

Применение импульсных и высокочастотных методов электронного парамагнитного резонанса для исследования нефтяных дисперсных систем

М.Р. Гафуров^{1*}, А.А. Пономарев², Г.В. Мамин¹, А.А. Родионов¹, Ф.Ф. Мурзаханов¹,
Т. Араш¹, С.Б. Орлинский¹

¹Казанский федеральный университет, Казань, Россия

²Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия

Методами стационарного и импульсного электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в двух частотных диапазонах (X и W, с частотами микроволнового излучения около 9 ГГц и 95 ГГц, соответственно) исследованы спектральные и релаксационные характеристики «свободных» органических радикалов (СР) и ванадил-порфириновых комплексов (ВПК) в различных образцах нефтяных дисперсных систем (битумы, нефти, их высокомолекулярные компоненты и растворы). Рассмотрены отличительные особенности применения импульсных методов (электронное спиновое эхо, изучение модуляции спада сигнала электронного спинового эха, времен электронная релаксация) и высокочастотного ЭПР в изучении углеводородных систем. Применение ЭПР в W-диапазоне позволяет спектрально разрешить линии от разных парамагнитных центров, точнее определить их спектральные характеристики. Показано, что электронное спиновое эхо (в том числе и в сильных магнитных полях с индукцией 3.4 Тл) можно наблюдать и при комнатных температурах, что потенциально позволяет применять разнообразный арсенал методик импульсного ЭПР в полевых условиях и удешевить проведение импульсных измерений. Анализ кривой спада поперечной намагниченности на компонентах ВПК позволяет идентифицировать электрон-ядерные взаимодействия с ядрами окружения ¹⁴N и ¹H в условиях *in situ*, в то время как в спектрах ЭПР указанные сверхтонкие взаимодействия обнаружить не удается. Выявлено, что форма линии сигнала ЭПР для СР в W-диапазоне не описывается изотропной одиночной линией, как в X-диапазоне. Описан эффект увеличения скоростей электронной поперечной релаксации в асфальтенах в рамках модели спектральной диффузии между быстро- и медленно релаксирующими парамагнитными центрами в надмолекулярных комплексах асфальтенов.

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, нефтяные дисперсные системы, асфальтены

Для цитирования: Гафуров М.Р., Пономарев А.А., Мамин Г.В., Родионов А.А., Мурзаханов Ф.Ф., Араш Т., Орлинский С.Б. (2020). Применение импульсных и высокочастотных методов электронного парамагнитного резонанса для исследования нефтяных дисперсных систем. *Георесурсы*, 22(4), с. 2–14. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2020.4.2-14>

1. Введение

С позиции коллоидной химии нефть может рассматриваться как сложная многокомпонентная смесь, которая в зависимости от внешних условий проявляет свойства молекулярного раствора или дисперсной системы (Сюняев, 1980; Сюняев и др., 1990; Сафиева, 2004). В объеме нефтяных дисперсных систем (НДС) распределены смолы, асфальтены, склонные к самоассоциации, и другие твердые частицы. Изучение свойств и комплексного поведения такой сложноорганизованной многокомпонентной системы продолжает оставаться актуальной и трудноразрешимой задачей (Сюняев, 1980; Сюняев и др., 1990; Сафиева, 2004).

НДС могут содержать до 10²⁰ парамагнитных центров (ПМЦ) на 1 грамм вещества (Yen, Chilingarian, 1994, 2000). Большинство ПМЦ сконцентрировано в высокомолекулярных компонентах НДС, таких как асфальтены, смолы и полициклические ароматические углеводороды. Массовое содержание таких высокомолекулярных

компонент может достигать 45% для нефтей и 75% для битумов (Yen, Chilingarian, 1994, 2000). Это означает, что в асфальто-смолистых веществах (АСВ) со среднечисловой молекулярной массой 1000 а.е.м. на каждую молекулу может приходиться до одного неспаренного электрона (Yen, Chilingarian, 1994). Очевидно, такая высокая концентрация ПМЦ способна влиять как на магнитные, так и на электрофизические свойства вещества (Dolomatov et al., 2018). Исследование как углеводородных, так и других типов ПМЦ может предоставить дополнительные сведения о наличии и концентрации углеводородного сырья в нефтесодержащих породах, структуре и свойствах НДС, что обусловлено практической необходимостью эффективной разведки, добычи, транспортировки и более глубокой переработки трудноизвлекаемых углеводородных запасов – тяжелой (высоковязкой) нефти, битумов и др. (Martyanov et al., 2017).

Существование ПМЦ в НДС обуславливается наличием d-металлов (в основном V, Ni, Fe, Mn) и стабильных органических «свободных» радикалов (СР). Как правило, СР сконцентрированы в асфальтенах, благодаря наличию делокализованных π-электронов ароматических колец и углеродных радикалов боковых алкановых цепочек.

* Ответственный автор: Марат Ревгеревич Гафуров
E-mail: marat.gafurov@kpfu.ru

Точное положение и структура СР в НДС до сих пор являются предметом научных дискуссий. Присутствие гетероатомов (S, N, O) существенно расширяет номенклатуру ПМЦ, усложняя их однозначную идентификацию. В этом вопросе исследователи традиционно ссылаются на работы по исследованию ПМЦ в антраците (Yen, Chilingarian, 2000).

Часто, особенно в тяжелой (высоковязкой) нефти и битумах, детектируется наличие ванадия (до десятых долей процента). Считается установленным (Piscinato et al., 2012), что ванадий присутствует в НДС в основном в виде ванадил-порфириновых комплексов (ВПК) и сконцентрирован по большей части в АСВ с преобладанием в асфальтенах (рис. 1).

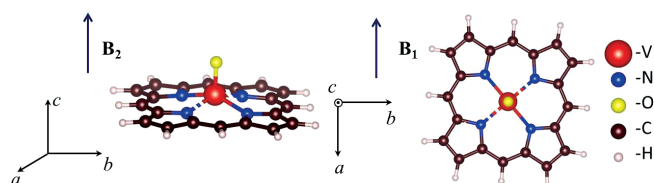


Рис. 1. Схематическая структура остова молекулы ВПК. Значения величины индукции внешнего магнитного поля, параллельного плоскости порфирина (B_1) или перпендикулярного ему (B_2), определяются из спектров ЭПР

Агрегирование асфальтенов и образование асфальтеновых отложений представляют собой серьезную проблему при добыче, транспортировке и переработке НДС, обуславливая интерес к изучению их структуры и свойств. Сведения об участии ВПК в процессах агрегирования асфальтенов достаточно противоречивы (Zhao et al., 2015). Разделяют «свободные» ВПК (имеющие небольшие размеры и простейшую структуру), которые достаточно легко удаляются из асфальтенов, и «сильновязанные» ванадилпорфирины, которые связаны с молекулами асфальтенов либо ковалентно, либо посредством множественных межмолекулярных взаимодействий (Zhao et al., 2015; Абызгильдин и др., 1977). Ванадий же, в свою очередь, считается основным элементом, отравляющим катализаторы, металлом, мешающим крекингу нефти, вызывающим износ оборудования (при сгорании ванадийсодержащих топлив адгезионно- и коррозионно-активные неорганические соединения ванадия являются одной из главных причин интенсивного золотого заноса и коррозии высокотемпературных поверхностей). Дополнительный интерес к изучению структурных и динамических характеристик петропорфиринов и других ПМЦ в последнее время связан с возможностью использования нативных и примесных ПМЦ в качестве поляризующих агентов для усиления сигнала ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ядерного магнитного каротажа (ЯМК) протонов НДС при помощи различных механизмов динамической поляризации ядер (ДПЯ) для целей геологоразведки и фундаментального изучения строения асфальтенов (Gizatullin et al., 2018, 2019; Alexandrov et al., 2019; Sapunov et al., 2016, 2019; Davydov et al., 2018; Zhang et al., 2020).

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) давно известен как один из наиболее информативных методов, позволяющих детектировать и идентифицировать парамагнитные центры в НДС, измерить их концентрацию,

установить структуру парамагнитных комплексов (Khasanova et al., 2017). Метод не требует дополнительной пробоподготовки (например, путем разбавления, как для оптических измерений), является неразрушающим (в отличие, например, от хроматографических/масс-спектрометрических методов), позволяет исследовать твердые (битумы) и жидкие (нефть) образцы. ЭПР-исследования можно проводить как на компонентах НДС и их растворах, так и в условиях *in situ*, нативных НДС.

Основным инструментарием ЭПР-исследований на сегодняшний день являются спектрометры X-диапазона с рабочей микроволновой частотой (сверхвысокая частота, СВЧ) $\nu_{\text{СВЧ}} = 9\text{--}10$ ГГц, оперирующие в стационарном режиме (СВЧ-излучение с небольшой мощностью постоянно подается на образец). Коммерчески выпускаются как приборы, работающие в других частотных диапазонах, так и использующие импульсные методики измерений (Qin, Warncke, 2015a, 2015b). Удивительно, но технические возможности современных спектрометров недостаточно широко используются в исследованиях нефти, ее компонент и производных (по крайней мере, если судить по анализу открытых источников), в то время как активно применяются для расшифровки структур сложных биомолекул (Qin, Warncke, 2015a, 2015b). До сих пор подавляющее большинство ЭПР-экспериментов на НДС ограничивалось методиками, впервые представленными в 1950–1970 гг. (Yen, Chilingarian, 1994; Zhang et al., 2020; Trukhan et al., 2014; Wang et al., 2016; Dolomatov et al., 2016; Гарифьянов, Козырев, 1956; Gutowsky et al., 1958; O'Reilly, 1958; Ильясов и др., 1961; Ильясов, 1962; Yen et al., 1962; Муравьев и др., 2006; Yakubov et al., 2017). Лишь в последние годы возрос интерес к изучению нефракционированных НДС методами высокочастотного и импульсного ЭПР (Ramachandran et al., 2015; Tayeb Ben et al., 2015; Mamin et al., 2016; Gracheva et al., 2016).

Целью данной работы являлось исследование возможностей импульсного (X- и W-диапазоны) и высокочастотного (W-диапазон) ЭПР для изучения НДС. Работа проведена в стенах Института физики Казанского федерального университета (г. Казань).

2. Материалы и методы

2.1. Материалы

Из множества НДС для представленного обзора были выбраны несколько образцов, сильно различающихся по вязкости и содержанию высокомолекулярных компонентов. В таблице 1 представлены реологические параметры и компонентный состав нефти с Ашальчинского месторождения (Республика Татарстан), Салымского месторождения (Ханты-Мансийский автономный округ, баженовский горизонт), Бока де Харуко (Республика Куба) и нефти с китайского месторождения, исследованные в данной работе. Детали проведения групповых и реологических измерений, результаты других аналитических методов исследования образцов приведены в работах (Gizatullin et al., 2018, 2019; Vakhin et al., 2020; Нестеров и др., 2019; Пономарев, 2019).

Объектами исследования были также 12 различных порошков асфальтенов, выделенных из технических битумов с двух нефтеперерабатывающих заводов (образцы N1 и N2), и тяжелых нефтей Аканского месторождения,

	Плотность при t = 20°C, кг/м ³	Вязкость при 20°C, Па·с	Асфальтены, %	Смолы, %	Насыщенные и ароматические углеводороды, %
Ашальчинская	968	2.48	3.9	31.0	65.1
Салымская	827	0.005	0.1	3.3	96.4
Кубинская	1029 (t = 36°C)	270	17.3	42.8	39.9
Китайская	920	1.18	0.6	10.4	89

Табл. 1. Реологические параметры и компонентный состав образцов Ашальчинской, Салымской, кубинской и китайской нефти, исследованные в данной работе

расположенного на территории Нижневартовского района Ханты-Мансийского автономного округа (образцы N3 и N4). Начальная фракция асфальтенов (обозначаемая как A_{init}) была получена из исходных образцов нефти и битумов экстракцией в аппарате Сокслета с помощью петролейного эфира (температура кипения 40–70°C). Далее (по схеме дробного осаждения асфальтенов из растворов в толуоле) исходные асфальтены A_{init} были разделены на две фракции: A1, выпадающая из толуольного раствора при добавлении 65% петролейного эфира как осадителя; и A2, выпадающая при максимальном (90%) добавлении петролейного эфира (табл. 2). Предполагается, что фракция A1 состоит преимущественно из молекул асфальтенов «континентального» типа, а A2 – типа архипелаг (Acevedo et al., 2010).

Образец	Содержание асфальтенов, масс. %	Количество фракций экстрагированных асфальтенов, масс. %	
		A1	A2
N1	34	83	15
N2	30	66	6.5
N3	9.2	60	7
N4	11.0	60	10

Табл. 2. Содержание асфальтенов в образцах N1–N4

2.2. Методы

Все описанные в данной работе измерения проведены с использованием возможностей спектрометров ЭПР X- и W-диапазонов фирмы Bruker (ФРГ) ESP-300 и ElexSys 680, расположенных в Институте физики КФУ. Для проведения температурных измерений использовались азотные и гелиевые продувки, позволяющие изменять температуру на образце в диапазонах от 77 до 800 К и от 6 до 300 К, соответственно.

Основные элементы конструкции ЭПР-спектрометров стационарного режима остаются неизменными со времен установки Е.К. Завойского (Zavoisky, 1945). Обычно образцы НДС помещаются в кварцевую или стеклянную трубку, которая затем вставляется в резонатор ЭПР, находящийся во внешнем магнитном поле B_0 . Простейшим микроволновым резонатором может служить замкнутый с двух сторон металлический волновод прямоугольной или цилиндрической формы, геометрические размеры которого соответствуют длинам волн СВЧ. Фактически резонатор – это аналог колебательного контура, применяемого в ЯМР. Его предназначение – в накоплении энергии и разделении электрической и магнитной компонент СВЧ-поля, поскольку эффект ЭПР обусловлен взаимодействием именно с магнитной составляющей электромагнитной волны, в то время как электрическая компонента может вызывать нежелательный нагрев образца (Eaton et al., 2010). Стандартный размер образца для

исследования НДС в X-диапазоне – диаметром 3–4 мм и в высоту 4–30 мм. Измерения в W-диапазоне требуют гораздо меньшего объема вещества (трубки диаметром 0.1–0.8 мм, длина образца 3–10 мм), что можно рассматривать как дополнительное преимущество при работе с материалами ограниченного размера, исследовании неомогенных образцов, серий образцов НДС после применения (паро)теплого и каталитического воздействия, обработки критической водой и т.п. (Al-Muntaser et al., 2020; Mehrabi-Kalajahi et al., 2018; Galukhin et al., 2018; Mukhamatdinov et al., 2020).

Для повышения чувствительности спектрометров ЭПР постоянное магнитное поле модулируется синусоидальным сигналом с частотой 10–100 кГц и с малой амплитудой (0.1–1.0 мТл). При этом сигнал, измеряемый детектором, амплитудно-модулирован на частоте модуляции, и амплитуда его основной гармоники, как правило, пропорциональна первой производной линии поглощения. Таким образом, концентрация ПМЦ может быть определена путем двойного интегрирования записанного спектра.

На вид спектров как стационарного, так и импульсного ЭПР оказывают влияние несколько типов взаимодействий неспаренного электрона со своим окружением:

- (1) зеемановское взаимодействие между неспаренным электроном и внешним магнитным полем,
- (2) спин-орбитальное взаимодействие,
- (3) электрон-ядерное или сверхтонкое взаимодействие (СТВ),
- (4) взаимодействие с другими неспаренными электронами или спин-спиновое взаимодействие.

В X-, а особенно в W-диапазоне, наиболее значителен вклад зеемановского взаимодействия, определяющего положение линий резонанса (Yen, Chilingarian, 1994):

$$h\nu_{\text{СВЧ}} = g\beta B_0, \quad (1)$$

где h – постоянная Планка, g – фактор спектроскопического расщепления, β – магнетон Бора.

Спин-орбитальное и спин-спиновое взаимодействия ведут к отклонению спектроскопического g -фактора от известной величины для свободного электрона ($g_e=2.0023$). Типичный диапазон изменения g -факторов ПМЦ в НДС составляет от 1.96 (для VO^{2+}) до 2.008 для кислород- и серосодержащих СР (Yen, Chilingarian, 1994, 2000; Khasanova et al., 2017). Для соблюдения условия резонанса (1) необходимо приложение B_0 величиной около 0.35 Тл для X-диапазона и 3.5 Тл для W-диапазона. Таким образом, высокочастотные исследования НДС требуют использования сверхпроводящих магнитов, что увеличивает стоимость проведения измерений. В ряде нефтесодержащих пород встречаются комплексы ионов группы железа Fe^{3+} с характерным сигналом в области «половинных» магнитных полей ($g \approx 4.3$), а также сигналы от стабильных серо- и

кислород-содержащих радикалов (Khasanova et al., 2017).

Взаимодействие неспаренного электрона с ядерным магнитным моментом ядра (ядер) приводит к расщеплению электронных энергетических уровней, образуя так называемую сверхтонкую структуру (СТС) спектра ЭПР. Каждый электронный уровень m_s расщепляется на группу из $(2I+1)$ близко расположенных уровней, где I – ядерный спин. Разрешенными переходами, дающими вклад в СТС спектра ЭПР, являются только те переходы, для которых выполняются условия $\Delta m_s = \pm 1$ и $\Delta m_I = 0$. Расстояние между соседними линиями СТС спектра называют константой СТВ, обозначаемой как A .

Еще в работе (Dickson et al., 1972) было показано, что значения параметров g и A могут быть использованы для уточнения природы парамагнитных центров в НДС и определения природы ВПК. Так, для лигандного окружения ванадия VOS_4 значения g -фактора выше, а значения A меньше по сравнению с VON_4 , VON_2O_2 или VOO_4 . Этот факт продолжает использоваться в ряде работ для контроля процессов десульфуризации НДС, например, в (Cui et al., 2017, 2018), хотя наблюдаемые в экспериментах X-диапазона изменения параметров спектров ЭПР крайне незначительны.

Применение импульсных методик существенно расширяет возможности метода ЭПР и, в значительной степени, дополняет информацию, извлекаемую из стационарных спектров ЭПР. В отличие от стационарных методов, в которых непрерывное воздействие микроволнового излучения раскрывает картину расщепления энергетических уровней парамагнитной системы, импульсные техники ЭПР способны пролить свет на динамическое поведение системы, измерить времена релаксации, расшифровать сложные спектры взаимодействующих между собой ПМЦ и др. Используя импульсные методики, часто удается выявить природу и определить величины электрон-ядерных взаимодействий, которые, ввиду их малых по сравнению с шириной линий ЭПР значений, не разрешаются в спектрах стационарного ЭПР.

Импульсный режим позволяет зарегистрировать спектры, полученные либо по сигналу спада свободной индукции (ССИ, Free induction decay, FID), либо методом электронного спинового эха (ЭСЭ, Electron spin echo, ESE). Сигнал ССИ в большинстве НДС, как и в большинстве твердых тел, быстро затухает из-за дефазировки спинов в условиях обусловленного естественными причинами неоднородного уширения линий, либо вообще не наблюдается по причине "звона резонатора" (так называемое "мертвое время" прибора). Поэтому импульсные эксперименты проводятся в режиме низкой добротности резонатора, что снижает чувствительность ЭПР-измерений по сравнению со стационарным режимом.

Форма записанных таким образом спектров (амплитудные или интегральные значения сигналов ССИ или ЭСЭ) обычно совпадает со спектрами поглощения. В некоторых случаях (например, при изучении легких нефтей) для детектирования спектров ЭСЭ с приемлемым соотношением сигнал-шум может потребоваться замедление процессов электронной релаксации путем понижения температуры образца.

В состав импульсного спектрометра ЭПР входит дополнительный блок – формирователь импульсов,

соединенный с генератором СВЧ. По аналогии с ЯМР-применениями, СВЧ-импульсы могут быть объединены в специальные последовательности, время задержки и длительность импульсов в которых являются настраиваемыми параметрами. Однако значения этих времен для электронов на 3–6 порядков короче, чем в ЯМР, что связано с соответствующим различием времен релаксации электронов и ядер. Ниже представлены импульсные последовательности (с импульсами прямоугольной формы), использованные нами в изучении НДС, и приведены численные значения их параметров для экспериментов в X-диапазоне.

1) Двухимпульсная последовательность $\pi/2$ – τ – π с длительностью $\pi/2$ -импульса 16 нс и временем задержки $\tau=200$ нс использовалась для детектирования ЭСЭ.

2) Сигнал спада амплитуды первичного ЭСЭ и время поперечной релаксации T_{2e} измерялись по представленной выше двухимпульсной схеме при увеличении интервала τ между импульсами с шагом $\Delta\tau$ от 4 нс и фиксированных длительностях импульсов. Для регистрации модуляции огибающей электронного спинового эха (Electron Spin Echo Envelope Modulation, ESEEM) использовалась трехимпульсная последовательность $\pi/2$ – $(\tau_1+\Delta\tau)$ – $\pi/2$ – $(\tau_2+\Delta\tau)$ – $\pi/2$ (Dikanov, Tsvetkov, 1992; Дзюба, 2013), где $\tau_2=5300$ нс.

3) Кривая восстановления продольной намагниченности и время продольной релаксации T_{1e} измерялись методом инверсии-восстановления с помощью последовательности π – $T_{\text{задержки}}$ – $\pi/2$ – τ – π –ЭСЭ при фиксированной длительности импульсов и времени τ , но изменяющемся времени $T_{\text{задержки}}$.

3 Результаты и обсуждение

3.1. ЭПР образцов нефти

На рисунке 2 представлены спектры стационарного ЭПР образца кубинской нефти, зарегистрированные при

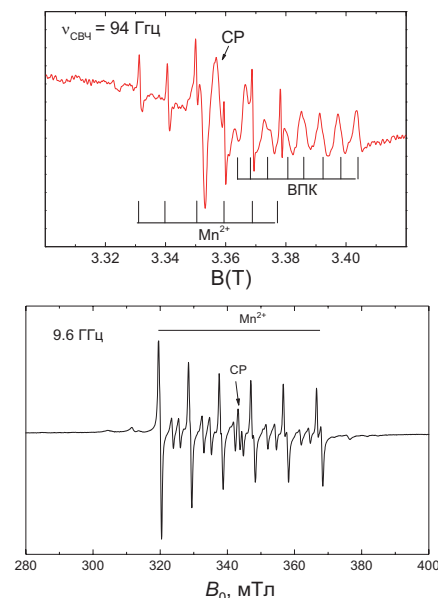


Рис. 2. Спектры стационарного ЭПР породы нефти с месторождения Бока де Харуко в двух частотных диапазонах, обусловленные сигналами CP, ВПК и комплексами двухвалентного марганца. Подробно вид и спектроскопические параметры указанных ПМЦ обсуждаются в тексте работы

комнатной температуре в X- и W-диапазонах, как наиболее комплексные среди исследованных материалов. Спектры обусловлены (1) одиночной линией, обязанной сигналу от СР ($g=2.003$, ширина линии от пика до пика $\Delta H_{pp} \approx 6.4$ Гц); (2) линиями СТС ванадилового комплекса VO^{2+} с g-фактором аксиальной симметрии ($I=7/2$ для ядер ^{51}V , $g_{||}=1.963$, $g_{\perp}=1.985$, $A_{||}=468$ МГц, $A_{\perp}=150$ МГц, раздел 3.2); (3) СТС от ионов Mn^{2+} в карбонатной породе с изотропным g-фактором ($I=5/2$ для ядер ^{55}Mn , $g = 2.001$, $A_{iso}=260$ МГц; наблюдается расщепление на центральном переходе тонкой структуры с $\Delta m_s = (-1/2) - (+1/2)$). Из-за небольшого различия значений g-факторов для приведенных спиновых систем сигналы от указанных ПМЦ частично спектрально разрешены в W-диапазоне. В образцах Салымского месторождения и китайской нефти нами зарегистрированы ЭПР-сигналы только от СР (одиночные линии). Ниже подробно будут рассмотрены сигналы от ВПК и СР, характерные для большинства изученных нами НДС. В таблице 3 представлены данные по концентрации указанных выше ПМЦ, извлеченные из измерений в стационарном режиме X-диапазона.

3.2. Изучение спектральных и релаксационных характеристик сигналов от ВПК

Спектральные характеристики ВПК аксиальной симметрии в изученных образцах приведены выше (раздел 3.1) и практически идентичны для всех исследованных образцов. Достичь изотропного спектра ЭПР для ВПК в НДС возможно путем растворения образцов в органических растворителях или повышения температуры/давления (Trukhan et al., 2014). На рисунке 3 представлена температурная зависимость спектра стационарного ЭПР ВПК образца Ашальчинской нефти в X-диапазоне. При $T_{нач} < 480$ К наблюдается порошок спектра (16 линий), который может быть описан в рамках вращательной модели с временем вращательной корреляции $\tau_{вр} > 5 \cdot 10^{-7}$ с. При $T_{кон} > 550$ К в образце детектируется только изотропный спектр (8 линий) с $\tau_{вр} \approx 10^{-10}$ с и изотропным значением $A \approx 300$ МГц (Gafurov et al., 2018). При этом процесс является обратимым по температуре, а значения компонент g-фактора не изменяются в пределах погрешности измерений.

Допуская справедливость формулы Смолуховского-Стокса-Эйнштейна-Дебая для НДС (Trukhan et al., 2014):

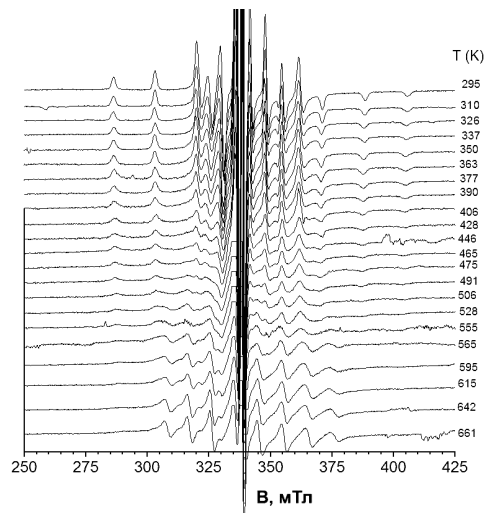


Рис. 3. Изменения спектра ЭПР ВПК в образце Ашальчинской нефти от температуры для $T=295-661$ К в X-диапазоне

$$\tau_{вр} = 4\pi R^3 \eta(T) / 3k_B T, \tag{2}$$

где R – характеристический размер молекул, $\eta(T)$ – вязкость НДС, зависящая от температуры, k_B – постоянная Больцмана, и используя экспериментальные значения $\eta(T)$ из работы (Puyn et al., 2016), можно с помощью уравнения (2) оценить характеристические размеры молекул, содержащих ВПК, как 0.23 ± 0.05 нм при высоких температурах и 1.0 ± 0.1 нм при низких. То есть характеристические размеры ВПК при данном переходе изменяются в 6–8 раз, что хорошо согласуется с принятой схемой агрегации молекул асфальтенов (Mullins et al., 2014). Полученные результаты свидетельствуют в пользу модели участия вхождения, регистрируемых методом ЭПР, ВПК в структуры асфальтеновых агрегатов. Мы не проводили подобных температурных измерений в W-диапазоне ввиду отсутствия высокотемпературного резонатора.

Необходимо отметить, что в спектрах ЭПР НДС не удается наблюдать сигналы от комплексов никеля (никельпорфиринов), несмотря на их распространенность в НДС (Yakubova et al., 2019). Нескольких предположений могут объяснить этот факт. Во-первых, если никель находится в тетраэдрической конфигурации, сигнал ЭПР может не детектироваться. Во-вторых, если никель находится в октаэдрическом окружении, которое сильно искажено в

	Концентрация СР, спин/г	Концентрация ВПК, спин/г	Параметры описания линии СР в X-диапазоне	Параметры описания линии СР в W-диапазоне
Ашальчинская	$(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^{17}$	$(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{18}$	$g = 2.0036;$ $G:L = 61:39;$ $\Delta H_{pp} = 0.64$ мТл	
Салымская	$(8.0 \pm 0.9) \cdot 10^{18}$	Не обнаружено	$g = 2.0023;$ $G:L = 53:47;$ $\Delta H_{pp} = 0.31$ мТл	$g_{ } = 2.00235,$ $g_{\perp} = 2.00145$ $\Delta H_{pp}(L) = 0.38$ мТл
Кубинская	$(4.3 \pm 0.8) \cdot 10^{16}$	$(1.4 \pm 0.2) \cdot 10^{17}$	$g = 2.0018;$ $G:L = 34:66;$ $\Delta H_{pp} = 0.55$ мТл	
Китайская	$(2.8 \pm 0.4) \cdot 10^{17}$	Не обнаружено	$g = 2.0042;$ $G:L = 19:81;$ $\Delta H_{pp} = 0.51$ мТл	$g_{ } = 2.0047,$ $g_{\perp} = 2.0041$ $\Delta H_{pp}(L) = 0.75$ мТл

Табл. 3. Концентрации СР и ВПК в исследованных образцах нефти и параметры аппроксимации спектров ЭПР для СР в X-диапазоне как свертки гауссовой (G) и лоренцевой (L) форм линий и центром аксиальной симметрии в W-диапазоне

осевом направлении (случай порфириновых комплексов), величина начального расщепления в нулевом магнитном поле (ZFS, zero-field splitting) может намного превышать значение для тепловой энергии kT , так что заселенным оказывается только основное состояние с $m_s=0$ (Tayeb Ben et al., 2015).

На рисунке 4 приведен импульсный спектр ЭПР в X-диапазоне для нефти Ашальчинского месторождения и его симуляция с использованием программы EasySpin для MatLab (Stoll, Schweiger, 2006) с параметрами $g_{\perp}=1.9860$; $g_{\parallel}=1.9661$; $A_{\perp}=160$ МГц; $A_{\parallel}=470$ МГц. Для детектирования ЭСЭ-спектра ВПК в исходной НДС потребовалось понижение температуры до $T=250$ К, в то время как ЭСЭ в асфальтенах и смолах, выделенных из исходной нефти, а также сигнал от СР в исходном образце, регистрируются и при комнатных температурах.

В таблице 4 представлены значения времен релаксации для СР и ВПК, демонстрирующие, что времена продольной релаксации ВПК в X-диапазоне при температурах, близких к комнатным, на 1–2 порядка короче аналогичных величин для СР, поэтому в ряде образцов сигнал ЭСЭ от ВПК при комнатных, а тем более повышенных температурах (особенно в сильных магнитных полях) может и не наблюдаться. Полученные нами данные для большого ряда изученных образцов контрастируют с результатами работы (Raghunathan, 1991), в которой исследовались асфальтены, выделенные из битума месторождения Атабаски (Канада). В работе (Raghunathan, 1991) было показано, что ЭСЭ для ВПК в исследованных асфальтенах в X-диапазоне наблюдается только при $T < 20$ К, что требует применения дорогостоящего оборудования и хладагентов для достижения таких низких температур. Мы полагаем, что данное утверждение связано, скорее всего, с несовершенством самодельной техники импульсного ЭПР, использованной в работе (Raghunathan, 1991).

При понижении температуры (с целью замедления процессов релаксации) на компонентах спектра ВПК (но не для СР) возможно наблюдение осцилляций, вызванных электрон-ядерными взаимодействиями (рис. 5). Фурье-преобразованный сигнал трехимпульсного варианта ESEEM (Electron Spin Echo Envelope Modulation,

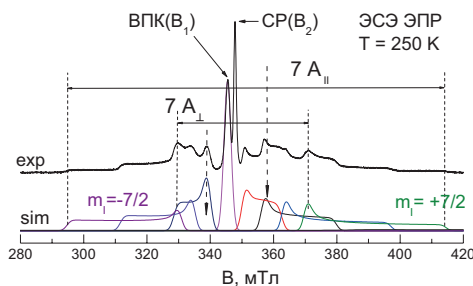


Рис. 4. Спектр ЭПР образца Ашальчинской нефти при $T=250$ К, зарегистрированный по амплитуде ЭСЭ (exp), и симуляция спектра ВПК (sim). Показаны вклады от компонент СТС с различными значениями m_i

	ВПК (B_1), мкс	СР (B_2), мкс
T_{1e}	1.7(2)	23.6(8)
T_{2e}	0.31(4)	0.30(4)

Табл. 4. Значения T_{1e} и T_{2e} из импульсных измерений при $T=250$ К в Ашальчинской нефти в магнитных полях B_1 и B_2 (рис. 4)

(Dikanov, Tsvetkov, 1992; Дзюба, 2013; Schweiger, Jeschke, 2001) представлен на рисунке 6. В спектре ESEEM отчетливо проявляются сигналы, обязанные взаимодействию электрона с протонами ($I=1/2$, сигнал на ларморовской частоте 14.7 МГц) и частично разрешенные пики в диапазоне частот 0–10 МГц, приписываемые взаимодействию с ядрами ^{14}N с $I=1$ (Deligiannakis et al., 2000), в то время как в спектрах ЭПР изученных нами образцов расщеплений, вызванных этими ядрами, не наблюдалось (работа (Гилянская, 2008), где обсуждается редкая возможность наблюдения расщеплений линий ЭПР в X-диапазоне, вызванных ядрами азота). Таким образом, применение техники ESEEM позволяет определить тип лигандного окружения (в данном случае наличие ядер ^{14}N) для ванадил-порфириновых комплексов в НДС без их экстракции.

Относительные интенсивности и точные положения пиков на рисунке 6 зависят от выбора ориентации (значения B_0) и типа (типов) преобладающих ВПК. Сложный вид спектра для ^{14}N обусловлен наличием не только сверхтонкого, но и квадрупольного взаимодействия, характеризуемого тензором Q . Расшифровке результатов ESEEM-исследований модельных (синтетических) порфиринов посвящена работа (Reijerse et al., 1998). Определению компонент тензора Q методом двойного электрон-ядерного резонанса (ДЭЯР) непосредственно в образцах НДС без их обработки и экстракции посвящено исследование (Gracheva et al., 2016). В настоящей работе методы двойных резонансов для изучения структуры и динамики НДС не рассматриваются.

На рисунке 7 представлен типичный спектр ЭСЭ асфальтеновой фракции, зарегистрированный в W-диапазоне при $T=100$ К (известно, что T_{1e} в твердых

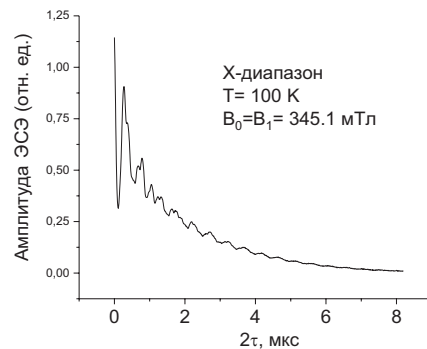


Рис. 5. Сигнал спада амплитуды ЭСЭ для ВПК в магнитном поле $B_1=345.1$ мТл

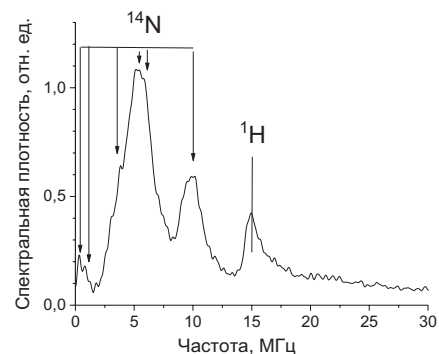


Рис. 6. Амплитудное Фурье-преобразование временной зависимости трехимпульсного ESEEM для ВПК в магнитном поле $B_1=345$ мТл

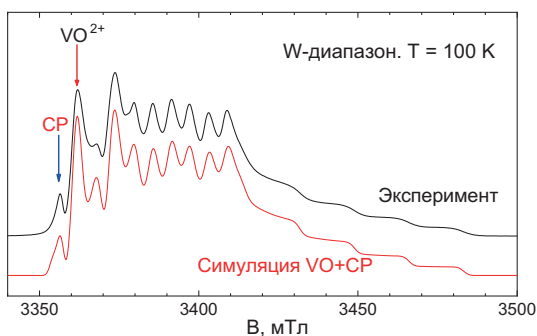


Рис. 7. Спектр ЭПР асфальтенов Ашальчинской нефти в импульсном режиме в W-диапазоне при $T=100\text{ K}$ и $T_{\text{повторения}}=500\text{ мкс}$ и смоделированный спектр, полученный сложением порошкового спектра VO^{2+} ($g_{\parallel}=1.984$, $g_{\perp}=1.984$, $A_{\parallel}=16.8\text{ мТ}$, $A_{\perp}=6.0\text{ мТ}$) и одиночной линии свободного радикала ($g=2.0036$). Маркеры CP и VO^{2+} указывают на значения B_0 , при которых измерялись времена электронной релаксации для CP и ВПК

телах уменьшается с увеличением значения внешнего магнитного поля (Абрагам, Блини, 1973); поэтому для регистрации ЭСЭ для ВПК в W-диапазоне иногда требуется применение более низких по сравнению с X-диапазоном температур). Значение времени повторения импульсной последовательности $T_{\text{повторения}}=500\text{ мкс}$ выбрано с целью увеличения интенсивности компоненты ВПК спектра относительно CP за счет разности во временах продольной релаксации T_1 (ср. с данными табл. 4). Небольшое отличие g-факторов CP и ВПК позволяет также спектрально разрешить эти ПМЦ на высоких частотах (рис. 7). Кроме того, благодаря более высокому спектральному разрешению, значения компонент g-тензора для ВПК можно

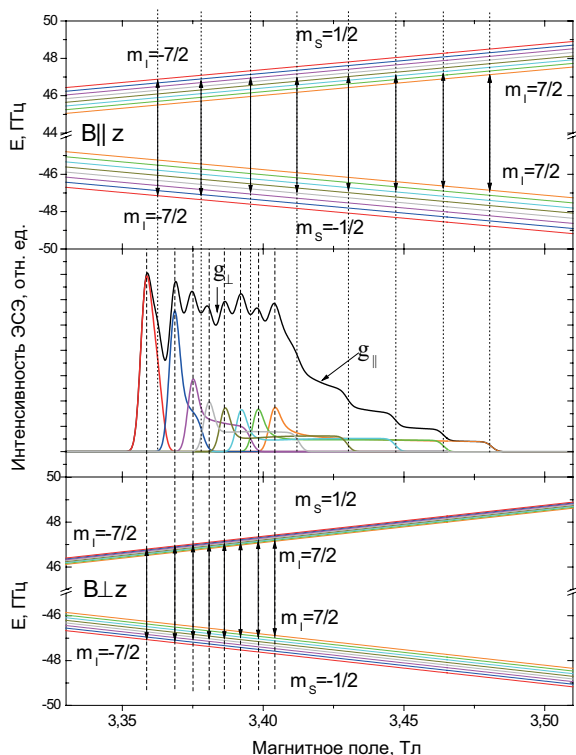


Рис. 8. Энергетические уровни и соответствующий спектр поглощения ЭПР для ВПК, рассчитанные для микроволновой частоты $\nu=94\text{ ГГц}$, $g_{\parallel}=1.963$, $g_{\perp}=1.985$, $A_{\parallel}=470\text{ МГц}$, $A_{\perp}=150\text{ МГц}$. Отдельные вклады от каждого ЭПР-перехода выделены различными цветами

определить с лучшей точностью. Рисунок 8 поясняет вид порошкового спектра ЭПР для ВПК в W-диапазоне, стрелочками показаны значения B_0 , соответствующие значениям g_{\parallel} и g_{\perp} для ВПК.

3.3 Сигналы CP

Известно, что спектры CP в НДС в X-диапазоне в большинстве случаев представляют собой одиночную линию с шириной $\Delta H_{\text{pp}}=(0.4-0.7)\text{ мТл}$ и изотропным g-фактором в диапазоне 2.003 ± 0.001 (Yen, Chilingarian, 1994, 2000; Gizatullin et al., 2018), которая стандартно описывается комбинацией гауссовой (G) и лоренцевой (L) форм линий с одинаковыми g-факторами и примерно одинаковой шириной (Mukhamatdinov et al., 2018). Для примера, на рис. 9 представлена аппроксимация линии ЭПР в программе Origin функцией Фойгта (свертка лоренцевой и гауссовой форм линий) для нефти Салымского месторождения. Численные параметры аппроксимаций для CP приведены в табл. 3.

Наш опыт исследований различных НДС в W-диапазоне показывает (Volodin et al., 2013), что спектры CP в подавляющем большинстве случаев имеют несимметричную форму линии (левое, слабополевое крыло «затянуто»). Таким образом, типично принятое описание спектров ЭПР для CP в X-диапазоне не позволяет описать спектр ЭПР на более высоких частотах.

На асимметричность линии ЭПР «свободных» радикалов в асфальтенах с арабских и колумбийских месторождений в стационарном режиме W-диапазона обратили внимание авторы работы (Di Mauro et al., 2005). Им не удалось описать экспериментальные данные единственным ПМЦ с анизотропным g-фактором, и, как следствие, было предположено, что спектр ЭПР обязан наличию двух (или более) различных ПМЦ с близкими по значению g-факторами, линии ЭПР которых частично разрешены в сильных магнитных полях. Соглашаясь с такой интерпретацией, необходимо отметить, что для некоторых образцов НДС возможно описание сигнала CP единственным ПМЦ.

Например, при исследовании образцов Салымской и китайской нефти нам удалось описать спектры CP в двух частотных диапазонах единым набором параметров для центра аксиальной симметрии (табл. 3, рис. 10). Дополнительными аргументами в пользу описания сигнала ЭПР единственным ПМЦ являются (1) практическая независимость релаксационных характеристик (кривых $T_{1\text{CP}}$ и $T_{2\text{CP}}$) от выбора точного значения магнитного поля вдоль спектра ЭПР и (2) независимость вида спектра

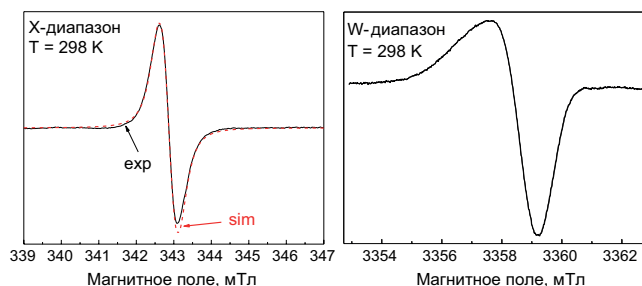


Рис. 9. Слева – спектр ЭПР образца Салымской нефти ЭПР в X-диапазоне (exp) и его аппроксимация формой линии Фойгта (sim) с параметрами, описанными в тексте работы (табл. 3). Справа – вид спектра ЭПР данного образца в W-диапазоне

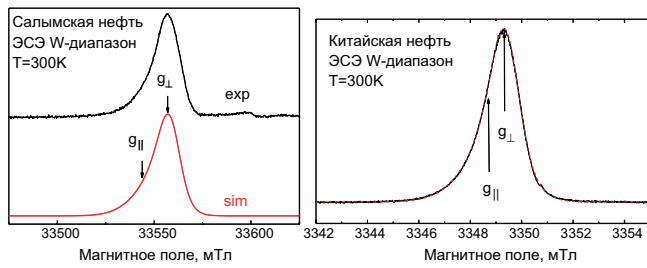


Рис. 10. Эхо-детектированные спектры ЭПР образцов Салымской (слева) и китайской (справа) нефти в W-диапазоне при комнатной температуре и их описание центром аксиальной симметрии с g_{\parallel} и g_{\perp} , значения которых приведены в табл. 3. Экспериментальные данные обозначены как *exp*, кривые аппроксимации как *sim*

ЭПР от изменения температуры (в диапазоне 20–300 К). Обращает на себя внимание тот факт, что для всех исследованных в данной работе образцов нефти (не говоря уже об асфальтенах) сигнал ЭСЭ в W-диапазоне можно наблюдать при комнатных температурах.

Нам не удалось удовлетворительно описать единственным ПМЦ аксиальной и даже ромбической симметрии спектры СР для Ашальчинской и кубинской нефти. Обращает на себя внимание тот факт, что в этих образцах, в отличие от Салымской и китайской нефти, имеются и другие типы ПМЦ (рис. 2, табл. 3). Известно также, что увеличение концентрации гетероатомов (в первую очередь кислорода и серы) приводит к смещению линий ЭПР в более слабые магнитные поля (Gizatullin et al., 2018; Khasanova et al., 2017; и цитируемая литература). Детальных исследований влияния гетероатомов и других ПМЦ на спектральные характеристики СР в данной работе не проводилось.

3.4. Измерение времен электронной релаксации ВПК и СР во фракциях асфальтенов в W-диапазоне

Как уже отмечалось выше, позиция, форма и интенсивность линий ЭПР свободного радикала и ВПК в экспериментах по стационарному ЭПР в X-диапазоне, а также их соотношение являются своеобразными метками для классификации углеводородного сырья из различных месторождений и контроля процессов воздействия на НДС (Yen, Chilingarian, 1994, 2000; Mehrabi-Kalajahi et al., 2018). Логично предположить, что и электронные релаксационные характеристики являются параметрами, чувствительными к изменению химического и координационного окружения ПМЦ.

Объектами исследования были 12 различных порошков асфальтенов (раздел 2.1), выделенных из технических битумов и тяжелой нефти. Измерения проводились при $T=300$ К. Как и для случая исследований в X-диапазоне, было обнаружено, что для СР времена продольной релаксации T_{1CP} находятся в интервале 20–100 мс, значительно изменяясь от образца к образцу, в то время как для ВПК значения T_{1BPK} короче и лежат в пределах 1.0–1.8 мс (рис. 11).

Времена поперечной релаксации ВПК в асфальтенах также существенно короче, чем для СР. Во всех образцах, не учитывая эффектов модуляции, наблюдался моноэкспоненциальный распад поперечной намагниченности с характерными временами T_{2BPK} в диапазоне (80–220) нс.

Характер распада поперечной намагниченности T_{2CP}

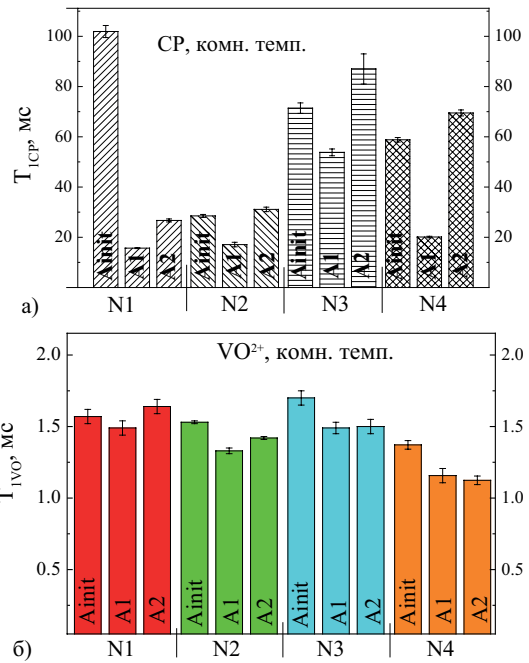


Рис. 11. Времена продольной релаксации T_1 для СР (а) и VO_2^+ (б) при $T=297$ К в W-диапазоне для 12 исследованных образцов асфальтенов

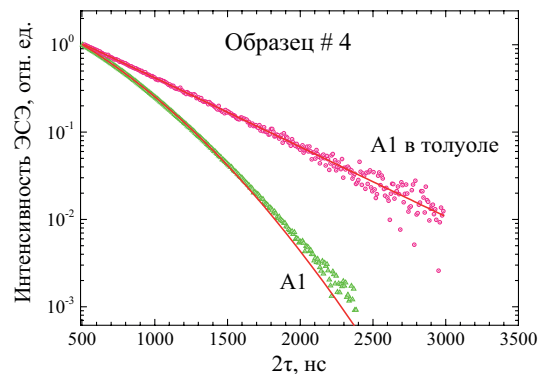


Рис. 12. Сигнал спада амплитуды ЭСЭ для СР в W-диапазоне для образца №4 при комнатной температуре. Точки представляют собой экспериментальные данные, сплошными линиями показаны результаты аппроксимации, используя выражение (2) с $t=0$ в растворе толуола (верхняя линия, растворение в соотношении А1:толуол=1:10 по объему) и $t=3.6 \cdot 10^{-6}$ нс² для нерастворенной фракции (нижняя линия)

отличается от одноэкспоненциального (рис. 12) и для всех исследованных образцов хорошо описывается выражением (Mamin et al., 2016):

$$I_{echo} = M_{FR} \cdot \exp\left(-\frac{2\tau}{T_{2FR}}\right) \cdot \exp(-m \cdot \tau^2), \quad (3)$$

где M_{FR} – коэффициент, пропорциональный концентрации СР, m – параметр, учитывающий спектральную диффузию в СР. В таблице 5 приведены данные по измерению концентрации ПМЦ в X-диапазоне.

Все полученные релаксационные данные хорошо группируются около прямых (рис. 13):

$$m T_{1CP} \propto (3.0 \pm 0.4) \cdot T_{2VO}^{-1}, \quad (4)$$

$$T_{2CP}^{-1} \propto (0.43 \pm 0.08) \cdot T_{2VO}^{-1}. \quad (5)$$

Из анализа времен релаксации установлено (Mamin et al., 2016), что ускорение процесса поперечной релаксации

Образец	A _{init}	A1	A2
N1	1.9 ± 0.1	3.6 ± 0.2	1.4 ± 0.1
N2	49 ± 2	60 ± 3	28 ± 2
N3	0.73 ± 0.05	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1
N4	1.15 ± 0.09	1.0 ± 0.1	0.50 ± 0.05

Табл. 5. Относительные концентрации СР и ВПК ($C_{CP}/C_{ВПК}$) в исследованных образцах асфальтенов (из измерений в X-диапазоне при $T=300$ К)

согласно (3) вызвано наличием в непосредственной близости (1–3 нм) от СР молекул ванадил-порфирина. Данное открытие, по нашему мнению, представляет собой еще один шаг к пониманию структуры асфальтенов и роли, которую комплексы ванадия играют в их агрегации. Отметим, что при растворении образцов асфальтенов в органических растворителях (например, в толуоле в соотношении асфальтен:толуол $\geq 1:10$ по объему) кривые распада намагниченности приобретают типичный моноэкспоненциальный вид (рис. 12). Полученные данные еще раз свидетельствуют в пользу необходимости изучения НДС в условиях, близких к нативным (*in situ*), а не в растворах или с использованием модельных образцов – получаемые динамические характеристики на модельных образцах и растворах могут сильно отличаться от таковых для реальных систем. Здесь уместно снова подчеркнуть особенности (преимущества) методик ЭПР, позволяющих исследовать нативные НДС, их компоненты и растворы.

Подобные «ускорения» кривых T_{2CP}^{-1} не были описаны для НДС до наших экспериментов (Mamin et al., 2016). Тот факт, что нам не удалось наблюдать их в X-диапазоне, по-видимому, связан с перекрыванием спектров СР и ВПК на более низких частотах (ср. рисунки 2, 4 и 7).

Заключение

В настоящей работе мы попытались продемонстрировать некоторые возможности импульсного и высокочастотного ЭПР для изучения нефтяных дисперсных систем. Среди результатов работы можно выделить следующее.

Обнаружено, что в асфальтенах, а также в большом ряде образцов легкой и тяжелой нефти возможно наблюдение сигнала электронного спинового эха на нативных парамагнитных центрах при комнатных температурах и в сильных магнитных полях (≈ 3.4 Тл). Это позволяет применить широкий арсенал импульсных техник ЭПР для изучения нефракционированных НДС, высокомолекулярных компонент НДС и их растворов, идентифицировать типы и величины электрон-ядерных взаимодействий, отследить изменения временных параметров, характеризующих сложные углеводородные системы, при внешнем воздействии и др. даже без использования криогенной техники.

Анализ кривой спада поперечной намагниченности (ESEEM) на компонентах парамагнитных ванадил-порфириновых комплексов НДС позволяет идентифицировать электрон-ядерные взаимодействия с ядрами окружения ^{14}N и ^1H в условиях *in situ*, в то время, как в спектрах ЭПР нативных образцов НДС указанные сверхтонкие взаимодействия обнаружить не удастся из-за неоднородного уширения линий.

Применение высокочастотного ЭПР позволяет (по крайней мере, частично) спектрально разделить вклады

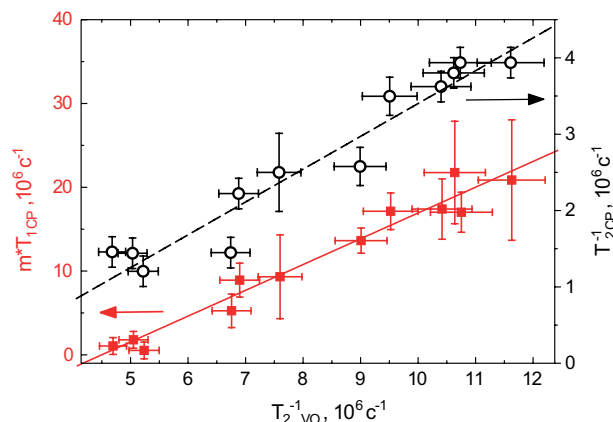


Рис. 13. Зависимость произведения времени продольной релаксации СР на коэффициент спектральной диффузии от скорости поперечной релаксации ванадил-порфиринов (красные квадратики, левая ось ординат) и зависимость скорости поперечной релаксации СР от скорости поперечной релаксации ванадил-порфиринов (открытые кружки, правая ось ординат) для 12 исследованных образцов

от различных ПМЦ, точнее определить их спектральные и релаксационные характеристики.

Обнаружено, что форма линии сигнала ЭПР «свободных» органических радикалов в исследованных образцах нефти и асфальтенов в W-диапазоне не описывается изотропной одиночной линией, как в X-диапазоне. Таким образом, результаты и выводы ряда работ по анализу изменения формы линии ЭПР в НДС в X-диапазоне при внешнем воздействии должны быть подвергнуты критическому переосмыслению.

Вместе с тем, в отличие от результатов работы (Di Mauro et al., 2005), показано, что в ряде НДС линии ЭПР «свободных» органических радикалов могут быть приписаны одиночным ПМЦ аксиальной симметрии.

Используя возможности спектрального разрешения линий различных ПМЦ в НДС в сильных магнитных полях (≈ 3.4 Тл, W-диапазон), обнаружен эффект увеличения скоростей электронной поперечной релаксации нативных для асфальтенов НДС парамагнитных центров. Полученные данные интерпретированы в рамках модели спектральной диффузии между быстро- и медленно релаксирующими ПМЦ в надмолекулярных комплексах асфальтенов.

Авторы выражают надежду, что дальнейшие исследования смогут более полно раскрыть динамические и структурные свойства изучаемых объектов, в том числе используя и другие техники импульсного ЭПР (Qin, Warncke, 2015a, 2015b).

Благодарности/Финансирование

Авторы благодарят Д.Т. Ситдикова, М.А. Володина, А.В. Вахина, Ю.М. Ганееву и Т.Н. Юсупову за помощь в проведении измерений и подготовке образцов, Т.Б. Биктагирова за ряд проведенных теоретических расчетов, В.И. Морозова за обсуждение полученных результатов, А.В. Дуглава за внимательное прочтение рукописи и ценные комментарии.

Авторы благодарят рецензентов за возможность дополнить и исправить работу.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-12-00332.

Литература

- Абрагам А., Блини Б. (1973). Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Том 2. Перевод с англ. М.: Мир, 349 с.
- Абызильдин Ю.Н., Михайлюк Ю.Н., Яруллин К.С., Ростовская А.А. (1977). Порфирины и металлопорфириновые комплексы нефтей. М.: Наука, 88 с.
- Гарифьянов Н.С., Козырев Б.М. (1956). Парамагнитный резонанс в антраците и других содержащих углерод веществах. *ЖЭТФ*, 30(2), с. 272–276.
- Гилинская Л.Г. (2008). Спектры ЭПР комплексов V (IV) и структура нефтяных порфиринов. *Журнал структурной химии*, 49(2), с. 245–254.
- Дзюба С.А. (2013). Изучение структуры биологических мембран с помощью ESEEM спектроскопии спиновых меток и дейтериевого замещения. *Журнал структурной химии*, 54(S1), с. 5–18.
- Ильясов А.В. (1962). Определение содержания ванадия в нефтях и нефтепродуктах методом ЭПР. *Химия и технология топлив и масел*, 9, с. 63–67.
- Ильясов А.В., Гарифьянов Н.С., Рыжманов Ю.С. (1961). Электронный парамагнитный резонанс в некоторых сортах природной нефти и ее тяжелых фракциях. *Химия и технология топлив и масел*, 1, с. 28–31.
- Муравьев Ф.А., Винокуров В.М., Галеев А.А., Булка Г.Р., Низамутдинов Н.М., Хасанова Н.М. (2006). Парамагнетизм и природа рассеянного органического вещества в пермских отложениях Татарстана. *Георесурсы*, 2(19), с. 40–45.
- Нестеров И.И., Александров В.М., Пономарев А.А., Заватский М.Д., Лободенко Е.И., Кобылинский Д.А., Кадыров М.А. (2019). Экспериментальные исследования радикальных реакций преобразования углеводородного сырья. *Известия высших учебных заведений. Нефть и газ*, 4, с. 57–69. <https://doi.org/10.31660/0445-0108-2019-4-57-69>
- Пономарев А.А. (2019). Механизм крекинга углеводородов в электромагнитных полях к вопросу об образовании баженской нефти. *Известия высших учебных заведений. Нефть и газ*, 1, с. 14–18. <https://doi.org/10.31660/0445-0108-2019-1-14-18>
- Сафиева Р.З. (2004). Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства (часть 1). М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 112 с.
- Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. (1990). Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия, 224 с.
- Сюняев З.И. (1980). Концентрация сложных структурных единиц в нефтяных дисперсных системах и методы ее регулирования. *Химия и технология топлив и масел*, 16(7), с. 484–489.
- Acevedo S., Guzman K., Osanto O. (2010). Determination of the number average molecular mass of asphaltenes (Mn) using their soluble A2 fraction and the vapor pressure osmometry (VPO) technique. *Energy & Fuels*, 24(3), pp. 1809–1812. <https://doi.org/10.1021/ef9012714>
- Al-Muntaser A.A., Varfolomeev M.A., Suwaid M.A. et al. (2020). Hydrothermal upgrading of heavy oil in the presence of water at sub-critical, near-critical and supercritical conditions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 184, 106592. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106592>
- Alexandrov A.S., Ivanov A.A., Archipov R.V., Gafurov M.R., Tagirov M.S. (2019). Pulsed NMR spectrometer with dynamic nuclear polarization for weak magnetic fields. *Magnetic Resonance in Solids*, 21(2), pp. 19203 (1–6). <https://doi.org/10.26907/mrsej-19203>
- Cui Q., Ma X., Nakano K., Nakabayashi K., Miyawaki J., Al-Mutairi A. et al. (2018). Hydrotreating reactivities of atmospheric residues and correlation with their composition and properties. *Energy & Fuels*, 32(6), pp. 6726–6736. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01150>
- Cui Q., Nakabayashi K., Ma X., Ideta K., Miyawaki J., Marafi A.M. et al. (2017). Examining the molecular entanglement between V=O complexes and their matrices in atmospheric residues by ESR. *RSC advances*, 7(60), pp. 37908–37914. <https://doi.org/10.1039/C7RA06436E>
- Davydov V.V., Dudkin V.I., Myazin N.S., Rud' V.Yu. (2018). Peculiarity of the Nuclear Magnetic Resonance Method Application for the Liquid Medium Flow Parameters Control. *Applied Magnetic Resonance*, 49(7), pp. 665–679. <https://doi.org/10.1007/s00723-018-0994-1>
- Deligiannakis Y., Louloudi M., Hadjiliadis N. (2000). Electron spin echo envelope modulation (ESEEM) spectroscopy as a tool to investigate the coordination environment of metal centers. *Coordination Chemistry Reviews*, 204(1), pp. 1–112. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00218-0](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00218-0)
- Di Mauro E., Guedes, C.L.B., Nascimento O.R. (2005). Multifrequency (X-band to W-band) CW EPR of the organic free radical in petroleum asphaltene. *Applied Magnetic Resonance*, 29(4), pp. 569–575. <https://doi.org/10.1007/BF03166333>
- Dickson F.E., Kunes, C.J., McGinnis E.L., Petrakis L. (1972). Use of electron spin resonance to characterize the vanadium (IV)-sulfur species in petroleum. *Anal. Chem.*, 44(6), pp. 978–981. <https://doi.org/10.1021/ac60314a009>
- Dikanov S.A., Tsvetkov Y.D. (1992). Electron Spin-Echo Envelope Modulation (ESEEM) Spectroscopy. USA: CRC Press, 432 p.
- Dolomatov M., Gafurov M., Rodionov A., Mamin G., González L.M., Vakhin A., Petrov A., Bakhtizin R., Khairudinov I., Orlinskii, S. (2018). Low-temperature thermal decomposition of heavy petroleum distillates: interconnection between the electrical properties and concentration of paramagnetic centres. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, 155, 012007. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/155/1/012007>
- Dolomatov M.U., Rodionov A.A., Gafurov M.R., Petrov A.V., Biktagirov T.B., Bakhtizin R.Z., Makarchikov S.O., Khairudinov I.Z. and Orlinskii S.B. (2016). Concentration of paramagnetic centres at low-temperature thermal destruction of asphaltenes of heavy petroleum distillates. *Magnetic Resonance in Solids*, 18, 16101. <http://mrsej.kpfu.ru/contents.html#16101>
- Eaton, G.R., Eaton, S.S., Barr, D.P., Weber, R.T. (2010). Quantitative EPR. Vienna: Springer-Verlag Wien. <https://doi.org/10.1007/978-3-211-92948-3>
- Gafurov M.R., Volodin M.A., Rodionov et al. (2018). EPR study of spectra transformations of the intrinsic vanadyl-porphyrin complexes in heavy crude oils with temperature to probe the asphaltenes' aggregation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 166, pp. 363–368. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.02.045>
- Galukhin A., Bolmatenkov D., Osin Y. (2018). Heavy oil oxidation in the nano-porous medium of synthetic opal. *RSC Adv.*, 8, pp. 18110–18116. <https://doi.org/10.1039/C8RA02822B>
- Gizatullin B., Gafurov M., Vakhin et al. (2019). Native Vanadyl Complexes in Crude Oil as Polarizing Agents for In Situ Proton Dynamic Nuclear Polarization. *Energy & Fuels*, 33(11), pp. 10923–10932. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03049>
- Gizatullin B., Gafurov M., Rodionov A., Mamin, G., Mattea, C., Stapf, S., Orlinskii, S. (2018). Proton-Radical Interaction in Crude Oil – A Combined NMR and EPR Study. *Energy & Fuels*, 32(11), pp. 11261–11268. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02507>
- Gracheva I., Gafurov M., Mamin G., Biktagirov T., Rodionov A., Galukhin V., Orlinskii S.B. (2016). ENDOR Study of Nitrogen Hyperfine and Quadrupole Tensors in Vanadyl Porphyrins of Heavy Crude Oils. *Magnetic Resonance in Solids*, 18, 16102. <http://mrsej.kpfu.ru/contents.html#16102>
- Gutowsky H., Roger Ray B., Rutledge R., Unterberger R. (1958). Carbonaceous Free Radicals in Crude Petroleum. *J. Chem. Phys.*, 28, pp. 744–745. <https://doi.org/10.1063/1.1744250>
- Ilyin S.O., Arinina M.P., Polyakova M.Y. et al. (2016). Rheological comparison of light and heavy crude oils. *Fuel*, 186, pp. 157–167. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.072>
- Khasanova N.M., Gabdrakhmanov D.T., Kayukova G.P., Morozov V.P., Mikhaylova A.N. (2017). EPR study of hydrocarbon generation potential of organic-rich domanik rocks. *Magnetic Resonance in Solids*, 19(1), 17102.
- Mamin G., Gafurov M., Yusupov R., Gracheva I., Ganeeva Y., Yusupova T., Orlinskii S.B. (2016). Toward the Asphaltene Structure by Electron Paramagnetic Resonance Relaxation Studies at High Fields (3.4 T). *Energy & Fuels*, 30(9), pp. 6942–6946. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00983>
- Martyanov O.N., Larichev Y.V., Morozov E.V., Trukhan S.N., Kazarian S.G. (2017). The stability and evolution of oil systems studied via advanced methods in situ. *Russ. Chem. Rev.*, 86, pp. 999–1023. <https://doi.org/10.1070/RCR4742>
- Mehrabi-Kalajahi S.S., Varfolomeev M.A., Yuan C. et al. (2018). EPR as a complementary tool for the analysis of low-temperature oxidation reactions of crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 169, pp. 673–682. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.05.049>
- Mukhamatdinov I., Gafurov M., Kemalov A., et al. (2018). Study of the oxidized and non-oxidized bitumen modified with additive «Adgezolin» by using electron paramagnetic resonance. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, 155, 012004. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/155/1/012004>
- Mukhamatdinov I.I., Salih I.Sh.S., Rakhmatullin I.Z., Sitnov S.A., Laikov A.V., Klochkov V.V., Vakhin A.V. (2020). Influence of Co-based catalyst on subfractional composition of heavy oil asphaltenes during aquathermolysis. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 186, 106721. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106721>
- Mullins O., Pomerantz A.E., Zuo J., Dong C., Annu J. (2014). Downhole fluid analysis and asphaltene science for petroleum reservoir evaluation. *Rev. Chem. Biomol. Eng.*, 5, pp. 325–345. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-060713-035923>
- O'Reilly, D. (1958). Paramagnetic Resonance of Vanadyl Etioporphyrin I. *J. Chem. Phys.*, 29(5), pp. 1188–1189. <https://doi.org/10.1063/1.1744684>
- Piccinato M., Guedes C., Di Mauro E. (2012). Petroleum Asphaltenes. *Crude Oil Emulsions – Composition Stability and Characterization*. Ed. M. Abdul-Raouf. Rjeka: InTech, pp. 147–168.
- Qin P., Warncke K. (2015a). Electron Paramagnetic Resonance Investigations of Biological Systems by Using Spin Labels, Spin Probes,

and Intrinsic Metal Ions. Part A. *Methods in Enzymology*, 563, pp. 2–684.

Qin P., Warncke K. (2015b). Electron Paramagnetic Resonance Investigations of Biological Systems by Using Spin Labels, Spin Probes, and Intrinsic Metal Ions. Part B. *Methods in Enzymology*, 564, pp. 2–613.

Raghunathan P. (1991). Evidence for fractal dimension in asphaltene polymers from electron-spin-relaxation measurements. *Chem. Phys. Lett.* 182, pp. 331–335. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(91\)80224-L](https://doi.org/10.1016/0009-2614(91)80224-L)

Ramachandran V., van Tol, J., McKenna A., Rodgers R., Marshall A., Dalal N. (2015). High Field Electron Paramagnetic Resonance Characterization of Electronic and Structural Environments for Paramagnetic Metal Ions and Organic Free Radicals in Deepwater Horizon Oil Spill Tar Balls. *Anal. Chem.*, 87(4), pp. 2306–2313. <https://doi.org/10.1021/ac504080g>

Reijerse E.J., Tyryshkin A.M., Dikanov S.A. (1998). Complete determination of nitrogen quadrupole and hyperfine tensors in an oxovanadium complex by simultaneous fitting of multifrequency ESEEM powder spectra. *Journal of Magnetic Resonance*, 131(2), pp. 295–309. <https://doi.org/10.1006/jmre.1997.1339>

Sapunov V.A., Denisov A.Y., Saveliev D.V. et al. (2016). New vector/scalar Overhauser DNP magnetometers POS-4 for magnetic observatories and directional oil drilling support. *Magnetic Resonance in Solids*, 18(2), 16209.

Sapunov V.A., Kashin I.V., Ushakov V.A. et al. (2019). Little-known aspects of Overhauser DNP at zero and low magnetic fields stimulated by parallel electron pumping of nitroxide radicals solutions. *AIP Conf. Proc.*, 2174, 020112. <https://doi.org/10.1063/1.5134263>

Schweiger A., Jeschke G. (2001). Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance. Oxford: OUP.

Stoll S., Schweiger A. (2006). EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. *Journal of Magnetic Resonance*, 178, pp. 42–55. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2005.08.013>

Tayeb Ben K., Delpoux O., Barbier J., Marques J., Verstraete J., Vezin H. (2015). Applications of Pulsed Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy to the Identification of Vanadyl Complexes in Asphaltene Molecules. Part 1: Influence of the Origin of the Feed. *Energy & Fuels*, 29(7), pp. 4608–4615. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00733>

Trukhan S., Yudanov V., Gabrienko A., Subramani V., Kazarian S., Martyanov O. (2014). In Situ Electron Spin Resonance Study of Molecular Dynamics of Asphaltenes at Elevated Temperature and Pressure. *Energy & Fuels*, 28(10), pp. 6315–6321. <https://doi.org/10.1021/ef5015549>

Vakhin A.V., Aliev F.A., Mukhamatdinov I.I., Sitnov S.A., Sharifullin A.V., Kudryashov S.I., Afanasiev I.S., Petrashov O.V., Nurgaliev D.K. (2020). Catalytic Aquathermolysis of Boca de Jaruco Heavy Oil with Nickel-Based Oil-Soluble Catalyst. *Processes*, 8(5), 532. <https://doi.org/10.3390/pr8050532>

Volodin M.A., Mamin G.V., Izotov V.V., & Orlinskii S.B. (2013). High-frequency EPR study of crude oils. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 478, 012003. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/478/1/012003>

Wang W., Ma Y., Li S., Shi J., Teng J. (2016). Effect of Temperature on the EPR Properties of Oil Shale Pyrolysates. *Energy & Fuels*, 30(2), pp. 830–834. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02211>

Yakubov M.R., Milordov D.V., Yakubova S.G., Morozov V.I. (2017). Vanadium and paramagnetic vanadyl complexes content in asphaltenes of heavy oils of various productive sediments. *Petroleum Science and Technology*, 35(14), pp. 1468–1472. <https://doi.org/10.1080/10916466.2017.1344708>

Yakubova S.G., Abilova G.R., Tazeeva, E.G., Borisova Y.Y., Milordov D.V., Mironov N.A., Yakubov M.R. (2019). Distribution of Vanadium and Nickel in the Case of Two-Step Solvent Fractionation of Asphaltenes of Heavy Oils. *Petroleum Chemistry*, 59(1), pp. S30–S36. <https://doi.org/10.1134/S0965544119130140>

Yen T., Chilingarian G. (1994). Asphaltenes and asphalts. 1. Developments in petroleum science. 40A. New York: Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0376-7361\(09\)70248-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7361(09)70248-1)

Yen T., Chilingarian G. (2000). Asphaltenes and asphalts, 2. Developments in petroleum science. 40 B. New York: Elsevier.

Yen T.F., Erdman J.G., Saraceno A.J. (1962). Investigation of the Nature of Free Radicals in Petroleum Asphaltenes and Related Substances by Electron Spin Resonance. *Analytical Chemistry*, 34(6), pp. 694–700. <https://doi.org/10.1021/ac60186a034>

Zavoisky E. (1945). Paramagnetic Relaxation of Liquid Solutions for Perpendicular Fields. *Journal of Physics* (Academy of Sciences of the USSR), 9(3), pp. 211–216.

Zhang Y., Siskin M., Gray M.R., Walters C.C., Rodgers R.P. (2020). Mechanisms of Asphaltene Aggregation: Puzzles and a New Hypothesis. *Energy & Fuels*, 34(8), pp. 9094–9107. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01564>

Zhao X., Xu, C., Shi Q. (2015). Porphyrins in Heavy Petroleum: A Review. In: Xu C., Shi Q. (ed.) Structure and Modeling of Complex Petroleum Mixtures. Structure and Bonding, 168. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/430_2015_189

Сведения об авторах

Марат Ревзерович Гафуров – доктор физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник, заместитель директора по научной деятельности, Институт физики, Казанский федеральный университет Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, д. 16а

Андрей Александрович Пономарев – аспирант, Тюменский индустриальный университет Россия, 625000, Тюмень, ул. Володарского, д. 38

Георгий Владимирович Мамин – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры квантовой электроники и радиоспектроскопии, Институт физики, Казанский федеральный университет Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Александр Александрович Родионов – электроник 1 категории кафедры квантовой электроники и радиоспектроскопии, Институт физики, Казанский федеральный университет Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Фадис Фанилович Мурзаханов – аспирант, Институт физики, Казанский федеральный университет Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Таджик Араш – аспирант, Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский федеральный университет Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, д. 4

Сергей Борисович Орлинский – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры квантовой электроники и радиоспектроскопии, Институт физики, Казанский федеральный университет Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Статья поступила в редакцию 09.06.2020;

Принята к публикации 03.11.2020; Опубликована 11.12.2020

IN ENGLISH

Application of pulsed and high-frequency electron paramagnetic resonance techniques to study petroleum disperse systems

M.R. Gafurov^{1}, A.A. Ponomarev², G.V. Mamin¹, A.A. Rodionov¹, F.F. Murzakhanov¹, T. Arash¹, S.B. Orlinskii¹*

¹Kazan Federal University, Kazan, Russian Federation

²Tyumen Industrial University, Tyumen, Russian Federation

*Corresponding author: Marat R. Gafurov, e-mail: marat.gafurov@kpfu.ru

Abstract. The spectral and relaxation characteristics of “free” organic radicals (FR) and vanadyl-porphyrin (VP) complexes in various petroleum disperse systems (PDS) like bitumen, petroleum, their high-molecular components and solutions were studied using

stationary (conventional) and pulsed electron paramagnetic resonance (EPR) techniques in two frequency ranges (X- and W-bands, with the microwave radiation frequencies of about 9 GHz and 95 GHz, respectively). The features of the pulsed approaches (electron spin

echo, modulation of the electron spin echo signal decay, electronic relaxation times) and high-frequency EPR for PDS investigations were examined. W-band EPR allows to resolve spectrally the lines from the different paramagnetic centers and more accurately determine their spectral characteristics. It is shown that the electron spin echo can be observed at room temperatures even at high magnetic fields of 3.4 T demonstrating the potential of application of pulsed EPR techniques for the low-cost oilfield measurements. Analysis of the VP transverse magnetization decay curve permits to identify electron-nuclear interactions with the ^{14}N and ^1H nuclei in situ while in the EPR spectra these hyperfine interactions usually cannot be detected. It is found from the W-band EPR measurements that FR lineshape cannot be fitted with isotropic parameters in contrast to the established X-band results. The observed effect of increasing the rates of electronic transverse relaxation in asphaltenes is described in the framework of a model of spectral diffusion between the fast- and slow-relaxing paramagnetic centers in supramolecular complexes of asphaltenes.

Keywords: electron paramagnetic resonance, petroleum disperse systems, asphaltenes

Recommended citation: Gafurov M.R., Ponomarev A.A., Mamin G.V., Rodionov A.A., Murzakhanov F.F., Arash T., Orlinskii S.B. (2020). Application of pulsed and high-frequency electron paramagnetic resonance techniques to study petroleum disperse systems. *Georesursy = Georesources*, 22(4), pp. 2–14. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2020.4.2-14>

Acknowledgments

The authors are thankful to D.T. Sitdikov, M.A. Volodin, A.V. Vakhin, Yu.M. Ganeeva and T.N. Yusupova for their help in carrying out measurements and preparing samples, T.B. Biktagirov for a number of theoretical calculations, V.I. Morozov for discussing the results obtained, A.V. Dooglav for careful reading of the manuscript, valuable comments and for help with the text translation.

The authors thank the reviewers for the opportunity to correct and improve the manuscript.

The work was supported by the RSF grant 19-12-00332.

References

- Abraham A., Bleaney B. (1970). *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Oxford: Clarendon press.
- Abyzgildin Yu.N., Mikhailiuk Yu.N., Yarullin K.S., Rostovskaya A.A. (1977). Porphyrins and metal porphyrin complexes of oils. Moscow: Nauka, 88 p. (In Russ.)
- Acevedo S., Guzman K., Ocanto O. (2010). Determination of the number average molecular mass of asphaltenes (Mn) using their soluble A2 fraction and the vapor pressure osmometry (VPO) technique. *Energy & Fuels*, 24(3), pp. 1809–1812. <https://doi.org/10.1021/ef9012714>
- Al-Muntaser A.A., Varfolomeev M.A., Suwaid M.A. et al. (2020). Hydrothermal upgrading of heavy oil in the presence of water at sub-critical, near-critical and supercritical conditions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 184, 106592. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106592>
- Alexandrov A.S., Ivanov A.A., Archipov R.V., Gafurov M.R., Tagirov M.S. (2019). Pulsed NMR spectrometer with dynamic nuclear polarization for weak magnetic fields. *Magnetic Resonance in Solids*, 21(2), pp. 19203 (1–6). <https://doi.org/10.26907/mrsej-19203>
- Cui Q., Ma X., Nakano K., Nakabayashi K., Miyawaki J., Al-Mutairi A. et al. (2018). Hydrotreating reactivities of atmospheric residues and correlation with their composition and properties. *Energy & Fuels*, 32(6), pp. 6726–6736. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01150>
- Cui Q., Nakabayashi K., Ma X., Ideta K., Miyawaki J., Marafi A.M. et al. (2017). Examining the molecular entanglement between V=O complexes and their matrices in atmospheric residues by ESR. *RSC advances*, 7(60), pp. 37908–37914. <https://doi.org/10.1039/C7RA06436E>
- Davydov V.V., Dudkin V.I., Myazin N.S., Rud' V.Yu. (2018). Peculiarity of the Nuclear Magnetic Resonance Method Application for the Liquid Medium Flow Parameters Control. *Applied Magnetic Resonance*, 49(7), pp. 665–679. <https://doi.org/10.1007/s00723-018-0994-1>
- Deligiannakis Y., Loulouti M., & Hadjiliadis N. (2000). Electron spin echo envelope modulation (ESEEM) spectroscopy as a tool to investigate the coordination environment of metal centers. *Coordination Chemistry*

- Reviews*, 204(1), pp. 1–112. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00218-0](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00218-0)
- Di Mauro E., Guedes, C.L.B., Nascimento O.R. (2005). Multifrequency (X-band to W-band) CW EPR of the organic free radical in petroleum asphaltene. *Applied Magnetic Resonance*, 29(4), pp. 569–575. <https://doi.org/10.1007/BF03166333>
- Dickson F.E., Kunesch, C.J., McGinnis E.L., Petrakis L. (1972). Use of electron spin resonance to characterize the vanadium (IV)-sulfur species in petroleum. *Anal. Chem.*, 44(6), pp. 978–981. <https://doi.org/10.1021/ac60314a009>
- Dikanov S.A., Tsvetkov Y.D. (1992). *Electron Spin-Echo Envelope Modulation (ESEEM) Spectroscopy*. USA: CRC Press, 432 p.
- Dolomatov M., Gafurov M., Rodionov A., Mamin G., González L.M., Vakhin A., Bakhtizin R., Khairudinov I., Orlinskii, S. (2018). Low-temperature thermal decomposition of heavy petroleum distillates: interconnection between the electrical properties and concentration of paramagnetic centres. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, 155, 012007. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/155/1/012007>
- Dolomatov M.U., Rodionov A.A., Gafurov M.R., Petrov A.V., Biktagirov T.B., Bakhtizin R.Z., Makarchikov S.O., Khairudinov I.Z. and Orlinskii S.B. (2016). Concentration of paramagnetic centres at low-temperature thermal destruction of asphaltenes of heavy petroleum distillates. *Magnetic Resonance in Solids*, 18, 16101. <http://mrsej.kpfu.ru/contents.html#16101>
- Dzuba S.A. (2013). Structural studies of biological membranes using ESEEM spectroscopy of spin labels and deuterium substitution. *Journal of Structural Chemistry*, 54(S1), pp. 5–18. (In Russ.)
- Eaton, G.R., Eaton, S.S., Barr, D.P., Weber, R.T. (2010). *Quantitative EPR*. Vienna: Springer-Verlag Wien. <https://doi.org/10.1007/978-3-211-92948-3>
- Gafurov M.R., Volodin M.A., Rodionov et al. (2018). EPR study of spectra transformations of the intrinsic vanadyl-porphyrin complexes in heavy crude oils with temperature to probe the asphaltenes' aggregation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 166, pp. 363–368. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.02.045>
- Galukhin A., Bolmatenkov D., Osin Y. (2018). Heavy oil oxidation in the nano-porous medium of synthetic opal. *RSC Adv.*, 8, pp. 18110–18116. <https://doi.org/10.1039/C8RA02822B>
- Garif'yanov N.S., Kozyrev B.M. (1956). Paramagnetic resonance in anthracene and other carbon-containing substances. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 30(2), pp. 272–276. (In Russ.)
- Gilinskaya L.G. (2008). EPR spectra of complexes V (IV) and the structure of petroleum porphyrins. *Journal of Structural Chemistry*, 49(2), pp. 245–254. (In Russ.)
- Gizatullin B., Gafurov M., Vakhin et al. (2019). Native Vanadyl Complexes in Crude Oil as Polarizing Agents for In Situ Proton Dynamic Nuclear Polarization. *Energy & Fuels*, 33(11), pp. 10923–10932. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03049>
- Gizatullin B., Gafurov M., Rodionov A., Mamin, G., Mattea, C., Stapf, S., Orlinskii, S. (2018). Proton–Radical Interaction in Crude Oil – A Combined NMR and EPR Study. *Energy & Fuels*, 32(11), pp. 11261–11268. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02507>
- Gracheva I., Gafurov M., Mamin G., Biktagirov T., Rodionov A., Galukhin V., Orlinskii S.B. (2016). ENDOR Study of Nitrogen Hyperfine and Quadrupole Tensors in Vanadyl Porphyrins of Heavy Crude Oils. *Magnetic Resonance in Solids*, 18, 16102. <http://mrsej.kpfu.ru/contents.html#16102>
- Gutowksy H., Roger Ray B., Rutledge R., Unterberger R. (1958). Carbonaceous Free Radicals in Crude Petroleum. *J. Chem. Phys.*, 28, pp. 744–745. <https://doi.org/10.1063/1.1744250>
- Il'yasov A.V. (1962). Determination of vanadium content in oils and petroleum products by EPR method. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 9, pp. 63–67. (In Russ.)
- Il'yasov A.V., Garif'yanov N.S., Ryzhmanov Yu.S. (1961). Electron paramagnetic resonance in some types of natural oils and their heavy fractions. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 1, pp. 28–31. (In Russ.)
- Ilyin S.O., Arinina M.P., Polyakova M.Y. et al. (2016). Rheological comparison of light and heavy crude oils. *Fuel*, 186, pp. 157–167. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.072>
- Khasanova N.M., Gabdrakhmanov D.T., Kayukova G.P., Morozov V.P., Mikhaylova A.N. (2017). EPR study of hydrocarbon generation potential of organic-rich domanic rocks. *Magnetic Resonance in Solids*, 19(1), 17102.
- Mamin G., Gafurov M., Yusupov R., Gracheva I., Ganeeva Y., Yusupova T., Orlinskii S.B. (2016). Toward the Asphaltene Structure by Electron Paramagnetic Resonance Relaxation Studies at High Fields (3.4 T). *Energy & Fuels*, 30(9), pp. 6942–6946. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00983>
- Martyanov O.N., Larichev Y.V., Morozov E.V., Trukhan S.N., Kazarian S.G. (2017). The stability and evolution of oil systems studied via advanced methods in situ. *Russ. Chem. Rev.*, 86, pp. 999–1023. <https://doi.org/10.1070/RCR4742>

- Mehrabi-Kalajahi S.S., Varfolomeev M.A., Yuan C. et al. (2018). EPR as a complementary tool for the analysis of low-temperature oxidation reactions of crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 169, pp. 673–682. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.05.049>
- Mukhamatdinov I., Gafurov M., Kemalov A., et al. (2018). Study of the oxidized and non-oxidized bitumen modified with additive «Adgezolin» by using electron paramagnetic resonance. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, 155, 012004. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/155/1/012004>
- Mukhamatdinov I.I., Salih I.Sh.S., Rakhmatullin I.Z., Sitnov S.A., Laikov A.V., Klochkov V.V., Vakhin A.V. (2020). Influence of Co-based catalyst on subfractional composition of heavy oil asphaltenes during aquathermolysis. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 186, 106721. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106721>
- Mullins O., Pomerantz A.E., Zuo J., Dong C., Annu J. (2014). Downhole fluid analysis and asphaltene science for petroleum reservoir evaluation. *Rev. Chem. Biomol. Eng.*, 5, pp. 325–345. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-060713-035923>
- Murav'ev F.A., Vinokurov V.M., Galeev A.A., Bulka G.R., Nizamutdinov N.M., Khasanova N.M. (2006). Paramagnetism and nature of dispersed organic matter in the Permian deposits of Tatarstan. *Georesursy = Georesources*, 2(19), pp. 40–45. (In Russ.)
- Nesterov I.I., Alexandrov V.M., Ponomarev A.A., Zavatsky M.D., Lobodenko E.I., Kobylinskiy D.A., Kadyrov M.A. (2019). Experimental studies of radical reactions of hydrocarbons conversion. *Oil and Gas Studies*, 4, pp. 57–69. (In Russ.) <https://doi.org/10.31660/0445-0108-2019-4-57-69>
- O'Reilly, D. (1958). Paramagnetic Resonance of Vanadyl Etioporphyrin I. *J. Chem. Phys.*, 29(5), pp. 1188–1189. <https://doi.org/10.1063/1.1744684>
- Piccinato M., Guedes C., Di Mauro E. (2012). Petroleum Asphaltenes. *Crude Oil Emulsions – Composition Stability and Characterization*. Ed. M. Abdul-Raouf. Rjeka: InTech, pp. 147–168.
- Ponomarev A.A. (2019). The mechanism of cracking hydrocarbons in electromagnetic fields – to the question of oil in Bazhenov formation. *Oil and Gas Studies*, 1, pp. 14–18. (In Russ.) <https://doi.org/10.31660/0445-0108-2019-1-14-18>
- Qin P., Warncke K. (2015a). Electron Paramagnetic Resonance Investigations of Biological Systems by Using Spin Labels, Spin Probes, and Intrinsic Metal Ions. Part A. *Methods in Enzymology*, 563, pp. 2–684.
- Qin P., Warncke K. (2015b). Electron Paramagnetic Resonance Investigations of Biological Systems by Using Spin Labels, Spin Probes, and Intrinsic Metal Ions. Part B. *Methods in Enzymology*, 564, pp. 2–613.
- Raghuathan P. (1991). Evidence for fractal dimension in asphaltene polymers from electron-spin-relaxation measurements. *Chem. Phys. Lett.* 182, pp. 331–335. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(91\)80224-L](https://doi.org/10.1016/0009-2614(91)80224-L)
- Ramachandran V., van Tol, J., McKenna A., Rodgers R., Marshall A., Dalal N. (2015). High Field Electron Paramagnetic Resonance Characterization of Electronic and Structural Environments for Paramagnetic Metal Ions and Organic Free Radicals in Deepwater Horizon Oil Spill Tar Balls. *Anal. Chem.*, 87(4), pp. 2306–2313. <https://doi.org/10.1021/ac504080g>
- Reijerse E.J., Tyryshkin A.M., Dikanov S.A. (1998). Complete determination of nitrogen quadrupole and hyperfine tensors in an oxovanadium complex by simultaneous fitting of multifrequency ESEEM powder spectra. *Journal of Magnetic Resonance*, 131(2), pp. 295–309. <https://doi.org/10.1006/jmre.1997.1339>
- Safieva R.Z. (2004). Chemistry of oil and gas. Petroleum Dispersed Systems: Composition and Properties. Part 1. Moscow: Gubkin Russian State University of Oil and Gas, 112 p. (In Russ.)
- Sapunov V.A., Denisov A.Y., Saveliev D.V. et al. (2016). New vector/scalar Overhauser DNP magnetometers POS-4 for magnetic observatories and directional oil drilling support. *Magnetic Resonance in Solids*, 18(2), 16209.
- Sapunov V.A., Kashin I.V., Ushakov V.A. et al. (2019). Little-known aspects of Overhauser DNP at zero and low magnetic fields stimulated by parallel electron pumping of nitroxide radicals solutions. *AIP Conf. Proc.*, 2174, 020112. <https://doi.org/10.1063/1.5134263>
- Schweiger A., Jeschke G. (2001). Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance. Oxford: OUP.
- Stoll S., Schweiger A. (2006). EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. *Journal of Magnetic Resonance*, 178, pp. 42–55. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2005.08.013>
- Syunyaev Z.I. (1980). Concentration of complex structural units in petroleum dispersed systems and methods of its regulation. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 16(7), pp. 484–489. (In Russ.)
- Syunyaev Z.I., Safieva R.Z., Syunyaev R.Z. (1990). Petroleum dispersed systems. Moscow: Chemistry, 224 p. (In Russ.)
- Tayeb Ben K., Delpoux O., Barbier J., Marques J., Verstraete J., Veizin H. (2015). Applications of Pulsed Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy to the Identification of Vanadyl Complexes in Asphaltene Molecules. Part 1: Influence of the Origin of the Feed. *Energy & Fuels*, 29(7), pp. 4608–4615. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00733>
- Trukhan S., Yudanov V., Gabrienko A., Subramani V., Kazarian S., Martyanov O. (2014). In Situ Electron Spin Resonance Study of Molecular Dynamics of Asphaltenes at Elevated Temperature and Pressure. *Energy & Fuels*, 28(10), pp. 6315–6321. <https://doi.org/10.1021/ef5015549>
- Vakhin A.V., Aliev F.A., Mukhamatdinov I.I., Sitnov S.A., Sharifullin A.V., Kudryashov S.I., Afanasiev I.S., Petrashov O.V., Nurgaliev D.K. (2020). Catalytic Aquathermolysis of Boca de Jaruco Heavy Oil with Nickel-Based Oil-Soluble Catalyst. *Processes*, 8(5), 532. <https://doi.org/10.3390/pr8050532>
- Volodin M.A., Mamin G.V., Izotov V.V., & Orlinskii S.B. (2013). High-frequency EPR study of crude oils. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 478, 012003. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/478/1/012003>
- Wang W., Ma Y., Li S., Shi J., Teng J. (2016). Effect of Temperature on the EPR Properties of Oil Shale Pyrolysates. *Energy & Fuels*, 30(2), pp. 830–834. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02211>
- Yakubov M.R., Milordov D.V., Yakubova S.G., Morozov V.I. (2017). Vanadium and paramagnetic vanadyl complexes content in asphaltenes of heavy oils of various productive sediments. *Petroleum Science and Technology*, 35(14), pp. 1468–1472. <https://doi.org/10.1080/10916466.2017.1344708>
- Yakubova S.G., Abilova G.R., Tazeeva, E.G., Borisova Y.Y., Milordov D.V., Mironov N.A., Yakubov M.R. (2019). Distribution of Vanadium and Nickel in the Case of Two-Step Solvent Fractionation of Asphaltenes of Heavy Oils. *Petroleum Chemistry*, 59(1), pp. S30–S36. <https://doi.org/10.1134/S0965544119130140>
- Yen T., Chilingarian G. (1994). Asphaltenes and asphalts. 1. Developments in petroleum science. 40A. New York: Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0376-7361\(09\)70248-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7361(09)70248-1)
- Yen T., Chilingarian G. (2000). Asphaltenes and asphalts. 2. Developments in petroleum science. 40 B. New York: Elsevier.
- Yen T.F., Erdman J.G., Saraceno A.J. (1962). Investigation of the Nature of Free Radicals in Petroleum Asphaltenes and Related Substances by Electron Spin Resonance. *Analytical Chemistry*, 34(6), pp. 694–700. <https://doi.org/10.1021/ac60186a034>
- Zavoisky E. (1945). Paramagnetic Relaxation of Liquid Solutions for Perpendicular Fields. *Journal of Physics* (Academy of Sciences of the USSR), 9(3), pp. 211–216.
- Zhang Y., Siskin M., Gray M.R., Walters C.C., Rodgers R.P. (2020). Mechanisms of Asphaltene Aggregation: Puzzles and a New Hypothesis. *Energy & Fuels*, 34(8), pp. 9094–9107. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01564>
- Zhao X., Xu, C., Shi Q. (2015). Porphyrins in Heavy Petroleum: A Review. In: Xu C., Shi Q. (ed.) Structure and Modeling of Complex Petroleum Mixtures. Structure and Bonding, 168. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/430_2015_189

About the Authors

Marat R. Gafurov – Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Leading Researcher, Deputy Director for Research, Institute of Physics, Kazan Federal University

16a Kremlevskaya st., Kazan, 420008, Russian Federation

Andrey A. Ponomarev – Post-graduate student, Tyumen Industrial University

38 Volodarsky st., Tyumen, 625000, Russian Federation

Georgiy V. Mamin – Cand. Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Department of Quantum Electronics and Radiospectroscopy, Institute of Physics, Kazan Federal University

18 Kremlevskaya st., Kazan, 420008, Russian Federation

Alexander A. Rodionov – Electronic engineer, Department of Quantum Electronics and Radiospectroscopy, Institute of Physics, Kazan Federal University

18 Kremlevskaya st., Kazan, 420008, Russian Federation

Fadis F. Murzakhanov – Post-graduate student, Institute of Physics, Kazan Federal University

18 Kremlevskaya st., Kazan, 420008, Russian Federation

Tajik Arash – Postgraduate Student, Institute of Geology and Petroleum Technologies, Kazan Federal University

4 Kremlevskaya st., Kazan, 420008, Russian Federation

Sergey B. Orlinskii – Cand. Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Department of Quantum Electronics and Radiospectroscopy, Institute of Physics, Kazan Federal University

18 Kremlevskaya st., Kazan, 420008, Russian Federation

Manuscript received 9 June 2020;

Accepted 3 November 2020; Published 11 December 2020