

Аномальная диффузия в пористых средах

А.М. Перенухов¹, А.В. Максимычев¹, Л.И. Меньшиков^{1,2}, П.Л. Меньшиков², Д.А. Александров¹

¹Московский физико-технический институт (государственный университет)

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

Методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) занимают важное место среди физических методов, позволяющих исследовать динамические свойства флюида и геометрические характеристики порового пространства на масштабах 1 нм – 100 мкм. Применение ЯМР к исследованию пористых сред основано на анализе подвижности молекул жидкости, заполняющей поровое пространство [1]. Неоднородность магнитного поля и ограниченная подвижность молекул флюида в гетерогенной пористой среде существенно проявляются в скоростях продольной и поперечной релаксации ядерной намагниченности поровой жидкости, что делает измерение времен релаксации T_1 и T_2 удобным методом исследования структуры порового пространства.

Скорость поперечной ЯМР релаксации ($1/T_2$) обычно измеряют методом CPMG [1]. Важным параметром импульсной последовательности CPMG является время между 90° и 180° радиочастотными импульсами – τ . Диффузионные процессы в жидкости приводят к тому, что в присутствии постоянного градиента магнитного поля g , измеряемое значение скорости релаксации протонов жидкости определяется следующим соотношением:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{20}} + \frac{(\tau\gamma g)^2 D}{3} \quad (1)$$

, где T_{20} – время поперечной релаксации в отсутствие градиента магнитного поля, γ – гиромагнитное отношение, τ – время между импульсами и D – коэффициент самодиффузии жидкости.

Для жидкостей заполняющих пористые среды наблюдается линейная зависимость скорости поперечной релаксации от τ [2, 3]. В данной работе, для объяснения линейной зависимости скорости поперечной релаксации от времени между импульсами предложена теория аномальной диффузии жидкости в поровом пространстве [4].

В качестве модельной пористой среды в данной работе использовались стеклянные шарики диаметром около 57 мкм. Скорости поперечной релаксации свободной воды и воды, заполняющей пространство между стеклянными шариками, измерялись на ЯМР релаксметре Bruker the Minispec с резонансной частотой для ядер ^1H 20 МГц. Измерения проводились при помощи импульсной последовательности CPMG с использованием дополнительного постоянного градиента внешнего магнитного поля $G = 2$ Гс/см и без дополнительного градиента ($G = 0$ Гс/см) (рис. 1)

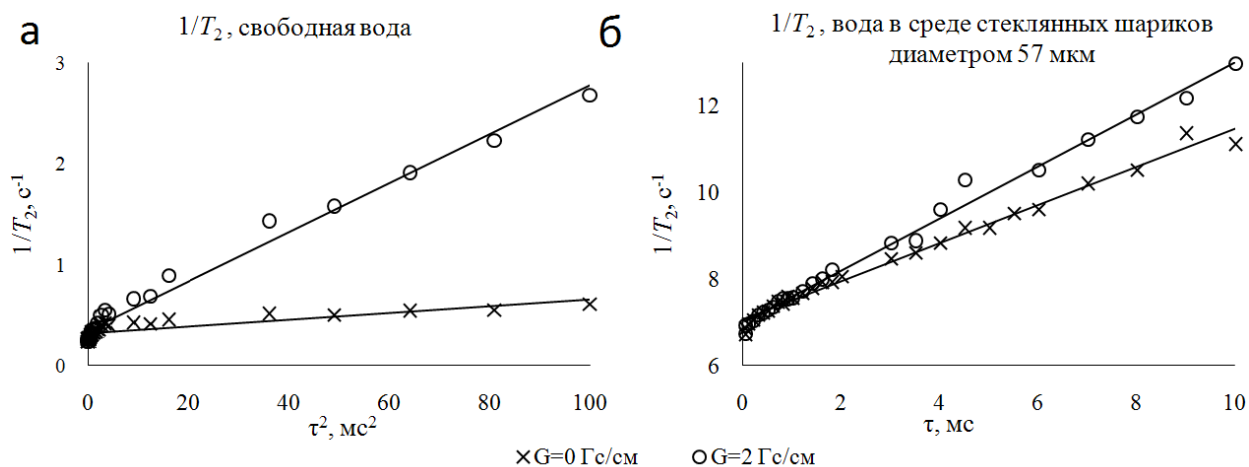


Рис. 1. Зависимость скорости поперечной релаксации свободной воды от квадрата времени между импульсами (τ^2) в последовательности CPMG (а). Зависимость скорости поперечной релаксации воды в среде стеклянных шариков диаметром около 57 мкм от времени между импульсами τ (б). Символом \circ данные, полученные с использованием дополнительного внешнего постоянного градиента магнитного поля $G = 2$ Гс/см, а символом \times – без использования внешнего градиента.

С помощью модели аномальной диффузии [4] получено выражение, в котором скорость поперечной релаксации жидкости в пористой среде линейно зависит от времени τ :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{20}} + \frac{\pi}{8} \cdot \frac{\tau}{\tau_0^2}, \tau_0 = \sqrt{\frac{2V_T \tau_A}{D \gamma g}} \quad (2)$$

, где V_T - тепловая скорость движения молекул воды, а τ_A - длительность адсорбции молекул на поверхности стекла.

Внутренний градиент магнитного поля (G_χ), обусловленный разностью магнитных восприимчивостей воды и стекла может быть определён из соотношении [5]:

$$G_\chi = \frac{2\pi B_0 \Delta\chi}{d} \approx 2 \text{ Гс/см} \quad (3)$$

, где $\Delta\chi \approx 4 \cdot 10^{-7}$ разность магнитных восприимчивостей материала пор и поровой жидкости, B_0 - напряжённость постоянного магнитного поля релаксометра ($5 \cdot 10^3$ Гс) и d - диаметр шаров. Поскольку направление внутреннего градиента произвольно, суммарный градиент магнитного поля может быть определён из соотношения:

$$g = \sqrt{G^2 + G_\chi^2} \approx 2.8 \text{ Гс/см} \quad (4)$$

Из уравнения (2) следует, что соотношение между наклонами прямых на рис. 1б должно быть пропорционально отношению между величинами градиентов магнитного поля $g/G \approx 1.41$, что согласуется с полученным в эксперименте значением 1.37.

Литература

1. *Coates G.R., Xiao L., Prammer M.G.* NMR Logging. Principles and applications.: Houston: Halliburton Energy Services, 1999.
2. *Brown R.J.S., Fantazzini P.* Conditions for initial quasilinear T_2^{-1} versus τ for Carr-Purcell-Meiboom-Gill NMR with diffusion and susceptibility differences in porous media and tissues // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 47, N. 22, P. 14823 – 14834.
3. *Fantazzini P., Brown R.J.S.* Initially linear echo-spacing dependence of $1/T_2$ measurements in many porous media with pore-scale inhomogeneous fields // *J. of Magn. Res.* 2005. V. 177, P. 228 – 235.
4. *Bychuk O.V., O'Shaughnessy B.* Anomalous surface diffusion: A numerical study // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 101, P. 772 - 780
5. *Glaser J.A., Lee K.H.* On the Interpretation of Water Nuclear Magnetic Resonance Relaxation Times in Heterogeneous Systems // *J. Amer. Chem. Soc.* 1974. V. 96, P. 970– 978.