

УДК 622.537.86

## СПИН-СПИНОВАЯ ЯМР РЕЛАКСАЦИЯ ПРОТОНОВ ВОДЫ В СИЛИКАГЕЛЯХ

д. т. н. Алексеев А. Д., к. ф.-м. н. Троицкий Г. А., к. ф.-м. н. Ульянова Е. В., к. ф.-м. н. Хмара В. М., аспирант Завражин И. И.  
(Отделение физико-технических горных проблем ДонФТИ НАНУ)

В структуре угольного вещества поры играют очень важную роль. Ископаемый уголь обладает полным набором пор, от микро до макропор, в зависимости от степеней метаморфизма углей соотношение между их количеством меняется. Изучение пористости углей и связанных с ней адсорбционных явлений имеет не только важное научное значение, но и практическое значение, т.к. позволяет решить проблему газоёмкости угольных пластов для прогнозирования и управления выделением газов в горных выработках.

Метод ядерной магнитной релаксации имеет большие потенциальные возможности для изучения пористости углей, т.к. скорость релаксации для ядер флюида (продольная и поперечная) зависит от размера, объема и площади поверхности пор, степени их заполнения флюидом [1]. Однако, прежде чем применять данный метод для исследования пористости углей, необходимо получить ответ на вопросы, которые в самом общем виде могут быть сформулированы следующим образом:

- какие задачи могут решаться данным методом?
- в какой степени метод является самодостаточным для решения поставленной задачи?

С целью получить хотя бы частичный ответ на эти вопросы выполнялась данная работа, в которой методом спиновой эхосигналы следовались времена поперечной (спин-спиновой) релаксации протонов воды в силикагелях при их частичном заполнении. Использование силикагелей в качестве образцов определялось следующими факторами:

- а) малое количество протонов, поэтому фоновый сигнал ЯМР регистрируется;
- б) преимущественное наличие в каждом из силикагелей определенной формы и определенных размеров;
- в) большое многообразие силикагелей по размерам пор, давая возможность выбора для изучения пор определенного размера;
- г) наличие табличных данных, характеризующих поровую структуру.

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.

В данных исследованиях в качестве образцов использовались силикагели промышленного производства со средними радиусами пор, 14, 65 Å°, основные параметры которых представлены в таблице огласно [2]):

Силикагель	Плотность г/см <sup>3</sup>	Суммарный объем пор см <sup>3</sup> /г	Удельная поверхность М <sup>2</sup> /г	Средний радиус нм
КСК-2	0,4	1,12	317	6,5
КСМ-6П	0,8	0,45	500	1,4
КСМ-6с	0,8	0,28	638	0,9

Кроме силикагелей измерения были проведены на капиллярном орбенте (польского производства) с радиусом пор 2,5 Å°.

Подготовка образцов к измерениям и сами измерения проводились в следующем порядке. Отобранные образцы отжигались в вакуумной печи 3-4 часа при температуре 400-450 С° и сразу же представлялся вес сухого образца. Затем образцы помещались в эксикатор с водой. В насыщенных парах воды они выдерживались 1-2 недели, затем вынимались, просушивались 10-15 минут на листе бумаги и помещались в пробирку известного веса и взвешивались. Пробирка закрывалась пробкой и сразу же проводились измерения. Первые измерения на каждом из образцов - это измерения при полном насыщении образцов водой. Дальнейшая процедура заключалась в циклическом подсушивании образцов и проведении измерений. Непосредственно перед каждым измерением и непосредственно после каждого измерения производилось взвешивание, если наблюдались небольшие расхождения, производилось усреднение по двум взвешиваниям. Подсушивание образцов проводилось в печи при температуре ~ 100 С° в течение нескольких минут при высоких температурах, с уменьшением влажности время подсушивания увеличивалось. После последнего измерения, когда сигнал ЯМР или уже не наблюдался, или его интенсивность была недостаточной для измерений, образцы снова прогревались при температуре ~ 200 С° для удаления остатков воды и снова определялся вес сухого образца.

Исследования пористости проводились методом ЯМР (спин-эхо) при комнатной температуре на ядрах <sup>1</sup>H на частоте 20 МГц, при этом измерялось время спин-спиновой релаксации T<sub>2</sub>. Для измерения T<sub>2</sub> использовалась двухимпульсная методика (90° - τ - 180°). Минимальные времена задержки τ составляли 100 мкс, при измерениях времен релаксации меньших 150 мкс τ иногда уменьшалось до 0 мкс.

Для измерения T<sub>2</sub> проводились при медленном изменении амплитуды поля спектры ЯМР <sup>1</sup>H для различных значений задержки между 90° и 180° импульсами. Затем определялись амплитуды ли-

ний ЯМР и строились зависимости амплитуды от задержки  $\tau$ . В случае однородных образцов с одним типом ядер и, соответственно, с одним временем релаксации  $T_2$  полученные таким образом зависимости должны удовлетворять экспоненциальному закону, поэтому экспериментальные точки аппроксимировались в приближении наименьшей средне-квадратичной ошибки аналитической функцией:

$$A = A_0 \exp(-2\tau/T_2)$$

откуда и определялось время  $T_2$ .

**ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ.** Жидкость в пористых материалах можно разделить на поверхностную часть, непосредственно взаимодействующую с поверхностью твердого тела, и оставшуюся объемную часть [1, 3, 4]. Если имеют место короткодействующее взаимодействие поверхности с молекулами жидкости и быстрый обмен молекул между поверхностной областью и оставшейся частью жидкости в образце, то скорость поперечной релаксации можно записать в следующем виде:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{v}{v_n} \frac{1}{T_n} + \frac{v - v_n}{v} \frac{1}{T_0} \quad (1)$$

где  $T_n$  и  $T_0$  - времена поперечной релаксации (для удобства индекс 2 опустим) для поверхностной и объемной частей жидкости, соответственно,  $v$  - объем жидкости в поре,  $v_n$  - объем жидкости в поверхностном слое поры. При этом предполагается, что  $T_n \ll T_0$  и толщина слоя  $\lambda$  должна быть порядка размера молекулы жидкости, что вытекает из того, что взаимодействие между молекулами жидкости и стенками поры - это ядерное диполь-дипольное взаимодействие, величина которого пропорциональна  $r^{-3}$ . Поверхностный слой называют монослоем или первым монослоем.

После простых преобразований получаем:

$$T_2 = \frac{v}{v_n} \frac{T_n}{1 + \frac{v - v_n}{v} \frac{T_n}{T_0}} \quad (2)$$

Ввиду того, что  $T_n \ll T_0$ , получаем:

$$T_2 = \frac{v}{v_n} T_n \quad (3)$$

Если в образце имеются поры только одного размера и они однородно заполнены жидкостью, то индуцированная ядерная намагниченность будет затухать экспоненциально во времени с временем поперечной релаксации  $T_2$  равным:

$$T_2 = \frac{V}{V_n} T_n \quad (4)$$

где  $V$  - объем жидкости в образце,  $V_n$  - объем жидкости в поверхностных слоях всех пор. Ясно, что уравнение (4) справедливо только для  $V \geq V_n$ . Если локальные значения отношения  $T_n / T_0$  будут различаться по образцу из-за неоднородного распределения жидко-

сти по образцу или из-за большого различия пор по размерам, или не будет выполняться условие быстрого молекулярного обмена, то значения  $T_2$  будут различными для разных частей образца. Затухание ядерной намагниченности не будет экспоненциальным, поскольку будет представлять собой сумму экспоненциальных зависимостей с различными значениями  $T_2$ . В этом случае при применении формулы (4) будем получать среднее значение  $T_2$ .

Если при осушении образца от полностью насыщенного жидкостью до объема  $V = V_{\text{п}}$  объем первого монослоя остается постоянным, то учитывая, что  $V_{\text{п}} = \lambda S$ , где  $S$  - суммарная площадь поверхности пор в образце, уравнение (4) может быть записано в виде:

$$T_2 = \frac{V}{S\rho} \quad (5)$$

где

$$\rho = \frac{\lambda}{T_2} \quad (6)$$

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.** Зависимости амплитуды сигналов ЯМР от времени задержки, в основном, были одноэкспоненциальными для всех образцов, хотя при некоторых значениях относительного содержания воды наблюдались отклонения от одноэкспоненциальной зависимости. Согласно уравнениям (4) и (5) время релаксации пропорционально объему воды, содержащейся в образце, поэтому для проверки этих теоретических зависимостей строились экспериментальные зависимости времени релаксации  $T_2$  в зависимости от относительного содержания воды в образце, т.е. от величины  $V/V_0$ , где  $V$  - текущий объем воды,  $V_0$  - объем воды при полном заполнении пор, т.е.  $V_0$  - это объем пор. Объем воды  $V$  постепенно уменьшался от максимальной величины, соответствующей полному насыщению образца водой, до величины, при которой сигнал ЯМР  $^1\text{H}$  уже не наблюдался.

На рис. 1 приведена зависимость  $T_2$  от относительного содержания воды для образца с радиусом пор  $9 \text{ \AA}$ . На этом графике экспериментальные данные аппроксимированы двумя прямыми линиями. Прямая при больших объемах соответствует теоретической зависимости (4), формально она проходит через начало координат. Изменение  $T_2$  при уменьшении  $V/V_0$  при малом количестве воды в образце происходит за счет уменьшения количества молекул воды в первом монослое, при этом изменяется взаимодействие между молекулами воды, меняются времена корреляции, что и приводит к изменению  $T_2$  [4]. В данном случае, как видно из графика, при малом содержании воды в образце  $T_2$  уменьшается при уменьшении  $V/V_0$ . Не имея теоретической зависимости, экспериментальные данные при малом увлажнении образца были произвольно аппроксимированы прямой линией. Точка пересечения прямых соответствует границе первого монослоя. Все аппроксимации были сделаны в приближении наименьшей средне-квадратичной ошибки. Как видно

из рисунка, имеется определенное согласие экспериментальных данных теоретической зависимости (4), однако разброс точек при  $V/V_0 > 0.75$ , на наш взгляд, больше, чем можно ожидать из оценки экспериментальных ошибок; нет полного согласия и при значениях  $V/V_0$ , соответствующих области границы первого и второго монослоев.

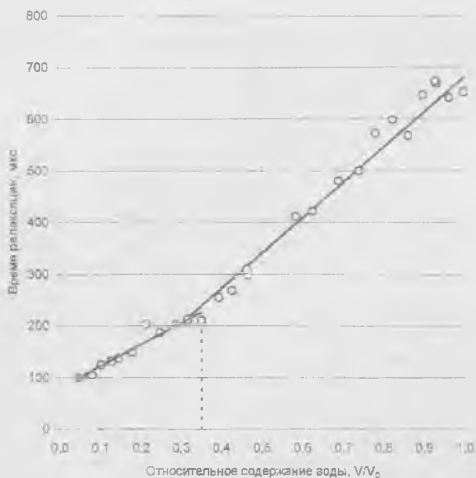


Рис. 1. Значение времени спин-спиновой релаксации от относительного содержания воды в силикагеле с радиусом пор  $9 \text{ \AA}$ .

Из графика с учетом теоретической зависимости (4) определены время спин-спиновой релаксации для полностью заполненного монослоя  $T_2 = 200$  мкс и объем воды  $V_n$ , соответствующий полному заполнению поверхностного монослоя:  $V_n = 0,3 V_0$ , что соответствует толщине слоя  $\lambda = 1,28 \text{ \AA}$ .

Ввиду не полного совпадения экспериментальных точек с теоретической зависимостью (4), то исходя только из экспериментальных данных, для величины  $V_n$  было получено несколько большее значение  $V_n = 0,35 V_0$ , что соответствует толщине слоя воды  $\lambda = 1,55 \text{ \AA}$ .

На рис.2 представлена зависимость времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  от относительного содержания воды для силикагеля с радиусом пор  $14 \text{ \AA}$ . Эта зависимость подобна предыдущей, и к ней в равной степени относится все сказанное ранее при описании зависимости  $T_2$  для силикагеля  $9 \text{ \AA}$  (за исключением, естественно, числовых данных). В общем, наблюдается лучшее согласие экспериментальных данных с теоретической зависимостью (4) за счет луч-

шего согласия при большом содержании воды, однако в области содержания воды, соответствующей границе между первым и вторым монослоями, экспериментальные точки располагаются систематически ниже теоретической прямой. Поэтому, как и в предыдущем случае, имеются два значения для величины  $V_{\text{II}}$ : из экспериментальных данных с учетом (4) получаем  $V_{\text{II}}=0,1V_0$  и  $\lambda=0,94 \text{ \AA}$ , а только из экспериментальных данных получаем  $V_{\text{II}}=0,14V_0$ , что соответствует толщине заполненного монослоя  $\lambda=1,30 \text{ \AA}$ . Из графика также определено время спин-спиновой релаксации для заполненного монослоя  $T_2 = 170 \text{ мкс}$ .

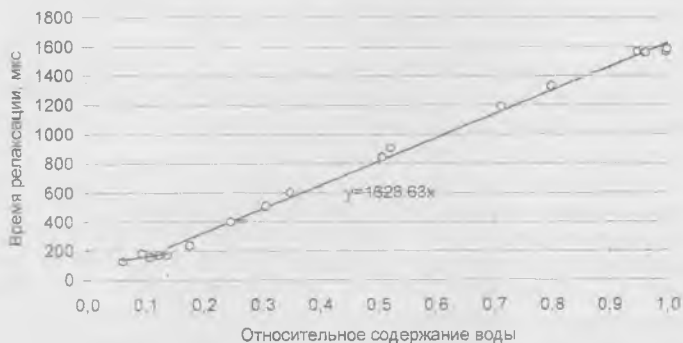


Рис 2. Зависимость времени спин-спиновой релаксации от относительного содержания воды для силикагеля с радиусом пор  $14 \text{ \AA}$ .

На рис. 3 представлена зависимость  $T_2$  от относительного содержания воды для образца с радиусом пор  $65 \text{ \AA}$ . Видно, что все экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую теоретической зависимости (4). Для этого образца не удалось измерить  $T_{\text{II}}$ , т.к. сигнал ЯМР протонов был потерян (из-за его малости) раньше, чем был достигнут объем воды, соответствующий поверхностному монослою. Поэтому из наклона прямой получено только значение величины  $p=\lambda/T_{\text{II}}$ :  $p=7,4 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}/\text{мкс}$ . Если принять  $T_2=170 \text{ мкс}$ , то получим  $\lambda=1,26 \text{ \AA}$ .

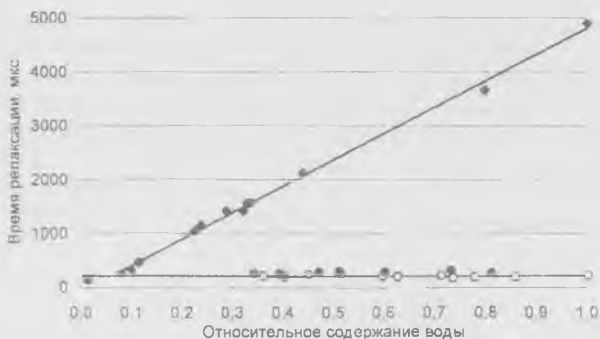


Рис. 3. Зависимость времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  от относительного содержания воды  $V/V_0$  для: силикагеля с радиусом пор  $65 \text{ \AA}$  ( $\blacklozenge$ ) и сорбента капиллярного с радиусом пор  $2,5 \text{ \AA}$ :  $\bullet$  - автодинный метод,  $\circ$  - метод спин-эха.

На рис. 3 также представлены зависимости  $T_2 = f(V/V_0)$  для образца с радиусом пор  $2,5 \text{ \AA}$ , полученные методом спин-эха и непрерывным методом. Пересчет ширины линии ЯМР в величину  $T_2$  производился исходя из лоренцовой формы линии [5]. Обе зависимости представляют собой прямые линии, параллельные оси X, т.е.  $T_2$  постоянно в области измеренных содержаний воды. Значения  $T_2$ , полученные из этих зависимостей, несколько различаются и составляют  $T_2=220$  мкс для метода спин-эха, и  $T_2=240$  мкс для автодинного метода. Независимость  $T_2$  от содержания воды в образце, указывает на то, что вода находится в виде монослоя.

Полученные значения толщины первого монослоя воды  $\lambda$  соизмеримы с размерами молекулы воды, но меньше межмолекулярных расстояний. Нам не известны литературные значения  $\lambda$  для воды (или других жидкостей) в силикагелях, но для воды в пористом стекле с радиусом пор  $17,5 \text{ \AA}$  было получено методом ядерной магнитной релаксации значение  $\lambda=3 \text{ \AA}$ , при этом время спин-спиновой релаксации для первого монослоя составляло  $T_2=1,1$  мс [1].

Кратко рассмотрим возможные причины расхождения экспериментальных данных с теоретической зависимостью.

1. Расхождение вблизи границы монослоя. Изложенная выше теоретическая модель хорошо описывает поведение  $T_2$  при многослойном покрытии поверхности адсорбента водой, что видно из зависимости  $T_2$  для образца с радиусом  $65 \text{ \AA}$ , но она не предназначена для описания деталей перехода от первого монослоя ко второму: для этого она слишком проста. Однако ее можно несколько скорректировать, исходя из полученных экспериментальных данных.

Предположим, что между первым и вторым монослоями, времена  $T_2$  которых отличаются на несколько порядков, имеется пере-

ходной слой, в котором времена релаксации постепенно увеличиваются при его заполнении, но в этом слое условие  $T_{11} \ll T_0$  не выполняется. Такой переходной слой мог бы возникнуть в случае неровностей на поверхности адсорбента, наличия выступов и впадин, вызывающих сбой в упаковке молекул воды или, наоборот, определенное своеобразие упаковки. В этом случае в уравнении (2) нельзя пренебрегать членом в знаменателе, т.е. поведение  $T_2$  для области значений  $V/V_0$ , соответствующих началу заполнения второго слоя, будет описываться не уравнением (4), а уравнением (2) (с заменой локальных значений  $v$  и  $v_{11}$  значениями  $V$  и  $V_{11}$  для всего образца), что приведет к отклонению от прямой линии в сторону меньших значений, и может быть получено лучшее согласие с экспериментальными данными.

2. Расхождение при большом содержании воды. На графике зависимости  $T_2$  от  $V/V_0$  для образца 9 А° (рис 1) видно, что изменение  $T_2$  происходит ступеньками, уступами. Например, при изменении  $V/V_0$  от 1 до 0,9  $T_2$  не уменьшилось, как это должно быть в соответствии с (4) и (5). То же самое имеет место при уменьшении  $V/V_0$  от 0,86 до 0,78. Необходимо отметить, что для всех выше отмеченных значений  $V/V_0$ , кроме 0,82, значения  $T_2$  были получены из очень хороших, почти идеальных экспонент, построенных в диапазоне задержек  $\tau$  от 100 до 800 мкс; для  $V/V_0=0,82$  спад ядерной намагниченности был явно не одноэкспоненциальным. На наш взгляд, отклонения экспериментальных точек от линейной зависимости нельзя объяснить только ошибками измерений. При значениях  $V/V_0=0,47$  и  $V/V_0=0,93$  измерения производились дважды с суточным промежутком. За время между этими измерениями содержание воды в обоих случаях практически не изменилось (изменения составляли менее 0,2 %),  $T_2$ , как видно из графика, также практически не изменилось в обоих случаях.

Мы полагаем, что основная причина отклонения точек от прямой (4) заключается в неоднородности заполнения пор при их осушении. При первом нагреве осушение гранул образца происходит за счет раскрытия и осушения пор близких к поверхности гранул, при этом большая часть пор остается нераскрытыми [6], для них остаются прежние локальные отношения  $v/v_0$ . Для раскрытых пор содержание воды может меняться случайным образом, при этом появляются поры, осушенные до монослоя и, возможно, полностью сухие. Это означает уменьшение  $S$  и, соответственно,  $V_{11}$ , а значит  $V/V_{11}$  для (4) или  $V/S$  для (5) может остаться тем же или незначительно уменьшиться. С другой стороны, при появлении пор, осушенных до монослоя, может нарушиться условие быстрого молекулярного обмена между  $V$  и  $V_{11}$ , особенно если эти поры находятся вблизи поверхности гранулы. Реальный спад ядерной намагниченности будет описываться многоэкспоненциальной зависимостью, а подгонка экспериментальных данных под одноэкспоненциальную зависимость будет



приводить к получению завышенных значений для  $T_2$ . Ситуация усугубляется тем, что образец состоит из многих гранул, при помещении пробирки с образцом в печь возникает температурный градиент, в результате чего содержание воды в гранулах (на единицу веса) может различаться. При следующих нагревах будут постепенно раскрываться остальные поры, но принципиально ситуация не изменится до раскрытия всех пор. После этого распределение воды в образце станет более равномерным, поскольку каждый нагрев и последующее остывание будут приводить к постоянному перераспределению воды по порам, ранее сухая пора может стать частично заполненной, и наоборот. Поскольку осушение образца - это вероятностный процесс, нельзя исключать наличия сухих или почти сухих пор на любом этапе осушения.

## **ВЫВОДЫ.**

1. Модель, в основном, правильно описывает поведение  $T_2$  в силикагелях при их частичном заполнении водой.
2. Полученные значения толщины первого монослоя  $\lambda$  соизмеримы с размерами молекулы воды.
3. Найденные значения  $T_p$  и  $r$  позволяют прогнозировать величину  $T_2$  для силикагелей с различными размерами пор.

## **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:**

1. F. D'Orasio, S. Bhattacharja and W. P. Halperin. Molecular diffusion and nuclear-magnetic-resonance relaxation of water in unsaturated porous silica glass. // Phys. Rev. B, - 1990, - 42, - p. 9810-9818.
2. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю. Силикагель. Его получение, свойства и применение. - Киев: Наукова думка, 1973. - 200 с.
3. Вашман А. А., Пронин И. С. Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия. - М.: Энергоатомиздат, 1986. - 231 с.
4. Манк В.В., Лебовка Н.И. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных системах. Киев: Наукова думка, 1988. - 202 с.
5. Радиофизика в угольной промышленности. / А.Д. Алексеев, В.Е. Зайденварг, В.В. Синолицкий, Е.В. Ульянова. М.: Недра, 1992. - 184 с.
6. K.R. McCall, R.A. Gayer. Fluid configurations in partially saturated porous media. // Phys. Rev. B. - 1991, - 43. - p. 808-815.