотных горизонтах, так и внутри многолетнемерзлых толщ, являясь важной компонентой мерзлых пород, которая оказывает влияние на их строение и свойства, а также поведение и условия их существования.

Одним из наиболее популярных направлений в области газогидратных исследований является количественная оценка жидкой фазы воды в гидратосодержащих горных пород. Это обусловлено тем, что знания об остаточной поровой влаге позволяет не только оценивать фазовые равновесия в гидратосодержащих системах и контролировать их стабильность, но также прогнозировать их свойств (физико-механические, теплофизические, фильтрационные и геофизические) и поведение при различных внешних воздействиях.

В данной статье представлены методические разработки по адаптации стандартного низкочастотного ЯМР-релаксометра применительно к исследованию гидратосодержащих пород при давлении метана до 7 МПа в широком диапазоне температур от -10 до +25 °С. Эти разработки позволили провести оценку остаточной жидкой воды в гидратосодержащих средах при различных термобарических условиях. В результате были получены новые данные об изменении содержания жидкой воды в мерзлых гидратосодержащих грунтах в условиях снижения давления ниже равновесного (т.е. в условиях проявления эффекта самоконсервации поровых гидратов), а также в условиях солепереноса при взаимодействии мерзлых гидратосодержащих грунтов с замороженными солевыми растворами.

Ключевые слова: мерзлые грунты, газовые гидраты, ЯМР-релаксометрия, диссоциация гидрата, самоконсервация, переохлажденная вода, незамерзшая вода, поровый лед

APPLICATION OF NMR IN STUDY OF THE LIQUID WATER PHASE IN FROZEN HYDRATE-CONTAINING SEDIMENTS UNDER VARIOUS THERMOBARIC CONDITIONS

B.A. Bukhanov, E.M. Chuvilin, A.Z. Mukhametdinova, E.O. Krivokhat

Center for Petroleum Science and Engineering of the Skolkovo Institute of Science and Technology
Address: Bolshoy Boulevard, 30/1, Moscow, Russian Federation, 121205
E-mail: b.bukhanov@skoltech.ru, e.chuvilin@skoltech.ru, a.mukhametdinova@skoltech.ru, ekaterina.krivokhat@skoltech.ru

Currently, natural gas hydrates are important and promising source of unconventional hydrocarbons. In natural conditions, gas hydrate accumulations are confined to the bottom sediments

of seas and oceans, as well as to permafrost areas (cryolithozone). In the cryolithozone, gas hydrates can exist both in subpermafrost horizons and intrapermafrost intervals, being an important component of frozen soils, which affects their structure and properties, as well as their behavior and existence conditions.

One of the most popular gas hydrate research directions is the quantitative assessment of the liquid water phase in hydrate-bearing sedimentary reservoirs. It is explained by the fact that information on of residual pore water enables not only assessing the phase equilibria in hydrate-containing systems and control their stability, but also can be used to predict their properties (mechanical, thermal, filtration and geophysical) and behavior under various external impacts.

This article presents methodological developments on the adaptation of the standard low-field NMR relaxometer to the study of hydrate-containing sediments at methane pressures up to 7 MPa at temperatures from -10 to +25 °C. These developments made it possible to estimate the residual water content in hydrate-bearing reservoirs under various thermobaric conditions. As a result, new data were obtained on changes in the liquid water content in frozen hydrate-containing sediments at pressure below equilibrium (i.e., under nonequilibrium conditions and self-preservation effect of pore hydrates), as well as under conditions of salt transfer during the interaction of frozen hydrate-bearing sediments with frozen salt solutions.

Keywords: frozen soils, gas hydrates, NMR relaxometry, hydrate dissociation, self-preservation, supercooled water, unfrozen water, pore ice

Для цитирования:

Буханов Б.А., Чувилин Е.М., Мухаметдинова А.З., Кривохат Е.О. Применение технологии ЯМР для исследования жидкой фазы воды в мерзлых гидратосодержащих породах при различных термобарических условиях. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 4. С. 81–87. DOI: 10.6060/rcj.2024684.10.

For citation:

Bukhanov B.A., Chuvilin E.M., Mukhametdinova A.Z., Krivokhat E.O. Application of NMR in study of the liquid water phase in frozen hydrate-containing sediments under various thermobaric conditions. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 4. P. 81–87. DOI: 10.6060/rcj.2024684.10.

ВВЕДЕНИЕ

Природные газовые гидраты (прежде всего гидраты метана) в настоящее время рассматриваются как важный и перспективный источник нетрадиционных углеводородов. Это обусловлено высоким содержанием природного газа в газогидратах (1 м³ газогидрата содержит около 160 м³ метана), неглубоким залеганием (до 1 км), а также большими ресурсами метана в гидратной форме, которые сопоставимы с ресурсами других (традиционных) углеводородов вместе взятых [1]. В природных условиях зоны стабильности газовых гидратов приурочены к донным отложениям морей и океанов, а также к породам криолитозоны [2, 3]. Газовые гидраты в криолитозоне могут существовать как в подмерзлотных горизонтах, так и внутри многолетнемерзлых толщ, являясь важной компонентой мерзлых пород, которая оказывает влияние на их строение и свойства, а также поведение и условия существования [4–7]. Одной из важных особенностей гидратосодержащих коллекторов (наравне

с гидратосодержанием) является наличие остаточной жидкой воды. Ее содержание в гидратосодержащих системах может варьироваться от десятков процентов в виде остаточной воды при положительной температуре до долей процента при отрицательных температурах. Минимальное количество этой остаточной влаги, находящейся в термодинамическом равновесии с гидратной компонентой, принято называть неклатратной водой по аналогии с термином «незамерзшая вода», которая находится в термодинамическом равновесии с поровым льдом [8–10]. Количественная оценка жидкой фазы воды (равновесной или неравновесной) в гидратосодержащих коллекторах в настоящее время является одним из наиболее популярных направлений в области газогидратных исследований. Это обусловлено тем, что знания об остаточной поровой влаге позволяют не только оценивать фазовые равновесия в гидратосодержащих системах и контролировать их стабильность, но также прогнозировать их свойства (физико-механические, теплофизические и фильтрационные) и поведение при различных внешних воздействиях.

На сегодняшний день одним из наиболее популярных методов для количественной оценки жидкой фазы воды в гидратосодержащих системах является ядерный магнитный резонанс (ЯМР). С использованием низкочастотных ЯМР-релаксометров путем анализа времен релаксации ^1H исследователям удалось добиться больших успехов при рассмотрении особенностей процессов образования и разложения гидратов в поровом пространстве при различных термобарических условиях. Однако, следует отметить, что большая часть этих исследований была направлена на изучение морских или подмерзлотных газогидратных скоплений и проводилась при низких положительных температурах, т.е. плохо применима для мерзлых коллекторов. При отрицательных температурах ЯМР-исследований по оценке содержания жидкой воды в гидратосодержащих системах было проведено крайне ограниченное количество. Так было установлено, что переохлажденная вода в условиях метастабильности гидрата (Фреон-12) в области отрицательных температур может существовать достаточно продолжительное время (первые часы и более) и является важным фактором, контролирующим его диссоциацию [11-13]. Ранее также было показано, что применение низкочастотного ЯМР для изучения кинетики образования и разложения гидратов (ТНГ) в пористых средах за счет мониторинга за изменением количества жидкой поровой воды имеет большую эффективность [14, 15].

В целом использование современных приборов ЯМР открывает большие перспективы для фундаментальных исследований по изучению фазового состава воды в сложных гидратосодержащих системах, таких как мерзлые гидратосодержащие породы, в которых, помимо порового гидрата и льда, может присутствовать и некоторое количество остаточной (равновесной или неравновесной) воды, влияющее на условия их стабильности и свойства.

МЕТОДИКА

Экспериментальные исследования по оценке количества жидкой воды в мерзлых гидратосодержащих породах проводились с помощью ЯМР-релаксометра Geospec 2-53 (Oxford Instruments Inc), а обработка получаемых сигналов выполнялась с использованием программного комплекса GIT Systems Advanced v.7.5.1. Одной из важных особенностей данной установки, работающей на частоте 2,28 МГц с магнитным полем 0,05 Тл, является наличие дополнительного набора градиентных катушек, расположенных вдоль каждой стороны магнита, что

позволяет определять не только общий объем жидкой фазы в исследуемом образце, но и получить одномерный профиль (1D) ее распределения по высоте образца [16]. На сегодняшний день используемый лабораторный комплекс является стандартным для исследования кернов пород, отобранных из нефтяных и газовых коллекторов, а методы ЯМР релаксометрии широко применяются при изучении нетрадиционных углеводородов [17-19]. Однако, для исследования гидратосодержащих коллекторов, особенно находящихся при отрицательной температуре, данному оборудованию потребовалась дополнительная модернизация.

Для исследования газо- и гидратонасыщенных дисперсных сред был изготовлен специальный ЯМР-кернадержатель, который представлял собой ячейку высокого давления (барокамеру) с рабочим объемом $\sim 40 \text{ см}^3$, оборудованную газовым манометром и арматурой для подачи газа [20]. Его уникальность заключается в том, что он полностью изготовлена из высокопрочного пластика (РЕЕК Zedex-324), который имеет рабочую температуру в диапазоне от -50°C до $+250^\circ\text{C}$, характеризуется низкой теплопроводностью ($\sim 0,2 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$), высокой прочностью и малой помехой для ЯМР сигналов. Таким образом, данный кернадержатель позволяет проводить исследования фазового состава поровой воды в дисперсных средах под давлением газа до 8,0 МПа и температуре от -10 до $+25^\circ\text{C}$.

Основными объектами исследования в данной работе являлись модельный мелкозернистый песок, с преобладающей фракцией 0,10–0,25 мм (более 80%), а также песчано-глинистые смеси, приготовленные из мелкозернистого песка с глинистой компонентой, различного минерального состава [20]. В целом, методика сводилась к получению искусственных гидратосодержащих грунтовых сред непосредственно в кернадержателе под давлением гидратообразующего газа (метан 99,99%) при низких положительных или отрицательных температурах. Затем в зависимости от задач эксперимента гидратосодержащий образец выдерживался длительное время при заданных термобарических условиях (для оценки количества равновесной поровой влаги), либо сразу после заморозки (до -6°C) подвергался внешним воздействиям (снижение давления, взаимодействие с солевыми растворами) с последующими наблюдениями за изменением количества жидкой воды. ЯМР-измерения проводились как на этапе гидратонакопления при подготовке гидратосодержащего образца, так и в ходе последующих исследований реакции льдо- и

гидратосодержащей грунтовой системы на изменение внешних условий. Объем жидкой воды (см^3) в льдо- и гидратосодержащих грунтовых образцах рассчитывался путем математической обработки спада поперечной намагниченности (с использованием последовательности CPMG) с учетом «шумов» от ЯМР-кернадержателя, минеральной компоненты грунта и газообразного метана [21]. В данном случае количество жидкой воды в грунтовых образцах рассчитывалось в массовых % по отношению к массе сухого грунта (высушенному до постоянной массы при 105°C), по аналогии весовой влажности ($W, \%$), которая широко применяется в грунтоведении для характеристики влагосодержания грунта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных ЯМР-исследований было подтверждено, что в процессе гидратонакопления в рассмотренных дисперсных породах происходит закономерное снижение количества жидкой воды во времени, при этом не вся поровая вода переходит в гидратное состояние (рис. 1). Так, к примеру, в песчаном грунте за первые 24 часа в гидратное состояние удалось перевести $\sim 95\%$ поровой воды, при этом содержание остаточной воды в гидратонасыщенном образце составило около $0,2 \text{ см}^3$ и в течение последующих 10 дней ведения эксперимента оставалось постоянным.

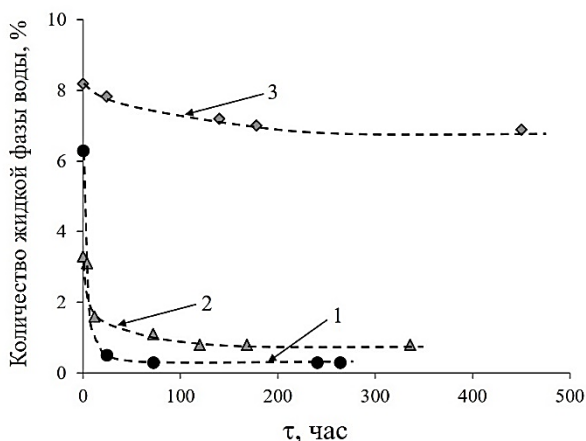


Рис. 1. Изменение количества жидкой воды в породах в процессе гидратонакопления (при $+2,5^\circ\text{C}$) по данным ЯМР, где 1– песок мелкозернистый; 2– песок + 25 масс.% каолинитовой глины; 3– песок + 25 масс.% монтмориллонитовой глины

Дополнительно было отмечено, что при положительных температурах количество остаточной воды будет несколько больше, чем при отрицательных. На примере песка с 14 и 25 масс.% содержания монтмориллонитовой глины было показано,

что при длительном гидратонакоплении (до нескольких месяцев) количество остаточной воды будет приближаться к некоторому постоянному значению, близкому по величине равновесному содержанию жидкой фазы, (т.е. неклатратной воде), значения которой были получены нами ранее с использованием других методов (рис. 2). В целом, полученные данные подтверждают, что количество остаточной воды в гидратосодержащих грунтах зависит от содержания глинистой компоненты (особенно монтмориллонитового состава), термобарических условий, начального влагосодержания и т.д.

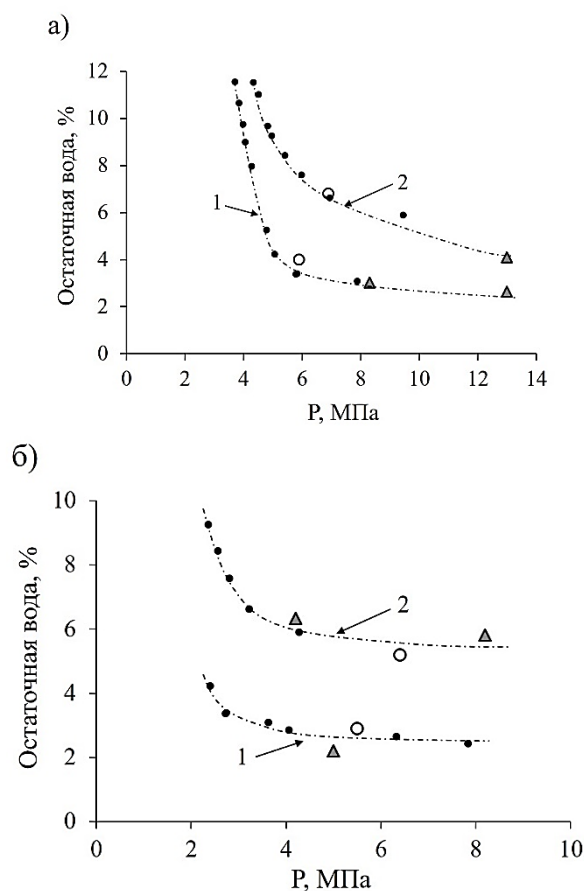


Рис. 2. Влияние давления метана на количество остаточной воды в гидратосодержащей смеси песка с монтмориллонитовой глиной при $+2,5^\circ\text{C}$ (а) и $-5,5^\circ\text{C}$ (б), кривая 1– 14 масс.% глины, кривая 2– 25 масс.% глины, точки с пунктирной линией, треугольник и окружность– данные, полученные потенциометрическим [10], контактными [9] и ЯМР методами, соответственно

Отдельные ЯМР-исследования были направлены на оценку изменения жидкой фазы воды в мерзлом гидратосодержащих грунтах при снижении давления ниже равновесного и проявления эффекта самоконсервации порового гидрата метана [22]. Так на примере мерзлого гидратосодержащего мелкозернистого песка было обнаружено, что

переохлажденная неравновесная вода, образовавшаяся в результате разложения порового гидрата при снижении давления ниже равновесного, может существовать достаточно продолжительное время (до 4-х дней) (рис. 3). Это указывает на важную роль жидкой компоненты в эффективности проявления эффекта самоконсервации поровых гидратов в мерзлых породах [23].

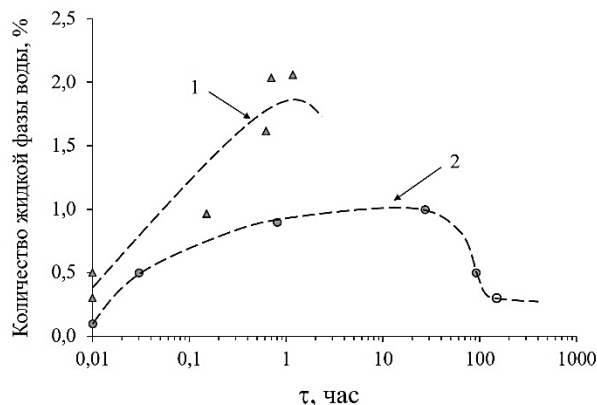


Рис. 3. Изменение количества жидкой воды в мерзлых гидратосодержащих песчаных образцах (при $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$) после снижения давления до 0,1 МПа, где кривая 1 – песок мелкозернистый ($W=6\%$) [23], кривая 2 – песок мелкозернистый ($W=12\%$)

С помощью ЯМР исследований была также проведена оценка перераспределения жидкой компоненты в мерзлых гидратосодержащих грунтах при их взаимодействии с солевыми растворами. В настоящее время установлено, что процессы диффузии солевых ионов в льдо- и гидратосодержащих грунтовых средах достаточно сложные и зависят от ряда внешних (температура, давление) и внутренних (тип грунта, концентрация химических составов раствора, начальное содержание незамерзшей воды) факторов [24]. Однако некоторые вопросы, связанные с изменением фазового состава (плавление порового льда и разложение гидрата) в мерзлых гидратосодержащих грунтовых системах при миграции ионов солей требует специального рассмотрения.

В качестве объекта исследования использовались мерзлые гидратосодержащие образцы мелкозернистого песка ($W \approx 11\%$, $\rho = 1,7\text{--}1,8\text{ г/см}^3$), где изначально более 90% поровой воды было в гидратном состоянии. Так в результате взаимодействия мерзлого гидратосодержащего образцов (при $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 0,1 МПа) с 1,2% раствором NaCl было получено закономерное продвижение фронта новообразующейся неравновесной жидкой фазы воды в направлении миграционного потока от контакта с

солевым раствором к противоположному торцу образца (рис. 4). При этом данный процесс хорошо аппроксимируется логарифмической функцией. В результате полученные результаты указывают на большие перспективы использования ЯМР-релаксометрии для исследования динамики изменения содержания поровой влаги в мерзлых гидратосодержащих образцах, вызванного диффузией солевых ионов.

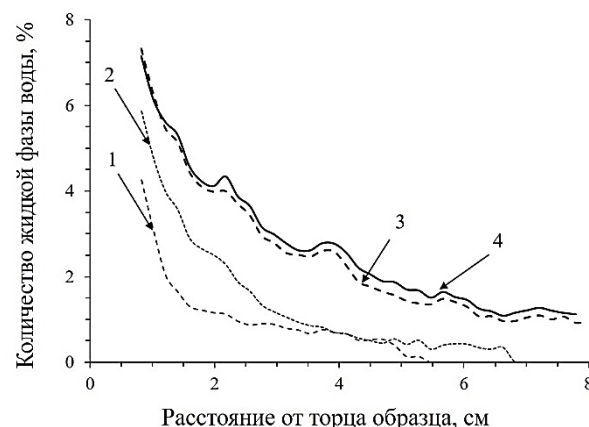


Рис. 4. Распределение на различные моменты времени (кривые 1–4) количества жидкой воды вдоль мерзлого гидратосодержащего образца, контактирующего с замороженным 1,2% раствором NaCl, в условиях самоконсервации порового гидрата. Где кривые 1– 0,1 ч; 2– 0,8 ч; 3– 3,2 ч; 4– 4,0 ч после начала эксперимента

ВЫВОДЫ

Представленные методические разработки имеют большие перспективы применения метода низкочастотной ЯМР релаксометрии в изучении жидкой фазы воды в гидратосодержащих системах при различных термобарических условиях, при использовании для различных гидратообразующих газов.

Полученные результаты подтверждают, что в дисперсных породах в условиях гидратообразования переход поровой воды в гидратное состояние происходит не полностью и зависит от температуры, давления газа, типа газа, типа пористой среды и начального влагосодержания.

Показан большой потенциал применения технологии ЯМР для изучения сложных гидратосодержащих грунтовых систем, включая внутримерзлотные газогидратные коллектора при неравновесных условиях, связанных с процессами диссоциации порового гидрата, таяния льда. Ожидаются также большие перспективы использования метода ЯМР для исследования фазовых изменений

в гидратосодержащих дисперсных средах в результате закачки CO₂ или дымовых газов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ грант № 22-17-00112. Авторы благодарят коллег из ЦКП «ФабЛаб и мастерская» за

помощь в разработке и изготовлении экспериментального оборудования.

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

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Якушев В.С., Гафаров Н.А., Карнаухов С.М., Рыбальченко В.В., Огородников И.В. Газовые гидраты в Арктике и Мировом океане: особенности залегания и перспективы освоения. М.: Недра. 2014. 251 с.
2. Max M.D. Natural gas hydrate in oceanic and permafrost environments. Boston: Kluwer Academic Publishers. 2000. 414 p.
3. Wei N., Pei J., Li H., Zhou Sh., Zhao, J., Kvamme B., Coffin R.B., Zhang L., Zhang Y., Xue J. Classification of natural gas hydrate resources: Review, application and prospect. Gas Science and Engineering. 2024. V. 124. 205269.
4. Черский Н.В., Куренчанин В.К., Скуба, В.Н., Царев В.П. Исследования и рекомендации по совершению разработки полезных ископаемых северных и восточных районов СССР. Часть 1. Перспективы поисков газогидратных залежей. Якутск: Якутское книжное издательство. 1973. 116 с.
5. Макогон Ю.Ф. Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование. М.: Недра. 1985. 232 с.
6. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра. 1992. 235 с.
7. Якушев В.С. Природный газ и газовые гидраты в криолитозоне. М.: ВНИИГАЗ. 2009. 190 с.
8. Chuvilin E.V., Istomin V.A., Safonov S.S. Residual nonclathrated water in sediments in equilibrium with gas hydrate. Comparison with unfrozen water. Cold Reg. Sci. Technol. 2011. V. 68. P. 68–73. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2011.05.006>.
9. Istomin V.A., Chuvilin E.M., Bukhanov B.A., Uchida T.A. Pore water content in equilibrium with ice or gas hydrate in sediments. Cold Reg. Sci. Technol. 2017. V. 137. P. 60–67.
10. Sergeeva D., Istomin V., Chuvilin E., Bukhanov B., Sokolova N. Influence of hydrate-forming gas pressure on equilibrium pore water content in soils. Energies. 2021. V. 14. N 1841. <https://doi.org/10.3390/en14071841>
11. Melnikov V.P., Nesterov A.N., Podenko L.S., Reshetnikov A.M., Shalamov V.V. NMR evidence of supercooled water formation during gas hydrate dissociation below the melting point of ice. Chemical Engineering Science. 2012. N 71. P. 573–577. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.11.039>
12. Власов В.А., Заводонский А.Г., Мадыгулов М.Ш., Решетников А.М. Образование переохлажденной воды при диссоциации газовых гидратов по данным метода ядерного магнитного резонанса. Криосфера Земли. 2011. Т. XV. № 4. С. 83–85.
13. Madygulov M.Sh., Nesterov A.N., Reshetnikov A.M., Valeriy A. Vlasov V.V., Zavadovsky A.G. Study of gas hydrate metastability and its decay for hydrate samples containing unreacted supercooled liquid water below the ice melting point using pulse NMR. Chemical Engineering Science. 2015. N 137. P. 87–292. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2015.06.039>.
14. Шумская М.И., Манаков А.Ю., Глинских В.Н., Дучков А.Д. Определение этапов диссоциации газовых гидратов

REFERENCES

1. Yakushev V.S., Gafarov N.A., Karnaukhov S.M., Rybalchenko V.V., Ogorodnikov I.V. Gas hydrates in the Arctic and the World Ocean: features of occurrence and development prospects. Moscow: Nedra. 2014. 251 p. (in Russian).
2. Max M.D. Natural gas hydrate in oceanic and permafrost environments. Boston: Kluwer Academic Publishers. 2000. 414 p.
3. Wei N., Pei J., Li H., Zhou Sh., Zhao, J., Kvamme B., Coffin R.B., Zhang L., Zhang Y., Xue J. Classification of natural gas hydrate resources: Review, application and prospect. Gas Science and Engineering. 2024. V. 124. 205269.
4. Cherskiy N.V., Kurenchanin V.K., Skuba, V.N., Tsarev V.P. Research and recommendations for the development of mineral resources in the northern and eastern regions of the USSR. Part 1. Prospects for searching for gas hydrate deposits. Yakutsk: Yakut book publishing house. 1973. 116 p. (in Russian).
5. Makogon Yu.F. Gas hydrates, prevention of their formation and use. Moscow: Nedra. 1985. 232 p. (in Russian).
6. Istomin V.A., Yakushev V.S. Gas hydrates in natural conditions. Moscow: Nedra. 1992. 235 p. (in Russian)
7. Yakushev V.S. Natural gas and gas hydrates in the cryolithozone. Moscow: VNIIGAZ. 2009. 190 p. (in Russian).
8. Chuvilin E.V., Istomin V.A., Safonov S.S. Residual nonclathrated water in sediments in equilibrium with gas hydrate. Comparison with unfrozen water. Cold Reg. Sci. Technol. 2011. V. 68. P. 68–73. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2011.05.006>.
9. Istomin V.A., Chuvilin E.M., Bukhanov B.A., Uchida T.A. Pore water content in equilibrium with ice or gas hydrate in sediments. Cold Reg. Sci. Technol. 2017. V. 137. P. 60–67.
10. Sergeeva D., Istomin V., Chuvilin E., Bukhanov B., Sokolova N. Influence of hydrate-forming gas pressure on equilibrium pore water content in soils. Energies. 2021. V. 14. N 1841. <https://doi.org/10.3390/en14071841>.
11. Melnikov V.P., Nesterov A.N., Podenko L.S., Reshetnikov A.M., Shalamov V.V. NMR evidence of supercooled water formation during gas hydrate dissociation below the melting point of ice. Chemical Engineering Science. 2012. N 71. P. 573–577. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.11.039>.
12. Vlasov V.A., Zavadovsky A.G., Madygulov M.Sh., Reshetnikov A.M. Formation of supercooled water during dissociation of gas hydrates according to nuclear magnetic resonance data. Earth's Cryosphere. 2011. V. XV. N 4. P. 83–85. (in Russian).
13. Madygulov M.Sh., Nesterov A.N., Reshetnikov A.M., Valeriy A. Vlasov V.V., Zavadovsky A.G. Study of gas hydrate metastability and its decay for hydrate samples containing unreacted supercooled liquid water below the ice melting point using pulse NMR. Chemical Engineering Science. 2015. N 137. P. 287–292. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2015.06.039>.
14. Shumskayte M.Yu., Manakov A.Yu., Glinskikh V.N., Duchkov A.D. Determination of stages of gas hydrate dissociation

- на основе анализа данных метода ЯМР-релаксометрии. Геофизические технологии. 2019. № 3. С. 4–12.
15. Shumskayte M.Yu., Manakov A.Yu., Sagidullin A.K., Glin-skikh V.N., Podenko L.S. Melting of tetrahydrofuran hydrate in pores: An investigation by low-field NMR relaxation. Marine and Petroleum Geology. 2021. V. 129. 105096 p. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2021.105096>
 16. Mukhametdinova A., Habina-Skrzyniarz I., Kazak A., Krzyżak A. NMR relaxometry interpretation of source rock liquid saturation — A holistic approach. Marine and Petroleum Geology. 2021. V. 132. 105165 p. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2021.105165>.
 17. Поletaева О.Ю., Леонтьев А.Ю., Мовсумзаде Э.М., Колчина Г.Ю., Бабаев Э.Р. Исследование состава высоковязких тяжелых нефтей методом ядерной магнитно-резонансной спектроскопии. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. Вып. 1. С. 52–58. DOI: 10.6060/ivkkt.20216401.6261.
 18. Колчина Г.Ю., Поletaева О.Ю., Леонтьев А.Ю., Мовсумзаде Э.М., Логинова М.Е., Колчин А.В. Анализ состава и структуры тяжелых нефтей по данным ЯМР-спектроскопии. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66. Вып. 6. С. 94–101. DOI: 10.6060/ivkkt.20236606.6783.
 19. Яценко И.Г. Пластовые условия залегания трудноизвлекаемых нефтей баженовской свиты и их физико-химические свойства. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66. Вып. 11. С. 6–17. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.9t.
 20. Bukhanov B., Chuvilin E., Mukhametdinova A., Sokolova N., Afonin M., Istomin V. Estimation of residual pore water content in hydrate-bearing sediments at temperatures below and above 0 °C by NMR. Energy & Fuels. 2022. V. 36. N 24. P. 14789–14801. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c03089>.
 21. Патент RU 2791953 C1. Способ определения количества равновесной воды в гидратосодержащих горных породах. Буханов Б.А., Мухаметдинова А.З., Афонин М.М., Чувилин Е.М., Истомин В.А. Опубликовано 14.03.2023. Бюл. № 8.
 22. Chuvilin E., Bukhanov B., Davletshina D., Grebenkin S., Istomin V. Dissociation and self-preservation of gas hydrates in permafrost. Geosciences. 2018. V. 8. N 12. 431. <https://doi.org/10.3390/geosciences8120431>.
 23. Chuvilin E., Davletshina D., Bukhanov B., Mukhametdinova A., Istomin V. Formation of metastability of pore gas hydrates in frozen sediments: experimental evidence. Geosciences. 2022. V. 12. N 11. 419. <https://doi.org/10.3390/geosciences12110419>.
 24. Чувилин Е.М., Екимова В.В., Давлетишина Д.А., Буханов Б.А., Кривохат Е.О. Солеперенос в мерзлых породах, содержащих гидрат метана, при их взаимодействии с солевыми растворами. Криосфера Земли. Т. XXVII. № 6. С. 40–50. DOI: 10.15372/KZ20230604.
 - based on the analysis of NMR relaxometry data. Geophysical Technologies. 2019. N 3. P. 4–12. (in Russian).
 15. Shumskayte M.Yu., Manakov A.Yu., Sagidullin A.K., Glin-skikh V.N., Podenko L.S. Melting of tetrahydrofuran hydrate in pores: An investigation by low-field NMR relaxation. Marine and Petroleum Geology. 2021. V. 129. 105096 p. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2021.105096>.
 16. Mukhametdinova A., Habina-Skrzyniarz I., Kazak A., Krzyżak A. NMR relaxometry interpretation of source rock liquid saturation — A holistic approach. Marine and Petroleum Geology. 2021. V. 132. 105165. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2021.105165>.
 17. Poletaeva O.Yu., Leontev A.Yu., Movsumzade E.M., Kolchina G.Yu., Babayev E.R. Study of the composition of highly viscous heavy oils using nuclear magnetic resonance spectroscopy. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2021. V. 64. N 1. P. 52–58. DOI: 10.6060/ivkkt.20216401.6261.
 18. Kolchina G.Yu., Poletaeva O.Yu., Leontev A.Yu., Movsumzade E.M., Loginova M.E., Kolchin A.V. Analysis of the composition and structure of heavy oils according to NMR spectroscopy. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2023. V. 66. N 6. P. 94–101. DOI: 10.6060/ivkkt.20236606.6783.
 19. Yashchenko I.G. Formation conditions of occurrence of hard-to-recover oils of the Bazhenov formation and their physico-chemical properties. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2023. V. 66. N 11. P. 6–17. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.9t.
 20. Bukhanov B., Chuvilin E., Mukhametdinova A., Sokolova N., Afonin M., Istomin V. Estimation of residual pore water content in hydrate-bearing sediments at temperatures below and above 0 °C by NMR. Energy & Fuels. 2022. V. 36. N 24. P. 14789–14801. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c03089>.
 21. Patent RU 2791953 C1. Method for determining the amount of equilibrium water in hydrate-containing rocks. Bukhanov B.A., Mukhametdinova A.Z., Afonin M.M., Chuvilin E.M., Istomin V.A. Published 14.03.2023. Bulletin N 8. (in Russian).
 22. Chuvilin E., Bukhanov B., Davletshina D., Grebenkin S., Istomin V. Dissociation and self-preservation of gas hydrates in permafrost. Geosciences. 2018. V. 8. N 12. 431. <https://doi.org/10.3390/geosciences8120431>.
 23. Chuvilin E., Davletshina D., Bukhanov B., Mukhametdinova A., Istomin V. Formation of metastability of pore gas hydrates in frozen sediments: experimental evidence. Geosciences. 2022. V. 12. N 11. 419. <https://doi.org/10.3390/geosciences12110419>.
 24. Chuvilin E.M., Ekimova V.V., Davletshina D.A., Bukhanov B.A., Krivokhat E.O. Salt transfer in frozen rocks containing methane hydrate during their interaction with salt solutions. Earth's Cryosphere. V. XXVII. N 6. P. 40–50. DOI: 10.15372/KZ20230604 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 16.09.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 28.10.2024