

На правах рукописи

Переухов Александр Максимович

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ЯМР К ИССЛЕДОВАНИЮ
ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРОВОГО
ПРОСТРАНСТВА ГРАНУЛЯРНЫХ СИЛИКАТОВ И
СВОЙСТВ ПОРОВЫХ ФЛЮИДОВ**

01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Долгопрудный – 2013

Работа выполнена в Московском физико-техническом институте (государственном университете)

Научный руководитель: **Максимычев Александр Витальевич**
доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Иванов Виктор Владимирович**
доктор физико-математических наук, профессор, член-корреспондент РАН, генеральный директор ООО «Метрологический центр РОСНАНО»

Набиев Шавкат Шарифович
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, начальник отдела физико-химического анализа ЦФХТ НИЦ «Курчатовский институт»

Ведущая организация: Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Защита состоится «24» декабря 2013 года в 11-00 час. на заседании диссертационного совета Д 520.009.05 на базе НИЦ «Курчатовский институт» по адресу: 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЦ «Курчатовский институт».

Автореферат разослан « » ноября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук

Серик В.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследований

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) – это неразрушающий метод анализа, который позволяет исследовать пористые среды (например, нефтяные коллекторы) в их естественном состоянии посредством изучения поведения флюида, заполняющего поры. С другой стороны, методы ЯМР позволяют изучать флюиды, заполняющие поры, без необходимости извлечения их из порового пространства. За последние 20 лет методы изучения пористых сред с помощью ЯМР получили большое развитие. ЯМР анализаторы, помещаемые внутрь нефтяной скважины, активно используются в нефтеразведке.

Среди различных методик аттестации пористых сред с помощью ЯМР можно выделить релаксационные измерения, изучение ограниченной диффузии жидкости внутри порового пространства методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля, метод DDIF (Decay due to Diffusion in Internal Fields), ЯМР крипорометрию и твердотельный ЯМР. Первые три методики используются, в основном, для определения распределения пор по размерам в диапазоне от сотен нанометров до сотен микрометров. Метод ЯМР крипорометрии используется для изучения пористых сред с порами от нанометров до сотен нанометров. Методики твердотельного ЯМР позволяют анализировать химический состав флюида в поре.

Метод аттестации пористых сред, основанный на измерениях времён продольной (T_1) и поперечной (T_2) ЯМР релаксации ядер ^1H флюида, заполняющего поровое пространство, является одним из самых распространённых методов ЯМР, применяемых для изучения пористых сред. В релаксационном методе распределение пор по размерам получают из спектра времён релаксации (T_1 или T_2), полагая, что скорость релаксации пропорциональна отношению площади поверхности поры к её объёму (S/V):

(1)

Коэффициенты пропорциональности ρ_1 и ρ_2 в соотношении (1) обычно рассматриваются как феноменологические параметры для данной пары твёрдая стенка/флюид. Большинство работ по релаксационным методам проводились или на реальных ядрах (диапазон размеров пор в которых примерно 100 нм – 1 мм), или на модельных объектах – пористых стёклах с порами значительно

меньшего размера пор (1 – 10 нм). При этом имеются существенные расхождения в данных, полученных для пористых стёкол и натуральных песчаников. Таким образом, для понимания механизмов релаксации ядер ^1H флюидов в натуральных пористых средах необходимы исследования на модельных системах с характерным размером пор 0,1 мкм – 1 мкм.

Значительный интерес представляет возможность различения водного и углеводородного порового флюидов по соотношению времён T_1/T_2 . Однако, литературные данные по данному поводу весьма противоречивы.

Таким образом, интерпретация релаксационных данных в случае пористых сред сопряжена со сложностями, обусловленными зависимостью скоростей релаксации не только от размеров пор, но и от состава флюида, температуры, смачиваемости флюидом поверхности, наличия парамагнитных примесей, напряжённости постоянного магнитного поля и др. Для выявления основных закономерностей релаксационных процессов в пористых средах необходимо построение физической модели, описывающей зависимости скоростей продольной и поперечной релаксации ядер ^1H воды и углеводов от указанных параметров. Для модельных исследований силикатных пород целесообразно использовать стеклянные шарики, поскольку диоксид кремния является основным компонентом, как стекла, так и натуральных песчаников, а характерный размер коллекторных пор (0,1 мкм – 100 мкм) легко получить, варьируя размер шариков.

Цель и задачи диссертационной работы

Основной целью работы является выявление основных закономерностей ЯМР релаксации протонов флюидов, заполняющих силикатные пористые среды, путём экспериментального исследования скоростей продольной и поперечной релаксации ядер ^1H флюида в среде стеклянных шариков и построение простой модели, обобщающей полученные данные и пригодной для интерпретации релаксационных данных в случае естественных силикатных пород.

Для достижения поставленной цели ставились следующие задачи:

- Разработка и анализ применимости метода обратного преобразования Лапласа для обработки сложных релаксационных зависимостей.
- Определение для ядер ^1H зависимости времён продольной и поперечной релаксации ядерной намагниченности от

характерного размера пор для широкого набора флюидов в модельной среде стеклянных шариков. Применение релаксационных данных, полученных для модельной среды, к анализу порового пространства реальных пород. Верификация релаксационных данных о геометрии порового пространства независимым адсорбционным методом.

- Непосредственное исследование парамагнитных свойств поверхности силикатов методом ЭПР и химическими методами.
- Изучение влияния смачиваемости поверхности флюидом на скорости продольной и поперечной протонной релаксации флюида.
- Разработка модели поверхностной релаксации ядерной намагниченности, позволяющей анализировать зависимость скорости релаксации от состава порового флюида, размера пор, резонансной частоты.

Научная новизна

- Получены калибровочные значения коэффициентов релаксации ρ_1 и ρ_2 для воды и ряда углеводородов (гексан, гептан, нонан, декан, бензол) в модельной среде на основе диоксида кремния, позволяющие определять распределение пор по размерам в естественных силикатных породах. Впервые релаксационные данные о геометрии порового пространства верифицированы адсорбционным методом.
- Впервые показано, что поверхностная протонная релаксация флюидов в пористых силикатах не требует присутствия посторонних парамагнитных примесей, поскольку на поверхности силикатов присутствуют парамагнитные группы, содержащие ненасыщенные связи типа (O_3Si- , O_3Si-O- , $O_3Si-O-O-$)
- В рамках предложенной модели показано, что отношение времён продольной и поперечной поверхностной релаксации T_{1S}/T_{2S} флюида в поре определяется частотой Ларморовой прецессии ядер 1H флюида и временем адсорбции молекул флюида на поверхности силикатов.
- Впервые обоснован алгоритм определения водного и углеводородного компонентов порового флюида на основании сопоставления времен релаксации T_1 и T_2 .

Основные положения, выносимые на защиту

- Оценки для разрешающей способности алгоритма обратного преобразования Лапласа в зависимости от длины временного ряда, весовых соотношений кинетических констант и отношения сигнал/шум в исходных данных.
- Значения коэффициентов релаксации ρ_1 и ρ_2 ядер ^1H воды и ряда углеводородов (гексан, гептан, нонан, декан и бензол), применимые для анализа распределения пор по размерам в натуральных силикатных породах.
- Обоснование с помощью физических и химических методов исследования наличия на поверхности силикатов собственных парамагнитных центров в структуре SiO_2 , обуславливающих парамагнитный механизм релаксации ядер ^1H флюида на поверхности пор.
- Модель парамагнитной релаксации протонной намагниченности флюида на поверхности силикатов, описывающая зависимость отношения времён T_{1S}/T_{2S} от времени адсорбции молекул флюида на поверхности пор и частоты Ларморовой прецессии ядер ^1H .

Практическая значимость

Метод обратного преобразования Лапласа применим для обработки широкого класса сложных релаксационных и кинетических зависимостей, удовлетворяющих выявленным в работе ограничениям.

Полученные в работе значения коэффициентов продольной и поперечной релаксации ρ_1 и ρ_2 для воды и ряда углеводородов (гексан, гептан, нонан, декан и бензол) могут быть использованы для определения распределения пор по размерам в естественных силикатных породах.

Зависимость отношения времён продольной и поперечной релаксации от времени адсорбции флюида на поверхности пор позволяет использовать отношение времён T_{1S}/T_{2S} для выделения водной и углеводородной фаз флюида заполняющего силикатную пористую среду.

Зависимость отношения времён продольной и поперечной релаксации от частоты Ларморовой прецессии ядер ^1H может быть использована для выбора оптимального значения напряжённости

постоянного магнитного поля для анализа состава флюида, заполняющего силикатную пористую среду.

Полученная в работе модель позволяет полуколичественно моделировать влияние на скорость релаксации состава флюида, размера пор, температуры и напряженности постоянного магнитного поля.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены на научной конференции МФТИ (Долгопрудный, 2007, 2008, 2009, 2011, 2012, 2013); Зимней международной школе-конференции «Магнитный резонанс и его приложения» (Санкт-Петербург, 2009); Международной школе-конференции «Magnetic Resonance And Magnetic Phenomena In Chemical And Biological Physics.» (Новосибирск, 2012); международной конференции «Петрофизическое моделирование осадочных пород» (Петергоф, 2012).

Публикации

По материалам диссертации опубликованы монография, 3 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ, и 11 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объём диссертации

Работа состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы. Работа содержит 145 страниц, 56 рисунков и 8 таблиц. Список литературы включает 114 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы работы и выбор объектов и методов исследования, сформулированы цели и задачи работы.

В **Первой главе («Методы анализа пористых сред с помощью ЯМР»)** представлен литературный обзор методов изучения пористых сред с помощью ЯМР. Приведены основы методов ЯМР каротажа, обсуждаются экспериментальные и теоретические результаты работ, посвящённых изучению релаксации протонной намагниченности флюидов в модельных и природных пористых средах.

Во Второй главе («Материалы и методы») приводится описание объектов исследования, методов подготовки образцов, а также экспериментальных методов анализа, используемых в работе.

В качестве объектов исследования использованы модельные пористые среды из стеклянных шариков, кварцевый песок (рис. 1), а также заполненный нефтью керн горной породы.

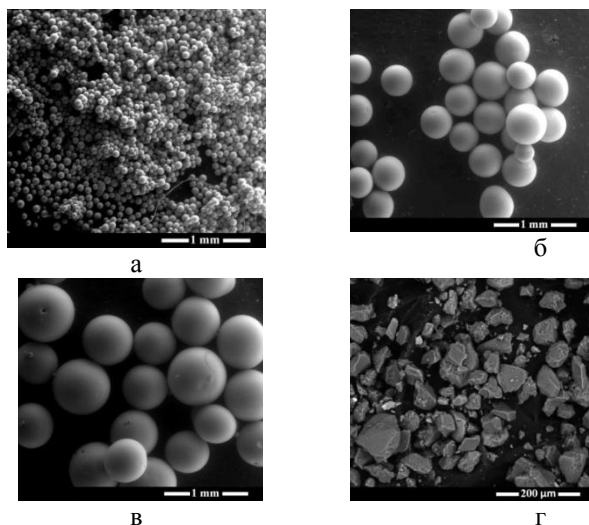


Рис. 1. Микрофотографии стеклянных шариков трёх размерных групп: 57 ± 18 мкм (а), 389 ± 39 мкм (б) и 436 ± 44 мкм (в) и песка (г).

В качестве порового флюида использовались химически чистые вода, бензол (C_6H_6) и ряд предельных нормальных углеводородов (УВ): гексан (C_6H_{14}), гептан (C_7H_{16}), нонан (C_9H_{20}) и декан ($C_{10}H_{22}$). Химическая чистота веществ, используемых в качестве порового флюида, подтверждалась методом ^{13}C ЯМР (рис. 2).

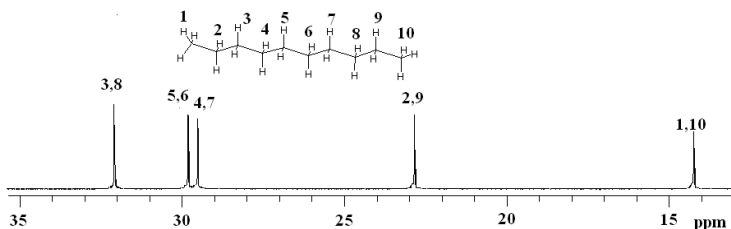


Рис. 2 Пример спектра ¹³C ЯМР декана, используемого в качестве порового флюида.

Для релаксационных измерений использовали прибор Bruker the Minispec. Определение времен T_1 и T_2 проводили с применением импульсных последовательностей Saturation Recovery и CPMG, соответственно. В экспериментах использованы два магнита, обеспечивающие рабочие частоты по протонам 10 МГц и 20 МГц для образцов диаметром 40 мм и 10 мм, соответственно. Спектры времён релаксации получали, применяя обратное преобразование Лапласа к кинетическим релаксационным зависимостям. Спектры ЯМР высокого разрешения на ядрах ¹H, ¹³C, ²⁷Al и ²⁹Si регистрировали на ЯМР-спектрометре Varian Unity Inova 500M WB с рабочей частотой 500 МГц для ядер ¹H.

Изображения исследуемых гранулярных сред получали с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 200 (FEI). Элементный состав поверхности порообразующего материала определялся методом электронно-зондового микроанализа на установке Quanta 200 (FEI). Характеристическое излучение атомов на поверхности образцов возбуждалось электронным пучком с энергией 0,2–3 кэВ. Площадь анализируемой поверхности составляла ~1 мкм².

Регистрацию спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проводили на ЭПР-спектрометре BRUKER ESP300. Измерения велись на частоте $\nu = 9,41$ ГГц при комнатной температуре.

Для определения удельной поверхности образцов пористых сред использовали адсорбционный анализатор удельной поверхности Sorbi-MS.

Углы смачивания флюидами поверхности стекла измеряли с помощью специального оптического стола CAM 101 (KSV Instruments).

В Третьей главе («Алгоритм обратного преобразования Лапласа для обработки сложных релаксационных зависимостей») обсуждается алгоритм, реализованный для получения спектров времён релаксации из многокомпонентных релаксационных кривых.

При исследовании динамики различных физико-химических процессов часто возникает задача выделения из сложной временной зависимости экспоненциальных релаксационных компонент вида:

$$M(t) = M_0 e^{-t/T} \quad (2)$$

где t - время, M - регистрируемая экспериментально величина, а T - время релаксации системы. При параллельном протекании нескольких релаксационных процессов (в гетерогенных системах или в гомогенных средах при наличии нескольких каналов релаксации), кинетическая кривая представляет собой сумму нескольких экспоненциальных кинетических компонент. В частности, измерения времен релаксации в ЯМР часто приводят к многоэкспоненциальным зависимостям $M(t)$. Кроме того, экспериментальная зависимость $M(t)$ всегда содержит шумовую составляющую $E(t)$. В случае аддитивного шума временная зависимость $M(t)$ будет иметь вид:

$$M(t) = \sum_{i=1}^N g_i e^{-t/T_i} + E(t) \quad (3)$$

(где g_i - относительный вклад i -той компоненты.)

Стандартной процедурой выделения экспоненциальных компонент из сложной релаксационной зависимости (3) является представление экспериментальных данных в полулогарифмических координатах $\ln M(t) - t$ и последовательное выделение наиболее медленных компонент. Последовательное повторение этой процедуры позволяет выделить две-три экспоненциальные компоненты, если времена релаксации слагаемых в (3) различаются не менее, чем на порядок величины.

Альтернативным подходом к анализу кинетических зависимостей вида (3) является использование обратного преобразования Лапласа (L^{-1}). Применение L^{-1} к экспоненциальной функции (2) преобразует ее в дельта-функцию $\delta(\tau - T)$, в силу линейности преобразования Лапласа применение L^{-1} к зависимости вида (3) дает спектр времен релаксации T_i исследуемой системы:

$$L^{-1}\left(\sum_{i=1}^n g_i e^{-\tau/T_i}\right) = \sum_{i=1}^n g_i \delta(\tau - T_i) \quad (4)$$

Достоинством данного подхода является то, что выполнение операции L^{-1} не требует априорного задания числа компонент n .

Для численного анализа данных соотношение (3) удобно переписать в матричном виде:

$$M = KF + E \quad (5)$$

где $M(t_k)$ – вектор значений кинетической кривой $M(t)$ размерности n (n – количество дискретных значений t_k), K – ядро преобразования, представляющее собой квадратную матрицу, элементы которой выражаются соотношением: $K_{ij} = \exp(-t_k/\tau_j)$, $k=1, \dots, n$, $j=1, \dots, n$, $F(\tau_j)$ – вектор значений искомого спектра времён релаксации $F(t)$ для n точек τ_j .

Уравнение (4) формально можно переписать в виде $F=K^{-1}(M-E)$. Однако, матрица K – вырождена и для неё не существует обратной матрицы. С применением сингулярного разложения матрицы K , в работе реализован алгоритм обратного преобразования Лапласа, пригодный для получения спектра времён релаксации из экспериментального ряда дискретных значений $M(t_k)$. Проведен анализ разрешающей способности предложенного алгоритма на модельных системах в зависимости от длины временного ряда, от соотношения времен T_i в спектре релаксации и от уровня шума в анализируемых данных.

На рис. 3 представлена кинетическая зависимость и спектр времён релаксации, полученный в результате применения обратного преобразования Лапласа к модельной кривой. Рис. 3 показывает, что в отсутствие шума преобразование L^{-1} надежно разрешает времена релаксации, отличающиеся на порядок, и точно воспроизводит весовые коэффициенты g_i .

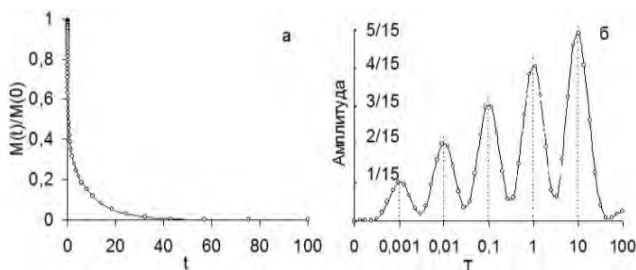


Рис. 3. а) Модельная кинетическая кривая, задаваемая соотношением

$$M(t) = M_0(1/15 \cdot e^{-t/0.001} + 2/15 \cdot e^{-t/0.01} + 3/15 \cdot e^{-t/0.1} + 4/15 \cdot e^{-t/1} + 5/15 \cdot e^{-t/10}),$$

(б) спектр времён релаксации, полученный путем применения обратного преобразования Лапласа к данной зависимости.

Влияние длины временного ряда n на вид спектра $F(\tau)$ исследовано на примере модельной зависимости:

$$M(t) = M_0 \cdot (0.5e^{-t/0.1} + 0.5e^{-t/1.0}) \quad (6)$$

Показано, что спектры с удовлетворительным разрешением могут быть получены даже в случае коротких ($n \approx 10$) временных рядов. В качестве оптимальной длины временного ряда выбрана величина $n \approx 50$. Оценки разрешающей способности алгоритма L^{-1} показали, что минимальное отношение разрешимых времен релаксации в отсутствие шума $T_i/T_k \approx 2$.

Влияние шума на разрешающую способность алгоритма L^{-1} исследовано на модельных кинетических кривых вида (6) с добавлением «белого» шума различной мощности. Обнаружено, что при отношении сигнал/шум (SNR) равном 100 и более функция $M(t)$ воспроизводится точно. При низких значениях $SNR \sim 10$ смещение максимумов и искажение соотношения весовых коэффициентов g_i в спектре достигает 20%.

Преимущества алгоритма L^{-1} по сравнению с методом вычитания «медленных» кинетических компонент экспериментально показаны на примере анализа температурной зависимости времён релаксации ядер ${}^7\text{Li}$ в гетерогенной мембранной системе.

Четвёртая глава («Релаксация намагниченности ядер ${}^1\text{H}$ воды и углеводов в среде гранулярных силикатов») посвящена изучению влияния размеров гранул поробразующей среды на скорости продольной и поперечной релаксации ядер ${}^1\text{H}$ в поровых жидкостях. Для модельных сред из стеклянных шариков

различного размера определены коэффициенты релаксации ρ_1 и ρ_2 для протонов воды и ряда УВ (гексан, гептан, нонан, декан и бензол). Показана применимость полученных значений ρ_1 и ρ_2 для определения распределения пор по размерам в среде природных силикатов на примере песка и нефтесодержащего керна.

Помещение жидкости в пористую среду приводит к укорочению времен T_1 и T_2 по сравнению с соответствующими временами в свободной жидкости (рис. 4).

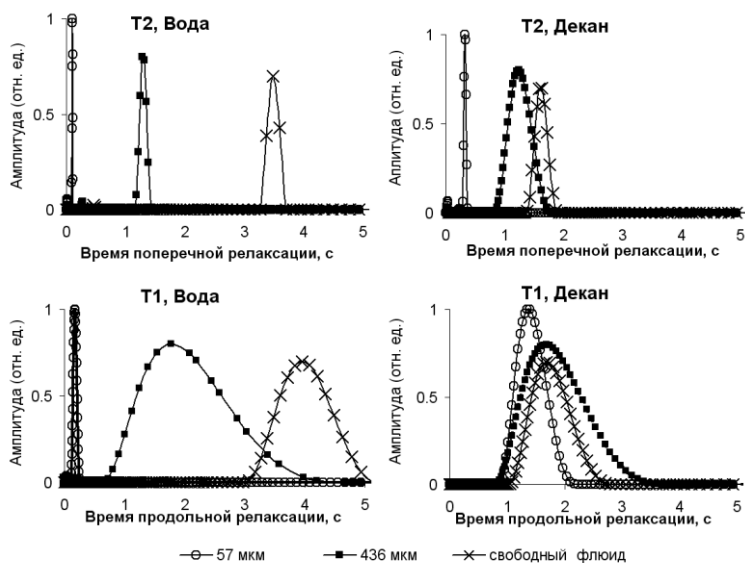


Рис. 4. Спектры времён поперечной и продольной релаксации свободных воды и декана, а также свободных флюидов в среде стеклянных шариков.

Для интерпретации релаксационных данных обычно используется феноменологический подход, согласно которому, в поровом флюиде выделяется приповерхностный слой толщиной b , скорость релаксации $1/T$ в котором существенно превышает скорость релаксации в объёмной фазе жидкости. При быстром диффузионном обмене между поверхностной и объёмной фазами ($\tau_D \ll T$, τ_D - характерное время диффузионного обмена) наблюдаемая скорость релаксации представляет собой взвешенную

сумму скоростей поверхностной ($1/T_S$) и объемной ($1/T_V$) релаксации:

где S - площадь поверхности поры, V - объём поры, ($T_S \ll T_V$).

Введение коэффициента релаксации $\rho = b \left(\frac{1}{T_S} - \frac{1}{T_V} \right)$ позволяет переписать выражение (7) в виде:

(8)

Установлено, что ускорение релаксации флюида в пористой среде из стеклянных шариков не сопряжено с изменением характера кинетики: спад намагниченности происходит по экспоненциальному закону (аналогично релаксации в свободной жидкости) и спектры времен T_1 и T_2 являются однокомпонентными (рис. 4). Однокомпонентный спектр времен релаксации жидкости в однородной по размеру гранул пористой среде подтверждает наличие быстрого диффузионного обмена протонов между поверхностным слоем и объемной компонентой порового флюида.

Используя понятие калибра поры $d=V/S$, для изменения скорости релаксации $R = 1/T$ флюида внутри порового пространства относительно скорости релаксации свободного флюида на основании выражения (8) получаем:

$$\Delta R = \frac{1}{T} - \frac{1}{T_V} = \frac{\rho}{d} \quad (9)$$

Поры, образуемые плотноупакованными шарами диаметром H , характеризуются калибром

$$d = \left(\frac{V}{S} \right)_{\text{pore}} = \frac{\sqrt{2} - \frac{\pi}{3}}{\pi} H \approx 0.12H \quad (10)$$

Варьируя размер шариков, образующих пористую среду, с использованием соотношения (9) получена зависимость $\Delta R(1/d)$ для различных флюидов. Результаты этих экспериментов, приведенные на рис. 5, показывают линейную зависимость между изменением скорости релаксации ΔR и величиной $1/d$, что доказывает справедливость выражения (8) для всех исследованных жидкостей. Линейный характер зависимости $\Delta R(1/d)$ позволил определить коэффициенты релаксации ρ_1 и ρ_2 , значения которых приведены в таблице 1.

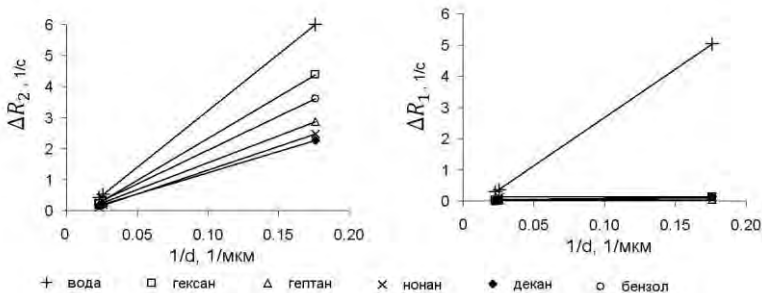


Рис. 5. Зависимости от величины $1/d$ скоростей поперечной и продольной релаксации воды и углеводородов в пористой среде из стеклянных шариков.

Обнаружено, что значения ρ_2 для всех исследованных жидкостей имеют один и тот же порядок величины ($\rho_2 \sim 10^{-3}$ см/с), в то время как значения ρ_1 примерно на два порядка меньше величины ρ_2 для всех углеводородов ($\rho_1 \sim 10^{-5}$ см/с), и только для воды $\rho_1 \sim \rho_2$.

Таблица 1. Значения релаксационных коэффициентов ρ_1 и ρ_2 для различных флюидов в пористой среде, образованной стеклянными шариками.

Поровый флюид	ρ_2 , (см/с)	ρ_1 , (см/с)
H ₂ O	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$3.1 \cdot 10^{-3}$
C ₆ H ₆	$2.2 \cdot 10^{-3}$	$6.5 \cdot 10^{-5}$
C ₆ H ₁₄	$2.7 \cdot 10^{-3}$	$7.2 \cdot 10^{-5}$
C ₇ H ₁₆	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$
C ₉ H ₂₀	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$
C ₁₀ H ₂₂	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$6.0 \cdot 10^{-5}$

Полученные для модельной среды значения ρ_2 использованы для анализа релаксационных данных в случае флюида, заполняющего реальную породу. Кинетика спада поперечной намагниченности флюида, пропитывающего песок, в отличие от флюида в модельной среде, является многокомпонентной (рис. ба).

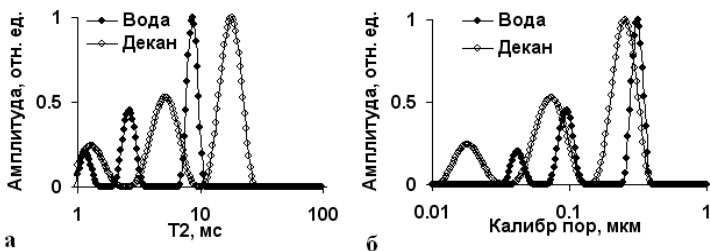


Рис. 6. Спектр времен протонной релаксации T_2 для воды и декана в кварцевом песке (а) и распределение пор по размеру, полученное на основании спектров времён релаксации (б).

В спектрах водного и УВ флюида обнаруживаются три компонента, которые интерпретируются как свидетельство наличия трех характерных калибров пор. Использование соотношения (9) применительно к релаксационным спектрам дает оценку распределения пор по размерам для кварцевого песка (таблица 2).

Таблица 2. Характерный калибр пор d и объемная доля соответствующих пор p в кварцевом песке, полученные на основании спектров времен поперечной релаксации протонов T_2 .

Флюид	Вода			Декан		
	T_2 (мс)	d (мкм)	p	T_2 (мс)	d (мкм)	p
	8,7	2,7	1,2	17,6	5,2	1,3
	0,31	0,10	0,04	0,25	0,07	0,02
	0,596	0,331	0,073	0,521	0,342	0,137

Функция распределения пор по размерам в кварцевом песке (рис. 6б) с учётом плотности цельного материала и насыпной плотности позволяет оценить удельную поверхность S_m этой пористой среды значением: $S_m = 2,11 \pm 1,82 \text{ м}^2/\text{г}$. Непосредственное измерение удельной поверхности песка по адсорбции азота с помощью установки Сорби MS дает величину $S_m = 1,97 \pm 0,05 \text{ м}^2/\text{г}$, которая в пределах погрешности 7% совпадает с S_m , рассчитанной на основании релаксационных данных для воды.

Таким образом, измерение релаксации протонной намагниченности флюида, заполняющего пористую среду, является эффективным методом исследования структурных размеров порового пространства. Среда из стеклянных шариков, заполненных флюидом, адекватно моделирует релаксационные

процессы в реальных неконсолидированных силикатных породах. Коэффициенты релаксации, полученные на модельных средах, пригодны для определения распределение пор по размерам в реальном кварцевом песке. Удельная поверхность песка, рассчитанная на основании релаксационных данных для воды, совпадает с измеренной адсорбционным методом.

В Пятой главе («Механизм поверхностной релаксации протонной намагниченности воды и углеводородов в среде силикатов») приедены результаты исследования механизмов продольной и поперечной релаксации ядер ^1H флюидов на поверхности силикатов.

Основным каналом поверхностной релаксации в природных пористых средах считается релаксация, обусловленная примесными парамагнитными центрами (ПЦ). Спектры ЭПР, полученные для стеклянных шариков различного размера, приведены на рис. 7. В спектрах наблюдаются линии при 1585 Гс ($g = 4,24$) и при 3363-3366 Гс ($g = 1,998 \div 1,999$). Уменьшение размера шариков изменяет соотношение интенсивностей сигналов в пользу линии $g \approx 2$.

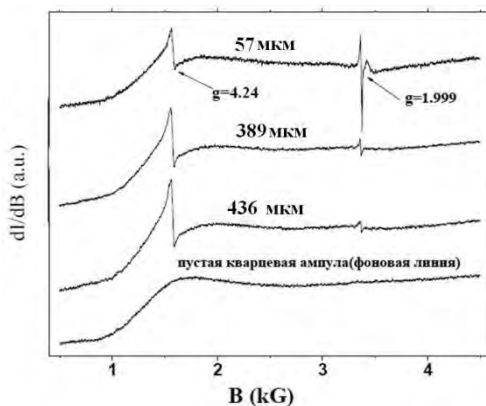


Рис. 7. Спектры ЭПР (производная сигнала поглощения) стеклянных шариков различного диаметра и фоновый сигнал (внизу)

Линия с $g = 30/7 = 4,28$ соответствует примесным ионам Fe^{3+} , находящимся в кристаллическом поле с искаженной тетраэдрической симметрией. Сигналы, характеризуемые $g \approx 2$, связывают с ненасыщенностью химических связей в силикатных

группировках типа $\equiv\text{Si}\cdot$, $\equiv\text{SiO}\cdot$, $\equiv\text{SiOO}$. Наиболее вероятным местом локализации подобных структур со свободными связями является поверхность стекла. Две линии в спектре ЭПР стеклянных шариков отвечают двум типам ПЦ: ионы Fe^{3+} , расположенные в объеме, и поверхностные группировки диоксида кремния с ненасыщенными связями. Наблюдаемая зависимость соотношения компонент ЭПР-спектра от диаметра шариков согласуется с данным предположением, поскольку при этом массовая доля оксида железа, равномерно распределенного по объёму, не зависит от диаметра шариков H , тогда как удельная поверхность $S_m \sim 1/H$ и при постоянной массе образца количество поверхностных кремний-оксидных ПЦ увеличивается с уменьшением диаметра.

Двойное интегрирование линий в спектре ЭПР позволяет определить интенсивность сигналов и оценить долю α каждого из двух видов ПЦ в расчете на моль SiO_2 . Для ионов железа с учетом поправок, определяющих вклад в наблюдаемый сигнал с изотропным g -фактором, получаем $\alpha_{\text{Fe}} \approx 10^{-4}$, что согласуется с паспортными данными стекла ($0,2\% \text{Fe}_2\text{O}_3$). Оценка доли кремний-оксидных ПЦ дает $\alpha_{\text{Si}} \sim 10^{-7}-10^{-6}$, что составляет 1-10% от доли поверхностных молекул SiO_2 в шариках диаметром 100 мкм. Таким образом, полученные оценки указывают на то, что один кремний-оксидный ПЦ приходится на 10-100 поверхностных молекул SiO_2 .

Дополнительным подтверждением наличия ПЦ на поверхности диоксида кремния являются результаты исследования каталитического окисления 2,5-дитретбутилгидрохинона (ТБГХ) (рис. 8) поверхностью стеклянных шариков. Гидрохиноны вступают в реакцию окисления в присутствии свободных радикалов. Данные ^1H ЯМР спектроскопии высокого разрешения показывают, что в спиртовом растворе ТБГХ, помещённом в среду стеклянных шариков, образуется значительное количество молекул 2,5-дитретбутилбензохинона (ТББХ) (рис 8), который является продуктом радикального окисления ТБГХ. За 24 часа в среде стеклянных шариков около половины молекул ТБГХ превращаются в молекулы ТББХ, что свидетельствует о каталитической роли поверхности шариков, поскольку количество молекул ТББХ, образовавшихся в ходе данной реакции, более чем в 100 раз превышает число поверхностных ПЦ.

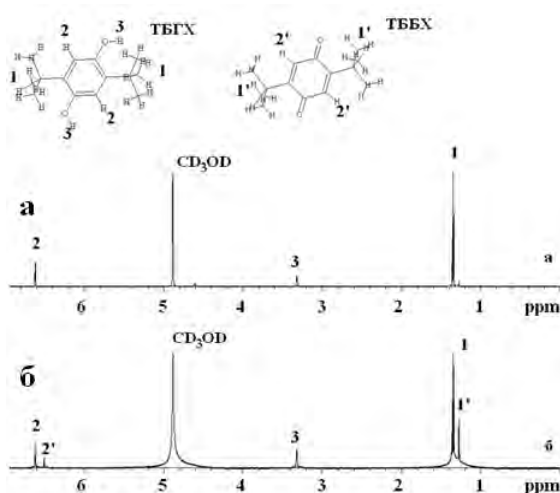


Рис 8 Спектры ^1H ЯМР исходного раствора ТБГХ (а) и раствора ТБГХ, с примесью ТББХ взятого из среды стеклянных шариков (б).

Существенная зависимость времен релаксации T_1 и T_2 от характерного размера порового пространства d указывает на то, что протоны флюида теряют коллективную поляризацию на поверхности. С помощью ЭПР установлен механизм деполяризации в силикатах, обусловленный наличием на поверхности оксида кремния ПЦ, поверхностная доля которых в стеклянных шариках составляет $f \sim 0,01 \div 0,1$.

Основные экспериментальные результаты рассмотрены в рамках простой модели, согласно которой молекулы флюида в процессе самодиффузии, характеризуемой коэффициентом D , за характерное диффузионное время $\tau_D \sim d^2/D$ попадают в пристеночный слой поры толщиной b и адсорбируются на стенке на время τ_A . В течение этого времени на протоны адсорбированных молекул действует создаваемое ПЦ магнитное поле B_1 , индукцию которого оценим как $B_1 \sim \mu_e/b^3$ (μ_e – магнитный момент электрона, оценочно принимаемый равным магнетону Бора). Влияние поля B_1 приводит к тому, что спины протонов в адсорбированных молекулах приобретают дополнительный фазовый сдвиг по углу прецессии на случайную величину $\pm \delta\varphi_1$, где $\delta\varphi_1 = \tau_A \gamma B_1$ (γ – гиромагнитное отношение протона). Примем, что после десорбции молекула флюида оказывается на расстоянии $\sim b$ от поверхности.

Вероятность достижения противоположной стенки в результате происходящего после этого самодиффузионного процесса $w \sim b/d \ll 1$, поэтому молекула совершит еще n посадок на ту же стенку ($n = d/b$) за время τ_1 , для которого можно получить оценку:

$$\tau_1 \sim \frac{nb^2}{D} \sim \frac{db}{D} \sim w\tau_D \ll \tau_D$$

При этом число контактов с ПЦ составит $\sim fn$. Для протонов воды и УВ $\delta\varphi_1 \ll 1$, поэтому движение по углу φ носит диффузионный характер. За всю серию столкновений с одной стенкой прецессия спинов приобретает дополнительный фазовый сдвиг на угол

$$\delta\varphi \sim [(\delta\varphi_1)^2 \cdot fn]^{1/2}$$

Затем происходит серия из $\sim n$ столкновений с противоположной стенкой и далее процесс повторяется. За время t происходит $N = t/\tau_D$ диффузионных переносов молекулы от одной стенки до другой, за это время суммарный набег фазы составит

$$\Delta\varphi \sim [(\delta[\varphi])^2 \cdot N]^{1/2} \quad (11)$$

Соотношение (11) позволяет оценить время поперечной релаксации, полагая, $\Delta\varphi \sim 1$:

(12)

Выражение (12) правильно отражает обнаруженную экспериментально линейную зависимость между скоростью поперечной релаксации и величиной $(1/d)$ (рис. 5).

Продольная релаксация – это диффузия ядерных магнитных моментов по энергетическим уровням. Характерное время T_1 такого процесса обусловлено переходами с обязательным изменением энергии ядерных спинов. В то же время, поперечная релаксация обусловлена переходами как связанными с изменением энергии, так и не связанными с изменением энергии. Из общих представлений теории элементарных процессов можно заключить, что при большом времени адсорбции, когда выполняется условие $\xi = \omega_0\tau_A \gg 1$ переходы с изменением энергии будут адиабатически маловероятны и время T_1 будет экспоненциально велико:

$$T_1 \sim T_2 e^{\xi} \gg T_2 \quad (13)$$

Это соотношение справедливо и при $\xi \leq 1$, в этом случае $T_1 \sim T_2$.

Для воды, заключенной в поровом пространстве шариков, имеет место $T_{1S} \sim T_{2S}$, полагая $\omega_0 = 2\pi \cdot 20 \text{ МГц} = 1,3 \cdot 10^8 \text{ рад/с}$, используя соотношение (9) из условия $e^{\xi} \sim 1$ получаем $\tau_A \leq 1 \cdot 10^{-9} \text{ с}$. В случае углеводородного порового флюида $T_1 \sim 10T_2$ и из соотношения (13) получаем $\tau_A \sim 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ с}$.

Для проверки соотношения (13) были измерены времена продольной и поперечной релаксации ядер ^1H воды и УВ в среде стеклянных шариков диаметром 57 мкм с использованием трех различных магнитов, обеспечивающих рабочие частоты 10 МГц, 20 МГц и 500 МГц на ядрах ^1H . Полученные результаты подтверждают адекватность соотношения (13) (таблица 3.)

Таблица 3 Значения отношения времён T_{1S}/T_{2S} полученные для воды и декана для трёх значений рабочих частот спектрометра, а так же расчётные значения параметра $e^{\tau_A \omega_0}$. Для расчёта использованы значения $\tau_a: 10^{-9} \text{ с}$ и $2,2 \cdot 10^{-8} \text{ с}$ для воды и декана соответственно.

ω_0	Вода		Декан	
	T_{1S}/T_{2S}	$e^{\tau_A \omega_0}$	T_{1S}/T_{2S}	$e^{\tau_A \omega_0}$
10 МГц	1,6	1,06	4,6	3,98
20 МГц	1,6	1,13	14,2	15,85
500 МГц	18.9	23,10	$T_1 = T_{1V}^*$	10^{30}

*Измеренное при данной частоте резонанса значение времени T_1 для декана в среде стеклянных шариков практически не отличается от значения T_{1V} свободного декана.

Большее значение величины τ_a молекул УВ на поверхности стекла, по сравнению с τ_a молекул воды согласуется с данными измерения углов смачивания на поверхности стекла. Измеренные значения краевых углов для декана и воды на поверхности стекла составили $6,4 \pm 0,3$ и $42,8 \pm 1,9$, соответственно.

Таким образом, показано, что парамагнитный механизм релаксации протонов на поверхности гранул из диоксида кремния не требует присутствия инородных примесей в силу наличия на поверхности SiO_2 парамагнитных центров, образованных ненасыщенными связями в структуре диоксида кремния. Соотношение времён продольной и поперечной релаксации порового флюида при заданной резонансной частоте ω_0 определяется временем адсорбции τ_a молекул флюида на поверхности поры.

В Шестой главе («Анализ состава порового флюида в силикатной среде») проводится сравнение аналитических возможностей методов твердотельного ЯМР высокого разрешения и ЯМР-релаксации в определении состава порового флюида (определение долей водной и УВ фаз).

Определение состава порового флюида методом ЯМР высокого разрешения затруднено из-за уширения линий вследствие значительного увеличения скорости поперечной релаксации протонов. Установлено, что в случае пористой среды из одинаковых по размеру гранул, уширение сигнала относительно невелико, что позволяет наблюдать разрешённые сигналы ЯМР для смеси воды и УВ стандартным методом (рис. 9а). В случае неоднородных гранул (песок) для получения разрешённых спектров необходимо применение методики «вращения под магическим углом» (MAS -ЯМР) (рис 9в).

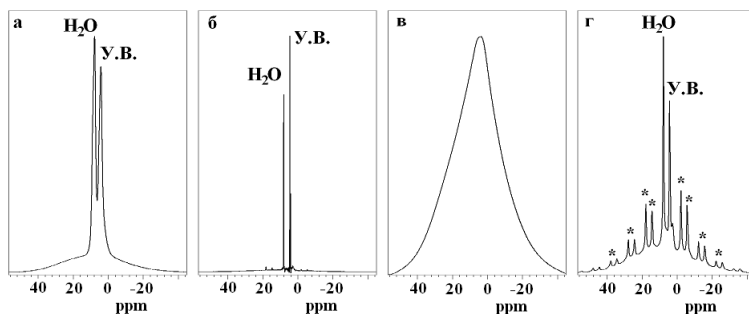


Рис. 9 Спектры ^1H -ЯМР смеси декана с водой, помещённых в среду стеклянных шариков диаметром 57 мкм (а – без вращения, б – MAS – ЯМР 5 кГц), и песка (в – без вращения, г – MAS – ЯМР 5 кГц). Символом * отмечены сателлиты, обусловленные вращением образца.

Метод MAS-ЯМР требует дорогостоящего оборудования и не является в полной мере невозмущающим. Центробежное ускорение при частоте вращения 5 кГц достигает $7 \cdot 10^5 g$, что приводит к седиментационному разделению компонент флюидов

Предложен альтернативный метод определения состава флюида, основанный на релаксационных данных. Для поверхностной продольной релаксации воды и УВ в силикатах выполняется соотношение: $T_{1\text{Свода}} \ll T_{1\text{СУВ}}$. Анализ спектров времён T_1 и T_2 флюидов в пористой среде позволяет определять не только

распределение пор по размерам, но и доли водной и УВ компонент в жидкой фазе. Спектр времён T_2 независимо от состава флюида отражает распределение пор по размерам (рис. 4), поскольку коэффициенты ρ_2 для воды и УВ являются величинами одного порядка. Наличие в спектре времён T_1 компоненты, для которой $T_1 \sim \langle T_2 \rangle$, свидетельствует о присутствии в образце воды. Наличие компоненты $T_1 \gg \langle T_2 \rangle$ свидетельствует о присутствии в образце УВ фазы ($\langle T_2 \rangle$ - характерное значение из диапазона наблюдаемых величин T_2).

Иллюстрацией предложенного подхода являются данные, приведённые на рис. 13. В спектре времён T_1 смеси воды и декана в среде песка присутствует два пика (рис. 10а). Меньшее значение T_1 сравнимо со значением $\langle T_2 \rangle$ в спектре времён поперечной релаксации, а большее значение T_1 значительно превышает значение $\langle T_2 \rangle$. Отнесение пиков выполнено с помощью экспериментов с флюидом состава УВ/D₂O (рис. 10б). Замена H₂O на D₂O позволяет получить спектры времён релаксации ядер ¹H только УВ в образце, содержащем и углеводородную, и водную фазы.

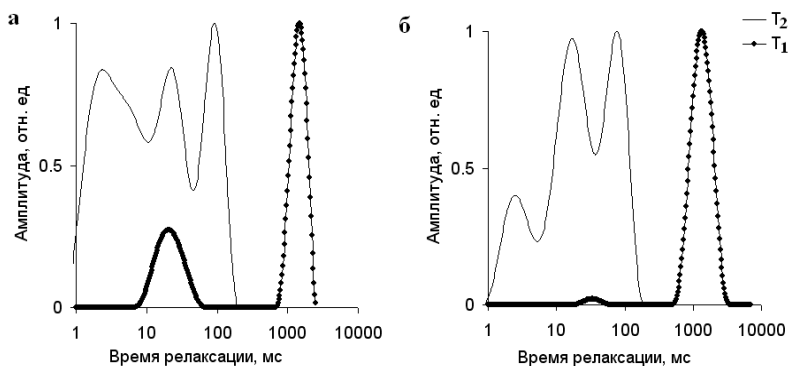


Рис. 10. Спектры времён продольной и поперечной релаксации смеси воды и декана (а) и дейтерированный воды и декана (б) в среде песка.

Таким образом, интерпретация релаксационных данных для порового флюида на основании разработанной модели релаксации позволяет определять соотношение водной и УВ фаз в составе заполняющей поры жидкости.

Выводы

1. Установлено, что для надежного определения спектра времен релаксации с помощью обратного преобразования Лапласа экспериментальный временной ряд должен содержать ~ 50 дискретных значений, соотношение сигнал/шум должно быть не ниже 100, при этих условиях разрешимы компоненты с соотношением времен релаксации $T_i/T_k \sim 2$.
2. Получены калибровочные значения коэффициентов релаксации ρ_1 и ρ_2 для воды и ряда углеводородов (гексан, гептан, нонан, декан, бензол) в модельной среде на основе диоксида кремния, позволяющие определять распределение пор по размерам в естественных силикатных породах с характерным калибром пор в диапазоне 0,01 – 100 мкм.
3. Впервые физическими и химическими методами анализа показано, что парамагнитный механизм релаксации протонов на поверхности гранул из диоксида кремния не требует присутствия инородных примесей в силу наличия на поверхности SiO_2 парамагнитных центров, образованных ненасыщенными связями в структуре диоксида кремния.
4. Разработана физическая модель поверхностной релаксации протонной намагниченности, согласно которой соотношение времен релаксации T_1/T_2 порового флюида при заданной резонансной частоте ω_0 определяется временем адсорбции τ_a молекул флюида на поверхности поры. Энергия адсорбции и, тем самым, τ_a молекул воды и углеводородов на поверхности силикатов определяется в основном дисперсионным взаимодействием, зависящем от объёма адсорбируемой молекулы.
5. Предложен алгоритм качественного определения состава флюида в пористой среде (вода, углеводороды или их смесь), основанный на сопоставлении спектров времён T_1 и T_2 релаксации протонной намагниченности, зарегистрированной на частотах 10-20 МГц.

Список опубликованных работ по теме диссертации

1. Гуденко С. В., Максимычев А. В., **Переухов А. М.**, Родин В. В. ЯМР – Спектроскопия // МФТИ. Москва. 2011. 123 с.
2. **Переухов А. М.**, Шестаков С. Л. Алгоритм обратного преобразования Лапласа для обработки сложных релаксационных зависимостей // Труды МФТИ. 2010. Т. 2. № 2. С. 35–40.
3. **Переухов А. М.**, Кишенков О. В., Гуденко С. В., Максимычев А. В., Меньшиков Л. И., Александров Д. А., Коростылёв Е. В. Исследование порового пространства силикатов и протонной релаксации флюида магнитно-резонансными методами. // Труды МФТИ. 2013. Т. 5. № 3. С. 154–163.
4. Negrimovsky V., Komissarov A., **Pereukhov A.**, Suponitsky K., Perevalov V., Lukanets E. Phthalocyanines with phosphonate moiety via C-nucleophilic substitution in phthalonitriles // Journal of Porphyrins and Phthalocyanines J. Porphyrins Phthalocyanines 2013; 17: 587–595
5. **Переухов А. М.** Исследования химической и изотопной чистоты синтеза октановой кислоты. // Труды 50-й научной конференции МФТИ Часть IV Молекулярная и биологическая физика 2007 г Т.2, С.125-126
6. Шестаков С.Л., **Переухов А.М.**, Павлов А.А. Изучение механизма проводимости перфторированных ионообменных мембран в различных солевых формах методами ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. // Труды 51-й научной конференции МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук»: Часть IV. Молекулярная и биологическая физика. 2008. С. 143
7. Максимычев А. В., Анохин Е. М., **Переухов А. М.**, Шнер В. Ф., Эльман А. Р., Кузьмин С. Г. Применение методов ЯМР и масс-спектрального анализа к исследованиям ¹³C-меченых препаратов для диагностики гастроэнтерологических и онкологических заболеваний // Труды 52-й научной конференции МФТИ Часть IV Молекулярная и биологическая физика 2009 г Т.2, С.132-133
8. **Переухов А.М.** Алгоритм обратного преобразования Лапласа для обработки сложных релаксационных зависимостей (тезисы) // Труды 52-й научной конференции МФТИ Часть IV Молекулярная и биологическая физика 2009 г Т.2, С.136-137

9. **Перепухов А.М.** Алгоритм обратного преобразования Лапласа для обработки сложных релаксационных зависимостей. //6-я Зимняя молодежная школа-конференция Магнитный резонанс и его приложения. Материалы конференции 2009 г. С. 98-99
10. **Перепухов А. М.**, Кишенков О.В., Эльман А. Р., Овсянникова Л. В., Максимычев А. В. Изучение механизма реакции карбонилирования замещенных одибромбензолов в эфиры фталевой кислоты методами двумерной спектроскопии ЯМР. Труды 54-й научной конференции МФТИ Молекулярная и биологическая физика 2011 г, С.176-177.
11. Кишенков О. В., **Перепухов А. М.**, Максимычев А. В. Исследование характеристик модельных пористых сред методами ЯМР. // Труды 54-й научной конференции МФТИ Молекулярная и биологическая физика 2011 г, С.179-180.
12. Kishenkov O.V., **Perepukhov A. M.**, Maximychev A.V., Alexandrov D.A. The Use of Nuclear Magnetic Relaxation for the Determination of Internal Geometry of Porous Media. // Magnetic Resonance And Magnetic Phenomena In Chemical And Biological Physics. The School for Young Scientists. Novosibirsk, Russia. 2012, – P. 49.
13. **Перепухов А.М.**, Кишенков О.В., Максимычев А.В., Гуденко С.В. Исследование механизма ядерной магнитной релаксации порового флюида. // Труды 55-й научной конференции МФТИ Молекулярная и биологическая физика 2012 г, С.119-120.
14. Кишенков О. В., **Перепухов А. М.**, Максимычев А. В., Александров Д. А. Релаксация флюидов в пористых средах в режиме быстрого диффузионного обмена. // Труды 55-й научной конференции МФТИ Молекулярная и биологическая физика 2012 г, С.121-122.
15. **Перепухов А. М.**, Кишенков О.В., Эльман А. Р., Овсянникова Л. В., Максимычев А. В. Изучение механизма синтеза фталатов карбонилированием дибромбензолов с использованием $^{13}\text{C}\text{O}$. // Труды 55-й научной конференции МФТИ Молекулярная и биологическая физика 2012 г, С.182-183.