

# МЕДЛЕННАЯ КИНЕТИКА ФАЗОВОГО СОСТАВА НЕФТЕЙ

И.Б. Есипов  
РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва,  
e-mail: [igor.esipov@mail.ru](mailto:igor.esipov@mail.ru)

## Введение

Известно, что сложные структуры, например гранулированные среды или вязкоупругие жидкости, проявляют свойство аномально медленного перехода к состоянию равновесия. Если характеризовать внутреннее состояние среды некоторым параметром  $\xi$  (параметр порядка, дефектность и т.п.), то при малых отклонениях  $\xi$  от равновесного значения скорость его изменения будет пропорциональна величине отклонения:

$$\dot{\xi} = -\tau^{-1} \Delta \xi . \quad (1)$$

Здесь  $\tau$  – время релаксации, являющееся еще одним внутренним параметром, описывающим среду. В результате параметр порядка  $\xi$  при начальном отклонении от состояния равновесия на величину  $\Delta \xi$  возвращается к своему равновесному значению  $\xi_{eq}$  по экспоненциальному закону:  $\xi(t) = \xi_{eq} + \Delta \xi \exp(-t / \tau)$ .

На основе этого подхода строится известная теория релаксационного поглощения звука (см., например, [1]). Такой подход хорошо описывает релаксационные процессы в однородных средах и допускает обобщения для сред с несколькими временами релаксации или даже для непрерывного спектра времен релаксации.

Однако в рамках этих обобщений времена релаксации предполагаются постоянными, не зависящими от величины  $\xi$ .

В сложных средах при больших временах наблюдения вместо экспоненциального закона может реализовываться совершенно иная зависимость:  $\xi(t) \approx \log(t)$ . Отмечаются также степенные зависимости  $\xi(t) \sim t^\epsilon$  с показателями степени, малыми по сравнению с единицей. Например, в кинетике фазовых переходов на стадии коалесценции средний размер зародышей растет пропорционально  $t^{1/3}$  [2].

Моделирование гранулированных сред с иерархическими структурами дает примерно такую же зависимость от времени интегральных параметров среды [3]. В работе [4] наблюдалось логарифмическое во времени изменение модуля Юнга в образцах горных пород при естественной релаксации дефектов.

Аналогичная зависимость вязкости от времени наблюдалась в акустических экспериментах с буровым раствором в работах [5, 6]. В [7] исследована медленная эволюция прохождения звука через гранулированную среду. Логарифмическое во времени изменение скорости распространения рэлеевской волны в грунте зафиксировано в [8]. В работе [9] была экспериментально показана медленная эволюция вязкоупругих модулей сырой нефти, когда значения модулей сдвига увеличиваются пропорционально  $\log(t)$ . Там же обсуждается теоретическая модель такого процесса. Модель предполагает введение понятия энергии активации, достаточной для перевода сложной системы в новое состояние. Эта энергия зависит от внутреннего параметра  $\xi$ . Такое понятие позволяет предложить больцмановский статистический подход к нахождению скорости перехода первоначально неравновесной системы в равновесное состояние. Скорость перехода пропорциональна экспоненте, в показателе которой стоит отношение энергии активации  $U$  к средней энергии  $T$ , доступной элементу среды. При статистическом подходе внутренний параметр системы распределен с определенной вероятностью по всем своим значениям. После усреднения можно видеть, что текущее значение внутреннего параметра уменьшается за счет ухода в равновесное значение со скоростью, пропорциональной  $\exp(-U(\xi)/T)$ , и увеличивается за счет прихода из равновесного состояния со скоростью, пропорциональной  $\exp(-U(\xi_{eq})/T)$ . В результате получается дифференциальное уравнение, описывающее эволюцию параметра  $\xi$ :

$$\dot{\xi} = -\frac{1}{\tau} \left[ \exp(-U(\xi)/T) - \exp(-U(\xi_{eq})/T) \right]. \quad (2)$$

Здесь характерное время  $\tau$  – общее для обеих экспонент. Похожий подход был использован и в работе [10], где рассмотрено медленное уплотнение гранулированной среды при ее импульсном возбуждении. Естественно предположить, что энергия активации – функция внутреннего параметра, увеличивающаяся с его ростом. Физически это означает, что, например, для нефти с увеличением размера частиц требуется все большая энергия для дальнейшей эволюции системы. Другими словами, процесс укрупнения частиц становится все более затрудненным. Предположим, что энергия активации – линейная функция внутреннего параметра:  $U(\xi) = K \cdot \xi$ . Тогда можно получить аналитическое решение уравнения (2) [9]. Заметим, что численное интегрирование этого уравнения возможно и для более сложных функций  $U(\xi)$ .

В экспериментальных исследованиях регистрируются такие параметры среды, как вязкость и упругость. Поэтому в качестве внутреннего параметра или энергии активации можно использовать непосредственно коэффициенты вязкости или упругости. Для определенности будем рассматривать изменение вязкости жидкости  $\mu$ .

Предположим, что энергия активации пропорциональна вязкости (чем больше вязкость, тем большая энергия требуется для изменения внутренней структуры среды). Вместо уравнения (2) можно записать уравнение непосредственно для вязкости:

$$\dot{\mu} = -\frac{\mu_0}{\tau_0} \left[ \exp(-K\mu/T) - \exp(-K\mu_{eq}/T) \right], \quad (3)$$

где  $\mu_0, \tau_0$  – характерные вязкость и время, соответствующие началу кинетического процесса,  $\mu_{eq}$  – равновесное значение вязкости. При малых отклонениях вязкости от равновесного значения (3), т.е. при  $\mu \rightarrow \mu_{eq}$ , выражение (3) можно переписать в виде традиционного релаксационного уравнения  $\dot{\mu} = -\frac{\mu_0}{\tau(\mu)} \cdot \frac{K(\mu - \mu_{eq})}{T}$  со временем релаксации, зависящим от  $\mu$ :  $\tau(\mu) = \tau_0 \exp(K\mu/T)$ . Заметим, что в химической кинетике уравнения типа (3) можно получить вполне регулярным образом, исходя из уравнений для сильно неравновесных процессов (см., например, [11]). При определенных условиях решение уравнения (3) дает логарифмическую зависимость вязкости от времени:

$$\frac{K(\mu - \mu_{eq})}{T} \approx \ln(t / \tau_0). \quad (4)$$

Анализ показывает, что стадия логарифмического роста не зависит от конечной вязкости. В частности, если положить равновесную вязкость равной бесконечности, длительность логарифмической стадии также будет бесконечной.

### Постановка эксперимента

В настоящей работе приводятся результаты экспериментального исследования медленной кинетики нелинейных свойств вязкоупругих модулей нефти. Измерены зависимости вязкоупругих модулей сдвига от времени для образцов сырой, дегазированной и обезвоженной тяжелой нефти при различных возрастающих амплитудах колебаний сдвиговых деформаций. Авторами исследована зависимость модулей сдвига от амплитуды ко-

лебаний деформации и определен коэффициент нелинейности. Состав исследуемой нефти (таблица) был определен по технологии SARA (см. [9]).

**Компонентный состав тестируемых образцов**

Образец	Алканы, цикло- алканы, %	Ароматические компоненты, %	Смолы, % (С)	Асфальтены, % (А)	С/А
№ 1	22,50	23,60	44,8	9,98	4,49
№ 2	41,6	26,0	19,50	13,13	1,49

Вязкоупругие модули определялись методом ротационной реометрии в режиме сдвиговых гармонических деформаций на ротационном реометре Anton Paar Physica MCR 501 с использованием системы конус – плоскость. При этом, в отличие от данных, представленных в работе [9], деформация образцов  $\varepsilon$  была как существенно меньше единицы (линейные возмущения среды), так и порядка единицы (нелинейные возмущения).

В упругих средах напряжение сдвига  $\sigma$  пропорционально сдвиговой деформации  $\varepsilon$ . В вязких жидкостях данная величина пропорциональна скорости сдвиговой деформации  $\dot{\varepsilon}$ .

В нашем случае сдвиговая деформация изменялась по гармоническому закону  $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 e^{i\omega t}$ , где  $\varepsilon_0$  – амплитуда гармонических колебаний деформации и  $\omega$  – частота осцилляций. Объединяя вклады упругой и вязкой составляющих, запишем уравнение состояния для вязкоупругой среды при осциллирующих деформациях в виде:

$$\sigma(t) = G' \varepsilon + \mu \dot{\varepsilon} = (G' + i\omega\mu) \varepsilon = (G' + iG'') \varepsilon, \quad (5)$$

где  $G'$  – модуль упругости, характеризующий упругую часть модуля сдвига, а  $G'' = \omega\mu$  – модуль потерь. Он определяет вязкую часть модуля сдвига. Вместе они составляют комплексный модуль упругости при сдвиге  $G = G' + iG''$ . Установка была обеспечена системой термостабилизации, которая позволяла поддерживать температуру с точностью до 0,01 °С.

Измерения проводились на образцах тяжелой нефти: № 1 при температуре +18 °С; № 2 при температурах –10, –7, –3, +4 °С. Температура застывания этой нефти равна приблизительно –30 °С. Для образца нефти № 1 была выбрана температура измерения +18 °С,

так как именно при такой температуре начальное значение модуля потерь данного образца совпадало с начальным значением модуля потерь образца нефти № 2, полученным при температуре  $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$  и частоте  $0,5\text{ Гц}$ . Таким образом, можно сравнить изменения во времени модуля потерь в зависимости от компонентного состава образцов.

### Результаты экспериментальных исследований

Исследовалась зависимость напряжения сдвига от деформации образцов нефти в зазоре между неподвижной плоскостью и конусом, совершающим вращательные осцилляции. Благодаря использованию системы конус – плоскость все элементы среды в процессе измерений испытывали одинаковые деформации (минимальная  $0,086$ ). Предполагается, что осцилляции с такой амплитудой не вызывают заметных изменений в структуре среды во время измерений, в частности не влияют на текущие значения измеряемых параметров  $G'$ ,  $G''$ . При этом отношение длины вязкоупругой волны к ширине зазора на всех частотах существенно превышает единицу, что обеспечивает условие однородности деформации жидкости поперек зазора при всех режимах измерений.

На рис. 1а и 1б представлены результаты измерений кинетики вязкоупругих модулей при осцилляциях малой амплитуды на частоте  $0,5\text{ Гц}$ . На графиках отложены: по оси абсцисс – время в минутах, по оси ординат – упругие модули;  $R^2$  – оценка статистической достоверности логарифмической аппроксимации результатов экспериментального наблюдения. Все зависимости показывают существенный рост модуля сдвига за время наблюдения для образца нефти № 2 как для вещественной, так и для мнимой частей. Представленные в логарифмическом масштабе времени, все графики имеют выраженный линейный рост модулей сдвига. Это означает, что модуль сдвига исследуемой среды зависит от времени по закону  $G(t) \sim \log(t)$ .

Эта зависимость прослеживается вплоть до максимального времени наблюдения, не проявляя тенденции к насыщению. Другими словами, если бы эксперимент был продолжен, логарифмическая зависимость прослеживалась бы и далее. Отметим, что при понижении температуры происходит заметный (в несколько раз) рост значений вещественной и мнимой частей модуля. При этом мнимая (диссипативная) часть модуля по абсолютной величине больше действительной при всех температурах. Это означает, что исследуемая среда проявляет в этих условиях в большей степени свойства жидкости, нежели

твёрдого тела. Из рис. 1 видно, что при одинаковых начальных значениях скорость эволюции вязкоупругих модулей нефти образца № 2 оказывается значительно выше, чем это имеет место у нефти образца № 1.

В работах [12–15] было установлено, что аномалия вязкости (сильная зависимость эффективной вязкости нефти от напряжения сдвига или градиента скорости) наблюдается вследствие присутствия в нефти кристаллов высокомолекулярных парафиновых углеводородов или мицелл асфальтенов. Аномалия вязкости усиливается с увеличением концентрации твёрдой фазы в нефти. Таким образом, рост модуля упругости и модуля потерь в течение времени можно объяснить ассоциацией молекул асфальтенов и выпадением парафинов.

Следует отметить, что наличие внутренней структуры – упорядоченных микрообластей – можно предполагать и в чистых жидкостях. На это, в частности, указывают и результаты работ [16–18], где исследована сдвиговая упругость органических жидкостей.

Остановимся подробнее на влиянии содержания смол и асфальтенов на вязкоупругие свойства нефти. Как известно, смолы увеличивают стабильность асфальтенов в нефти [12]. Они влияют на агрегацию асфальтенов [13, 14]. Предполагается, что смолы образуют пространственный стабилизирующий слой вокруг асфальтеновых ассоциатов, который предотвращает их флокуляцию (слипание). Таким образом, в нефти асфальтеновые ассоциаты имеют оболочку из смол.

Отношение концентрации смол и асфальтенов ( $C/A$ ) у образца нефти № 1 в три раза выше по сравнению с таковым у образца № 2 (таблица). Это косвенно указывает на то, что образец № 1 является более стабильным, чем образец № 2, так как в образце № 1 асфальтены экранированы смолами лучше по сравнению с образцом № 2 и вероятность флокуляции асфальтенов в образце № 1 ниже. Таким образом, когда в нефти наблюдается дефицит смол (нефть образца № 2), асфальтеновые ассоциаты беспрепятственно объединяются. Как результат – в образце нефти № 2 они крупнее и хуже экранированы смолами, чем в образце нефти № 1.

На графиках рис. 1 угол наклона зависимостей вязкоупругих модулей от логарифма времени у образца нефти № 2 гораздо больше, чем у образца нефти № 1. Это объясняется более стабильной структурой образца нефти № 1, в отличие от образца № 2, вязкость которого значительно быстрее увеличивается во времени именно из-за образования асфальтеновых ассоциатов. При повышении температуры логарифмический наклон монотонно

уменьшается. Качественно это соответствует следующей схеме: в начальном состоянии нефть имеет примерно одинаковую и однородную структуру, конечное равновесное состояние зависит от температуры, при которой поддерживается среда в процессе эксперимента. Чем ниже температура, тем более структурировано равновесное состояние нефти и тем дальше от состояния равновесия находится среда в начальный момент времени, что приводит к более быстрому изменению состояния.

На рис. 2 приведены нормированные на соответствующие максимальные значения зависимости от времени для частоты 0,5 Гц при разных температурах. Видно, что для нефти № 2 при всех температурах эти зависимости мало отличаются друг от друга. Аналогичные характеристики нефти № 1 отличаются существенно меньшим наклоном.

На следующем этапе была исследована особенность развития медленной кинетики нефти в зависимости от амплитуды периодических сдвиговых возмущений. Поскольку наиболее выраженные изменения в значениях модулей сдвига происходили в образце № 2, то исследование нелинейности сдвиговых колебаний при медленной кинетике вязкоупругих свойств нефти было выполнено с этим образцом нефти при температуре минус 10 °С. По-прежнему мы изучали медленную кинетику комплексного модуля сдвига в течение длительного времени (80 000 с) с периодическими сеансами измерений модуля сдвига. Каждый из сеансов состоял из нескольких измерений с разными амплитудами деформации в диапазоне от 8,7 до 149%. После каждого измерения выдерживалась пауза, и измерение снова повторялось.

На рис. 3 представлены зависимости модуля упругости от времени при разных амплитудах деформации, изменяющихся в пределах от 8,7 до 149% (кривые сверху вниз). Модуль упругости по-прежнему растет со временем по логарифмическому закону, что определяет медленную кинетику их величин. С ростом амплитуды сдвиговой деформации величина модуля уменьшается, и такая реакция среды усиливается со временем. Другими словами, со временем параметры образца нефти становятся все более зависимыми от амплитуды сдвиговых возмущений.

В силу симметрии при чисто сдвиговых деформациях нелинейная компонента связи напряжение – деформация должна быть антисимметричной относительно нуля функцией. Часто принимается, что нелинейное слагаемое в этой связи описывается кубической параболой:

$$\sigma = G\varepsilon(1 + \alpha\varepsilon^2), \quad (6)$$

где  $\alpha$  – параметр нелинейности. В соответствии с такой моделью при гармонических колебаниях деформации  $\varepsilon \sim A \cos(\omega t)$ , усредненный по периоду колебаний модуль сдвига зависит от амплитуды колебаний  $A$  квадратичным образом:

$$G_e = G(1 + \alpha \langle \varepsilon^2 \rangle) = G(1 + \frac{1}{2} \alpha A^2) \dots \quad (7)$$

Такая зависимость типична для снижения вязкости с ростом скорости сдвига (при отрицательном значении параметра нелинейности  $\alpha$ ). Однако в наших экспериментах при малых деформациях отчетливо проявляется линейная зависимость  $G_e$  от  $A$ :  $G_e = G(1 - \beta A)$  (см. рис. 4 а, б). Такая зависимость заставляет отказаться от кубической нелинейности в уравнении (6). Единственно возможной зависимостью, обеспечивающей, с одной стороны, антисимметричность связи  $\sigma$  и  $\varepsilon$ , а с другой стороны, линейность связи эффективного модуля сдвига с амплитудой сдвиговых колебаний, является зависимость, содержащая модуль деформации:

$$\sigma = \mu \varepsilon (1 - \beta |A|). \quad (8)$$

Коэффициент  $\beta = (1/G) \partial G / \partial A$  (параметр нелинейности модуля сдвига) определяется из наклона экспериментальных кривых на рис. 4 при минимальных амплитудах деформации. Видно, что параметр нелинейности модуля сдвига является положительной величиной – с ростом амплитуды возмущений как упругость, так и потери в среде уменьшаются. Значение коэффициента  $\beta$  при этом мы будем определять при малых деформациях, когда справедливы выражения (6) и (8).

На рис. 5 показаны зависимости действительной и мнимой величин коэффициента  $\beta$  от времени (для вещественной и мнимой частей  $G$ ), причем ось времени взята в логарифмическом масштабе. Коэффициенты построены по разностям значений модулей в двух точках деформаций – 8,7 и 14%. Видно, что коэффициенты нелинейности, так же как и сами величины модулей  $G'$ ,  $G''$ , увеличиваются пропорционально логарифму времени, тем самым характеризуя медленную кинетику состояния исследуемого образца нефти. Коэффициент нелинейности модуля сдвига в несколько раз больше коэффициента нелинейности модуля потерь. Коэффициенты нелинейности на частоте 5 Гц в несколько раз больше коэффициентов нелинейности на частоте 0,5 Гц. Несмотря на то, что абсолютное значение параметра нелинейности возрастает с частотой, скорость его эволюции во времени снижается.



Неаналитическое описание нелинейности модуля упругости можно, вероятно, применять и к другим сложным средам, прежде всего к твердым средам с дефектами. В работах, посвященных нелинейным акустическим эффектам в таких средах, отчетливо наблюдались противоречащие классической нелинейной теории упругости эффекты: генерация в поле сдвиговых волн второй сдвиговой гармоники [19], линейная зависимость скорости распространения продольных волн и поглощения от амплитуды [20, 21]. В работе [19] впервые отмечен эффект медленной кинетики акустических свойств структурно-неоднородного материала. В работе [20], в частности, предложена неаналитическая зависимость коэффициента нелинейности в виде функции, содержащей деформацию  $\varepsilon$  и знак скорости деформации. Заметим, что физический смысл такой зависимости не ясен. Мы также не можем пока дать адекватное описание физических процессов, приводящих к зависимостям типа (7). Неаналитическая зависимость коэффициента нелинейности нефти рассматривалась и в работе [22]. Особенности нелинейности структурно-неоднородных сред применительно к методам нелинейной акустической диагностики рассмотрены в работе [23].

Представленные здесь результаты медленной эволюции реологического состояния вязкоупругой среды экспериментально можно наблюдать преимущественно неконтактными методами, например акустическими, предполагающими малую деформацию (или малые возмущения) исследуемого вещества. В наших опытах деформация среды составляла величину  $0,086 \ll 1$  для измерения вязкоупругого модуля сдвига. Деформация достигала 1,5 при определении нелинейных параметров этой характеристики. Применение методов измерений с меньшей величиной возмущения среды позволит расширить диапазон исследуемых параметров и повысить точность их определения.

### **Заключение**

Авторами обнаружено, что реологические характеристики нефти медленно эволюционируют во времени, вязкоупругие модули изменяются во времени приблизительно по логарифмическому закону. Ранее подобная закономерность наблюдалась в структурированных твердых и сыпучих (гранулированных) средах. Впервые показано, что параметр нелинейности модуля сдвига исследованного образца нефти также растет пропорционально логарифму времени. Другими словами, нелинейные свойства вязкоупругой среды

имеют медленную кинетику своих значений. Изменение модулей упругости тяжелой нефти зависит также от температуры и частоты колебаний.

Для более полного количественного описания результатов экспериментов необходимо развитие модели в направлении учета частотных зависимостей модулей упругости. Необходимо развитие адекватной физической количественной модели структуры сильновязкой нефти с учетом уже полученных экспериментальных зависимостей.

*Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-02-00579\_a).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 736 с.
2. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 528 с.
3. Kertesz J., Török J., Krishnamurthy S., Roux S. Slow dynamics in self-organizing systems // *Physica A*. 2002. V. 314. P. 567–574.
4. TenCate J.A., Smith E., Guyer R.A. Universal slow dynamics in granular solids // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85, № 5. P. 1020–1023.
5. Pyatakov P.A., Mironov M.A. Tuning-fork investigation of shear stresses nonlinearity in thixotropic media // *Proceedings ISNA*. 2002. V. 2. P. 815–819.
6. Миронов М.А., Пятаков П.А. Медленная кинетика сильно неравновесных процессов // Сб. трудов XV сессии РАО. М: ГЕОС, 2004. Т. 1. С. 283–286.
7. Баженова Е.Д., Вильман А.Н., Есинов И.Б. Флуктуации акустического поля в гранулированной среде // *Акуст. журн.* 2005. Т. 51. Приложение. С. 46–52.
8. Авербах В.С., Лебедев А.В., Марышев А.П., Таланов В.И. Наблюдение эффектов медленной динамики в неконсолидированных средах в натуральных условиях // *Акуст. журн.* 2009. Т. 55, № 2. С. 208–215.
9. Миронов М.А., Шеломихина И.А., Зозуля О.М., Есинов И.Б. Медленная кинетика вязкоупругих свойств нефти при низкочастотных сдвиговых колебаниях // *Акуст. журн.* 2012. Т. 58, № 1. С. 132–140.
10. Bouteux T., De Gennes P.G. Compaction of granular mixtures: a free volume model // *Physica. A*. 1997. Vol. 244. P. 59–67.
11. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 544 с.

12. Девликамов В.В., Хабибуллин З.А., Кабиоров М.М. Исследование аномалии вязкости пластовых нефтяных месторождений Башкирии // Изв. вузов. Нефть и газ. 1972. № 8. С. 41–44.
13. Lian H.J., Lin J.-R., Yen T.F. Peptization studies of asphaltene and solubility parameter spectra // Fuel. 1994. V. 73. P. 423–428.
14. Hammami A., Ferworn K.A., Nighswander J.A., Overa S., Stange E. Asphaltenic crude oil characterization: an experimental investigation of the effect of resins on the stability of asphaltenes // Pet. Sci. Technol. 1998. V. 16. P. 227–249.
15. Carnahan N.F., Salager J.-L., Antón R., Dávila A. Properties of resins extracted from Boscan crude oil and their effect on the stability of asphaltenes in Boscan and Hamaca crude oils // Energy & Fuels. 1999. V. 13. P. 309–314.
16. Бадмаев Б.Б., Будаев О.Р., Дембелова Т.С. Распространение сдвиговых волн в полимерных жидкостях // Акуст. журн. 1999. Т. 45, № 5. С. 610–614.
17. Бадмаев Б.Б., Дамдинов Б.Б. Исследование вязкоупругих свойств органических жидкостей акустическим методом // Акуст. журн. 2001. Т. 47, № 4. С. 487–489.
18. Бадмаев Б.Б., Бальжинов С.А., Дамдинов Б.Б., Дембелова Т.С. Низкочастотная сдвиговая упругость жидкостей // Акуст. журн. 2010. Т. 56, № 5. С. 602–605.
19. Гедройц А.А., Зарембо Л.К., Красильников В.А. Сдвиговые волны конечной амплитуды в поли- и монокристаллах металлов // ДАН СССР. 1963. Т. 150, № 3. С. 515–518.
20. Johnson P., Sutin A. Slow dynamics and anomalous nonlinear fast dynamics in diverse solids // J. Acoust. Soc. Am. 2005. V. 117, № 1. P. 124–130.
21. Коробов А.И., Одина Н.И., Мехедов Д.М. Влияние медленной динамики на упругие свойства материалов с остаточными и сдвиговыми деформациями // Акуст. журн. 2013. Т. 59, № 4. С. 438–444.
22. Гришаев В.В., Есипов И.Б., Миронов М.А. Медленная релаксация вязкоупругих модулей нефти // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79, № 10. С. 1456.
23. Руденко О.В. Гигантские нелинейности структурно-неоднородных сред и основы методов нелинейной акустической диагностики // УФН. 2006. Т. 176, № 1. С. 77–95.

ПРИЛОЖЕНИЕ

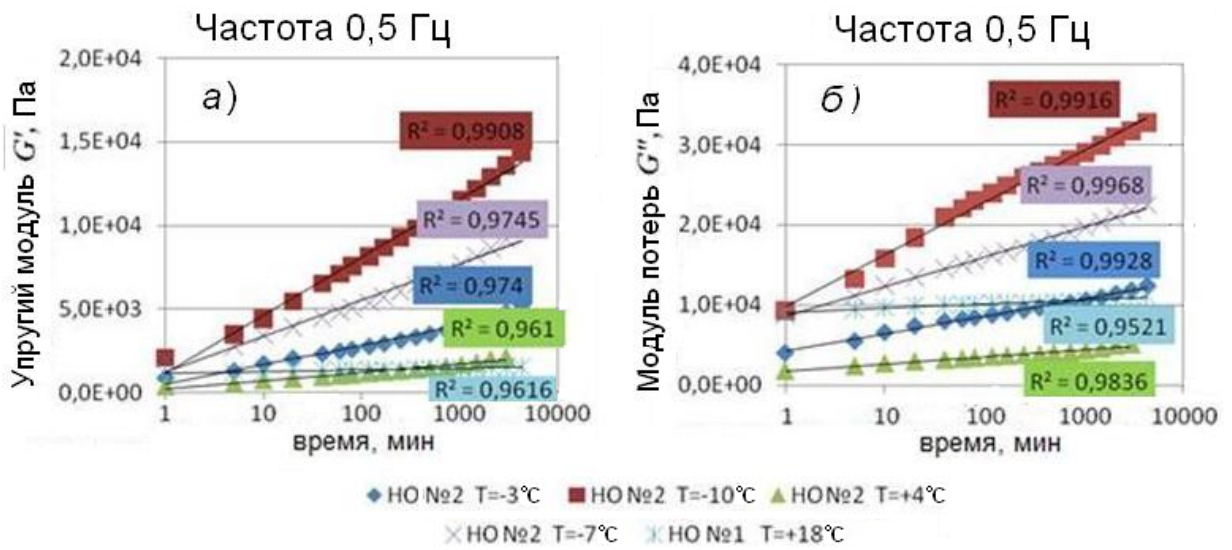


Рис. 1. Кинетика вязкоупругих модулей нефти образцов №№ 1 и 2: ось абсцисс – время в минутах,  $R^2$  – оценка статистической достоверности логарифмической аппроксимации результатов экспериментального наблюдения. (Сокращения: HO – нефть образца)

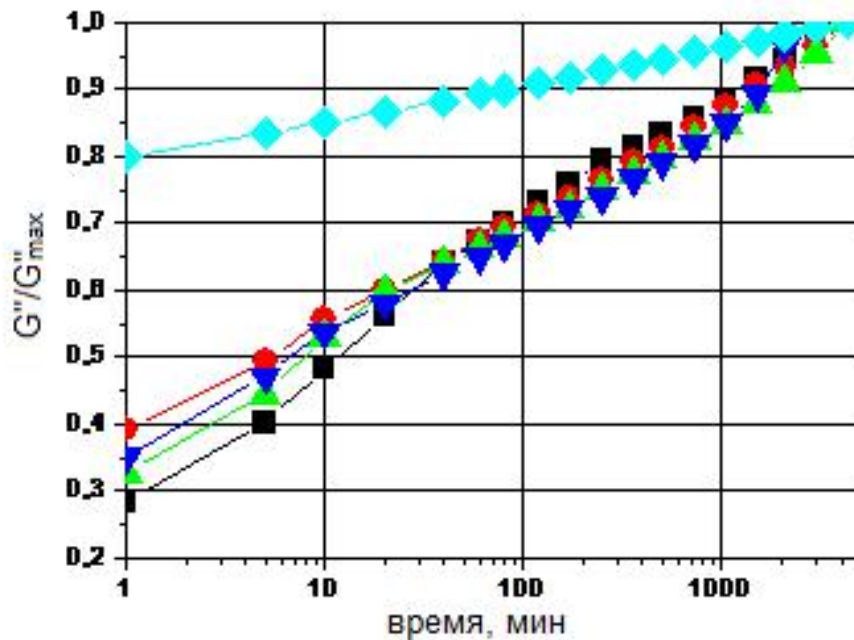


Рис. 2. Сравнение зависимостей нормированных модулей потерь от времени при разных температурах. Частота 0,5 Гц.  
 ■ -10 °C; ● -7 °C; ▲ -30 °C; ▼ +4 °C; ◆ +18 °C (нефть образца № 1)

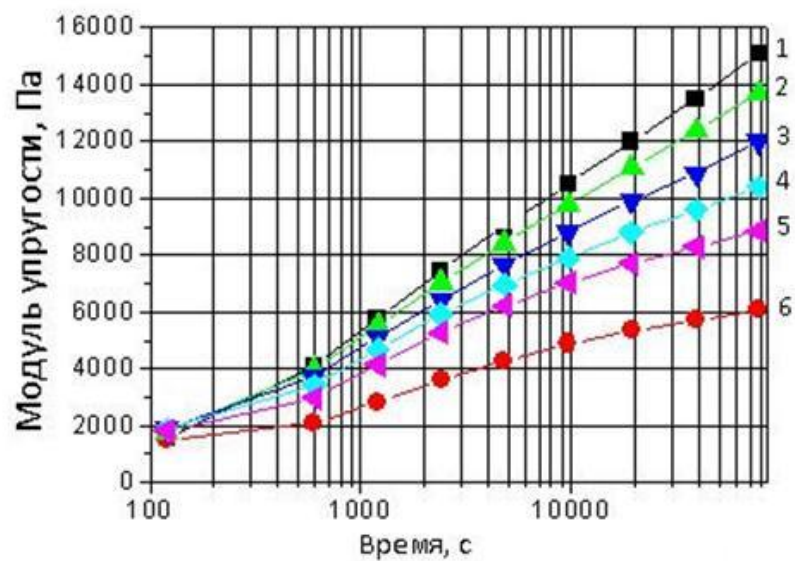


Рис. 3. Зависимость модуля упругости от времени при разных амплитудах деформации. Кривые сверху вниз: 8,7%, 17,1%, 29,4%, 50%, 87%, 149%.  
Частота 0,5 Гц

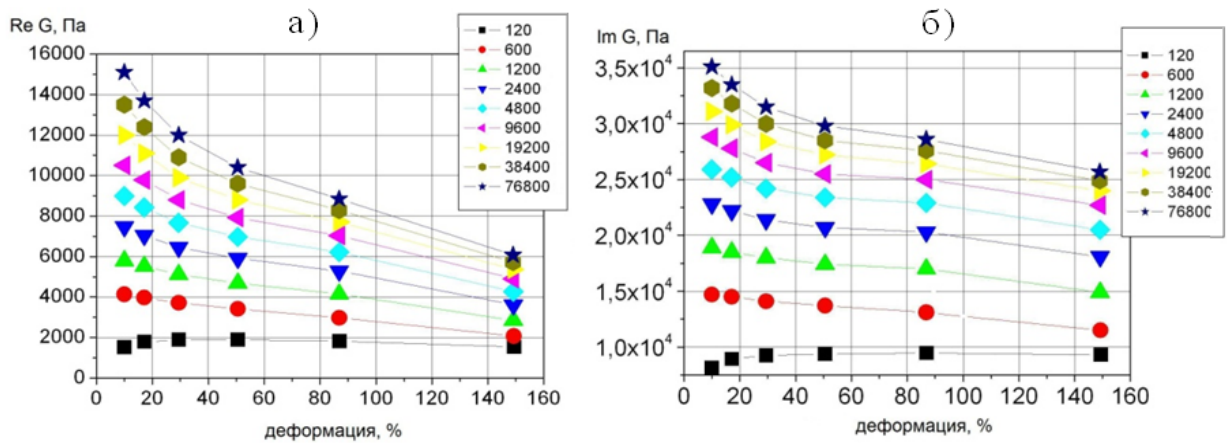


Рис. 4. Зависимость действительной и мнимой частей модуля сдвига от сдвиговой деформации. Значки соответствуют измерениям в разное время от 120 до 76 800 с

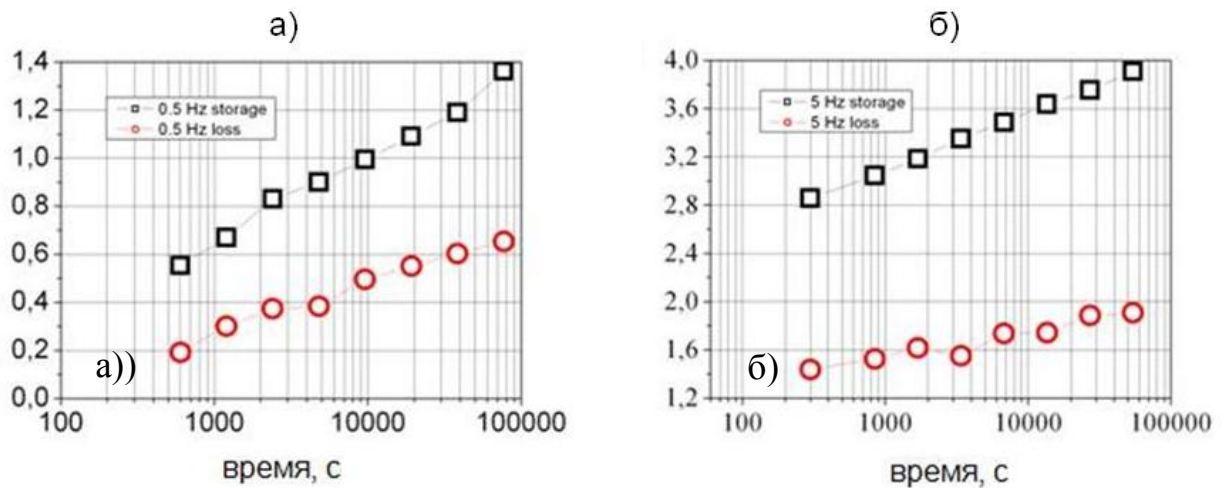


Рис. 5. Эволюция параметра нелинейности во времени:  $\square$  –  $Re\beta$ ,  $\circ$  –  $Im\beta$ ;  
а) частота осцилляций 0,5 Гц, б) частота осцилляций 5 Гц