

А.И. Маклаков¹, Н.К. Двояшкин², В.А. Тюрин¹

¹Казанский государственный университет, физический факультет

E-mail: Vladimir.Tourin@ksu.ru

²Альметьевский нефтяной институт

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС: ИЗУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ СРЕД И ВВЕДЕННЫХ В НИХ ЖИДКОСТЕЙ

В статье кратко приводятся результаты работ по исследованию систем жидкость – пористое тело методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля, выполненные в 90-е годы на кафедре молекулярной физики Казанского университета.

Известно, что метод ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП) дает возможность изучать молекулярную подвижность (самодиффузию – СД) жидкости (Маклаков и др., 1987).

В конце 80-х годов две группы исследователей: в США и в России (Казанский университет) почти одновременно начали изучать подвижность жидкостей, введенных в макропористые среды (являющиеся хорошими моделями нефтеносных коллекторов) и параметры пор этих объектов (Двояшкин и др., 1990; Mitra et al, 1992). Метод ЯМР ИГМП оказался весьма перспективным в этих исследованиях.

Целью данной статьи явилось краткое изложение основных результатов исследований различных пористых сред, насыщенных жидкостями, которые проведены методом ЯМР ИГМП на кафедре молекулярной физики КГУ под руководством профессора А.И. Маклакова.

Эти исследования проводились в трех направлениях.

1. Аномальные концентрационные зависимости коэффициента СД (КСД) жидкостей в пористой среде

«Ускоренная» самодиффузия

Изучая концентрационную зависимость эффективных КСД, определенных из начального наклона диффузионных затуханий (ДЗ) предельных углеводородов, введенных в глуховецкий каолинит, Н. Двояшкин обратил внимание на интересную особенность. При сравнительно низких температурах ($T \approx 300 - 330$ К) КСД тридекана обнаруживает обычное поведение – растет с увеличением его массовой концентрации ω («нормальные» кривые 1 и 2 рисунка). Однако, при температурах $T = 350 - 380$ К в области малых ω

наблюдается аномальное уменьшение КСД с ростом ω (кривые 3 и 4 рисунка), причем КСД жидкости, введенной в пористую среду, оказался больше КСД чистой жидкости (Dvojashkin et al, 1991).

Это явление, получившее название «ускоренной» СД, наблюдалось на большом числе систем: аэросил – жидкость, MgO – жидкость, силикагель – жидкость, измельченные кварц или песок – жидкость (Маклаков и др., 1993). Было показано, что явление «ускоренной» СД свя-

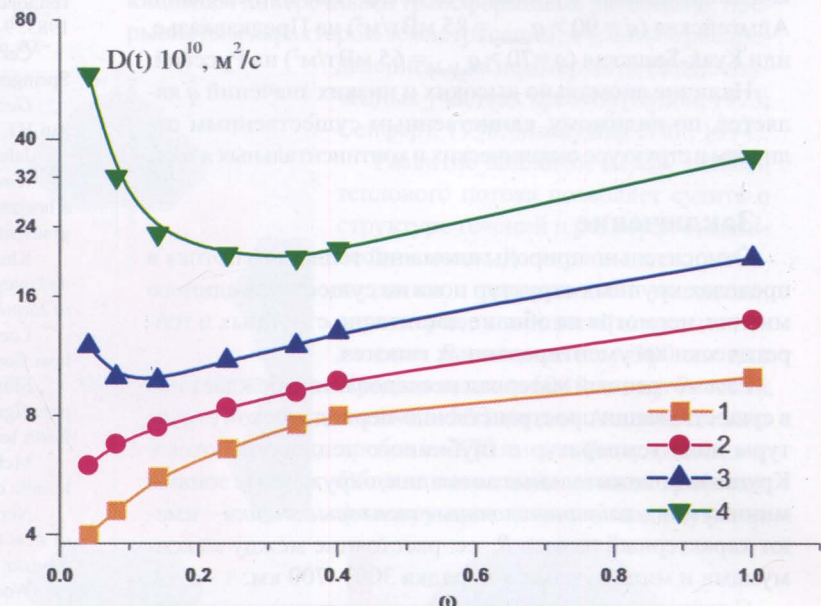


Рис. Зависимость эффективного КСД $D(t)$ от массовой доли ω жидкости в системе тридекан – каолинит при температуре 318 К (кривая 1), 333 К (кривая 2), 353 К (кривая 3) и 383 К (кривая 4).

зано с испарением жидкости в свободное пространство пор и наличием «быстрого» обмена между паром и жидкостью.

При «ускоренной» СД наблюдались и сильные температурные зависимости КСД, которые получили теоретическое объяснение, основанное на указанных выше положениях (Маклаков и др., 1995). Показано также, что явление «ускоренной» СД является общим для систем с большой удельной поверхностью, и что эффект усилива-

Образец	$(S/V_p)^{-1}$, мкм			ρ , мкм	
	из $D(t)/D_0$	из $P(t)/P_0(t)$	из (4)	из $D(t)/D_0$	из T_1
Стеклянные сферы ($d = 53 - 63$ мкм)+ацетон	5,69	5,82	5,92	1290	41
то же + вода	5,96	5,89		596	52
то же + декан	5,87	5,95		255	19

Таблица. Значения $(S/V_p)^{-1}$ и ρ исследованных модельных систем.

ется с уменьшением размера молекул жидкости.

Вид аномальных концентрационных зависимостей КСД нефтей, введенных в песчаники, и их температурные изменения позволили обнаружить явление селективной адсорбции наиболее высокомолекулярных (смолисто-асфальтеновых) фракций татарстанских нефтей. На основании этого был предложен метод определения температуры, при которой все компоненты тяжелых нефтей приобретают свойства обычных текучих жидкостей и становятся доступными для извлечения из пласта (Двояшкин и др., 1994).

2. Диффузионные затухания сигнала ЯМР ИГМП в пористых средах

Н. Фаткуллин (1990) впервые решил задачу о форме диффузионного затухания (ДЗ) сигнала стимулированного спинового эха для систем с препятствиями, которые создаются случайным силовым потенциалом. Он теоретически показывает, что в общем случае ДЗ имеет не гауссову форму, однако при коротких и очень длинных временах диффузии t оно описывается гауссианой.

Данный факт экспериментально подтвержден многочисленными измерениями систем песок – углеводороды (Маклаков и др., 1992). Особенно сильные отклонения формы ДЗ от гауссовой наблюдались в системах монтмориллонит - предельные углеводороды, причины чего установлены (Двояшкин и др., 1991).

Н. Фаткуллин обратил внимание на то, что важная информация о системах пористая среда – жидкость может быть получена из зависимости эффективного КСД $D(t)$ от времени диффузии t . Им установлена связь между $D(t)$ и автокорреляционной функцией силы взаимодействия диффундирующей частицы с поверхностью препятствия

$$\frac{D_0 - D(t)}{t} = \frac{1}{3} \left(\frac{D_0}{kT} \right)^2 \langle \vec{f}(t) \cdot \vec{f}(0) \rangle, \quad (1)$$

где D_0 – КСД чистой жидкости, k – постоянная Больцмана, T – температура.

Для системы песок - тридекан были экспериментально получены временные зависимости $D(t)$, которые с использованием (1) дали возможность определить вид

коррелятора $\langle \vec{f}(t) \cdot \vec{f}(0) \rangle$ и оценить его значение.

Установлено, что при $t \sim 10^{-3} - 10^{-2}$ коррелятор является степенной функцией времени диффузии

$$\langle \vec{f}(t) \cdot \vec{f}(0) \rangle \sim t^{-n},$$

где n зависит от размера песчинок и составляет $n = 0,5 - 0,8$, что согласуется с теоретическим прогнозом. Значение же его при $t=3$ мс составило $\sim 10^{-30} \text{ Н}^2$ (Маклаков и др., 1992).

Различие статических магнитных восприимчивостей пористой среды и диффундирующих молекул приводит к возникновению случайных локальных магнитных полей, которые искажают измеряемые магнитные характеристики систем.

Н. Фаткуллиным (1992) была решена задача о ядерном спине, свободно диффундирующем в случайном гауссовом магнитном поле. В работе получены надежные

аналитические выражения для измеряемых параметров: эффективного КСД, формы спада свободной индукции и времени ядерной спин-решеточной релаксации T_1 . Показано, что в зависимости от соотношения характерных параметров задачи – времени диффузии, длительности первого р.ч. импульса и времени корреляции движущейся частицы, – влияние локальных полей может быть различным. Результаты, полученные в этой работе, выражения, были использованы при обработке экспериментальных данных по диффузии в пористых средах (Двояшкин, 1996).

3. Определение параметров системы пористая среда – жидкость

Изучение СД жидкости, введенной в пористую среду, дает, помимо изучения самого молекулярного движения, возможность определить параметры микрогеометрии изучаемых образцов. Для этого обычно используется временная зависимость $D(t)$ в режиме коротких времен, для которой было получено соотношение (Mitra at al, 1993), уточненное Н. Фаткуллиным

$$\frac{D(t)}{D_0} = 1 - \frac{8}{9\sqrt{\pi}} \frac{S}{V_p} (D_0 t)^{1/2} + B(D_0 t) + 0(t)^{3/2}, \quad (2)$$

где

$$B = -\frac{1}{2} H \frac{S}{V_p} - \sum_i \frac{L_i}{V_p} \cdot f(\phi_i) + \frac{1}{6} \frac{\rho}{D_0} \frac{S}{V_p}; \quad (3)$$

здесь H - кривизна поверхности поры, усредненная по ее гладкой части;

L_i – длина i -го клина с внутренним углом ϕ_i ;

$f(\phi_i)$ – аналитически заданная функция;

S/V_p – отношение поверхности поры к ее объему;

ρ – мощность стоков магнитной энергии на поверхности поры.

Параметр S/V_p является важной характеристикой пористой среды и используется, например, при изучении нефтеотдачи пластов, поскольку связан с удельной поверхностью простым соотношением $A = \Phi S/V_p$, где Φ – пористость.

В.Тюриным (Тюрин и Маклаков, 1999) на примере систем: стеклянные сферы - жидкость (декан, вода, ацетон) предложен метод расчета второго слагаемого в (3) (его расчет представляет особую трудность) и из сравнения экспериментально полученной временной зависимости $D(t)$ с (3), определены параметры S/V_p и ρ . Найденные значения S/V_p удовлетворительно согласуются с этой величиной, рассчитанной из чисто геометрических соображений

$$\frac{S}{V_p} = \frac{6(1 - \Phi)}{d \cdot \Phi}, \quad (4)$$

где d – диаметр стеклянных сфер, и не зависят от природы введенной жидкости (таблица). Однако ρ , определенное из $D(t)$, почти на порядок превосходит его значение, найденное из T_1 .

В середине 90-х годов в теории СД была введена (Mitra at al, 1995) еще одна важная характеристика этого процесса – плотность вероятности возвращения молекулы в

начальное положение спустя время t

$$P(t) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty M(k, t) \cdot k^2 dk,$$

где $M(k, t)$ – ДЗ образца, $k = \gamma \delta g$ – волновой вектор, γ – гиромагнитное отношение ядра, δ и g – длительность и амплитуда импульса градиента магнитного поля.

Так как экспериментально получить значение $k \rightarrow \infty$ невозможно, то подсчет $P(t)$ осложняется. В работе (Маклаков и др., 1999) нами было показано, что приближенная оценка $P(t)$, сделанная Митрой, некорректна. Поэтому было предложено другое соотношение для подсчета безразмерной плотности вероятности возвращения молекулы в начало (Тюрин и Маклаков, 1999):

$$\frac{P(t)}{P_0(t)} = \frac{(4\pi D_0 t)^{3/2}}{2\pi^2} \left[\int_0^{k_\alpha} M(k, t) k^2 dk + \alpha \cdot k_\alpha^3 \right], \quad (5)$$

где $P_0(t)$ – плотность вероятности возвращения молекулы в начало в чистой жидкости; k_α – значение волнового вектора, при котором амплитуда ДЗ $M(k_\alpha, t) = \alpha M(0, t)$ становится сравнимой с уровнем шумов. Здесь полагали, что при больших k ДЗ починается закону Дебая-Порда $M(k, t) \sim k^{-4}$.

Как и для $D(t)$ (соотношение (2)), известна теоретическая временная зависимость $P(t)/P_0(t)$ в области коротких времен (Hurliman at al, 1995)

$$\frac{P(t)}{P_0(t)} = 1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{V_p} (D_0 t)^{1/2} - \left(\frac{2}{3R} + \frac{\rho}{D_0} \right) \frac{S}{V_p} D_0 t + 0(t^{3/2}), \quad (6)$$

где R – главный радиус кривизны поверхности поры.

Сравнение экспериментально полученной зависимости $P(t)/P_0(t)$ от времени диффузии для вышеописанных образцов (Тюрин и Маклаков, 2001) с (6) позволяет определить значения величин S/V_p и ρ . Найденные этим методом, значения S/V_p удовлетворительно согласуются с определенными из $D(t)$ (таблица). Однако параметр ρ в этом случае определить не удалось, что, по нашему мнению, обусловлено непригодностью (6) для исследованных образцов. Таким образом, обе временные зависимости $D(t)$ и $P(t)$ дают надежный метод определения S/V_p пористой среды. Тем не менее, надо отдать предпочтение первому методу, так как подсчет самой $P(t)$ достаточно сложен (Маклаков и др., 1999).

Измерение эффективных КСД в режиме промежуточных времен, когда

$$\frac{S}{V_p} (D_0 t)^{1/2} \sim 1,$$

и использование двухточечной аппроксимации Паде дало возможность методом подгонки определить извилистость ϕ пористой среды. Так, в системе полистирольные сферы ($d = 70$ мкм) – вода $\phi \approx 1,4$, что близко к теоретически рассчитанному значению $\phi = 1,5$. В системах песок – углеводороды ϕ возрастает с 3,2 до 5,7 при уменьшении

диаметра песчинок с 340 до 100 мкм (Двояшкин и Маклаков, 1996).

Формула Козени - Кармана

$$K = \left(\frac{V_p}{S} \right)^2 \frac{\Phi}{\phi}$$

позволяет рассчитать проницаемость среды K .

Вышесказанное свидетельствует о том, что метод ЯМР ИГМП является эффективным средством получения экспериментальной информации в таком важном многообразии природных объектов, как системы пористая среда – жидкость.

Благодарность. Авторы выражают глубокую признательность профессору Н.Н. Непримерову, своевременно обратившему внимание на важность проблемы, которой посвящена данная работа, и оказывающему самую активную поддержку в проведении исследований.

Литература

- Двояшкин Н.К. Диссертация на соискание ученой степени д.ф.н. КГУ. Казань. 1996. 316.
- Двояшкин Н.К., Маклаков А.И. Коллоид. журн., 53, №4. 1991. 631-636.
- Двояшкин Н.К., Маклаков А.И., Юсупова Т.Н. Нефть и битумы. Т. II. Под ред. В.Е. Алемасова. Казань. 1994. 376-388.
- Двояшкин Н.К., Маклаков А.И. Коллоид. журн., 58, №5. 1996. 595-599.
- Двояшкин Н.К., Скирда В.Д., Маклаков А.И., Белоусова М.В. Исследования самодиффузии в гетерогенных системах методом ЯМР. Тез. Докл. V. Всесоюз. совещ. «Совр. Методы ЯМР и ЭПР в химии твердого тела». Черногловка. 1990. 72-74.
- Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Изд-во КГУ. Казань. 1987. 224.
- Маклаков А.И., Фаткуллин Н.Ф., Двояшкин Н.К. ЖЭТФ, 101, № 3. 1992. 901-912.
- Маклаков А.И., Двояшкин Н.К., Хозина Е.В. Коллоид. журн., 55, № 1. 1993. 96-101.
- Маклаков А.И., Двояшкин Н.К., Хозина Е.В., Скирда В.Д. Коллоид. журн., 57, № 1. 1995. 55-60.
- Маклаков А.И., Несмелова И.В., Серебрянникова Т.А. Коллоид. журн., 61, № 1. 1999. 1-6.
- Тюрин В.А., Маклаков А.И. Структура и динамика молекулярных систем. Казань. УНИПРЕСС. 1999. 139-141.
- Тюрин В.А., Маклаков А.И. Коллоид. журн. 2001 (в печати).
- Фаткуллин Н.Ф. ЖЭТФ, 101, № 5. 1992. 1561-1572.
- Фаткуллин Н.Ф. ЖЭТФ, 98, № 3. 2030-2037.
- Dvojashkin N.K., Skirda V.D., Maklakov A.I., Belousova M.V., Valiullin R.R. Appl. Magn. Res. Vol. 2. № 1. 1991. 83-91.
- Hürlimann M.D., Schwatz L.M., Sen P.N. Phys. Rev. V. B51. № 21. 1995. 14937-14940.
- Mitra P.P., Sen P.N. Phys. Rev. B. № 1. 1992. 143-151.
- Mitra P.P., Sen P.N., Schwartz L.M. Phys. Rev. V. B 47. № 14. 1993. 8565-8574.
- Mitra P.P., Latour L.L., Kleinberg R.L., Sotak C.H. J. Magn. Resonance. V. A114. 1995. 47-55.

Александр Иванович Маклаков

доктор физико-математических наук, профессор кафедры молекулярной физики Казанского государственного университета. Область научных интересов – изучение пористых сред методом ЯМР.

