

Раздел 1. Физика угля и горных пород

УДК 537.868: 53.043

Т.А. Василенко¹, В.Г. Гринев¹, А.К. Кириллов¹, А.Н. Молчанов¹,
Г.А. Троицкий¹, Н.Н. Цыба²

СКОРОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ УГЛЕЙ ДОНЕЦКОГО БАССЕЙНА

¹Институт физики горных процессов НАН Украины

²Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины

Методом протонного ядерного магнитного резонанса (ЯМР) получены значения скорости поверхностной релаксации для углей разных стадий метаморфизма. Обсуждаются особенности применения метода ЯМР для релаксационного и диффузионного режима работы импульсного спектрометра. Представлены значения скорости поверхностной релаксации для модельных материалов: силикагеля, пористого стекла и керамики.

Ключевые слова: скорость поверхностной релаксации, проницаемость, модельные образцы, ископаемый уголь, ядерный магнитный резонанс

Введение

Скорость поверхностной релаксации (surface relaxivity) является важной характеристикой взаимодействия жидкого сорбата с поверхностью пор. Она изменяется в больших пределах: от $\approx 4\text{--}5$ нм/с для пористых стекол [1, 2] до ≈ 1 мкм/с для силикагелей. Более высокие значения (10–100 мкм/с) получены для горных пород [3] и для каменных углей [4]. При интерпретации результатов ЯМР-измерений для горных пород в работе [5] учитывается влияние парамагнитных ионов на времена релаксации T_1 , T_2 и на скорость поверхностной релаксации ρ . Парамагнитные ионы (Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+}) могут содержаться в значительном количестве в поверхностном слое и в водных растворах, заполняющих поровое пространство [6]. Породы с высоким содержанием железа имеют большие значения ρ [7].

Величину ρ важно знать также для определения проницаемости K горных пород, если для этого используются импульсные ЯМР-спектрометры. Действительно, связь между K и ρ можно записать в виде [8]:

$$K = A\theta^C (\rho T_{2m})^B,$$

где θ – пористость (относительная); T_{2m} – среднее значение в распределении времен спин-спиновой релаксации для флюида; заполняющего поровое про-

странство горной породы; A – постоянная величина; C и B – коэффициенты степени. Обычно $2 < C < 4$, $B \cong 2$, т.к. считается, что проницаемость пропорциональна квадрату радиуса поры.

Основы метода определения скорости поверхностной релаксации с помощью импульсного ЯМР-спектрометра

В условиях пористых сред кривая релаксации сигнала спин-эхо может быть аппроксимирована двумя компонентами, входящими в показатель экспоненты:

$$\frac{1}{T_2} \approx \rho_2 \left(\frac{S}{V} \right)_p + \frac{D}{3} \gamma^2 \tau^2 G_0^2, \quad (1)$$

где D – коэффициент самодиффузии; τ – расстояние между импульсом и эхо-сигналом; $(S/V)_p$ – отношение поверхности к объему пор; ρ_2 – скорость поверхностной релаксации, вычисляемая из T_2 ; γ – гиромагнитное отношение для протона; G_0 – градиент магнитного поля в приемном контуре импульсного ЯМР-спектрометра. При одном значении постоянного градиента магнитного поля G_0 в зависимости от размера пор вклад слагаемых в величину T_2 будет меняться. Для исследуемых пористых сред величина первого слагаемого зависит как от размера пор, так и от величины ρ_2 . Для сферических пор $(S/V)_p = 3/R$, для цилиндрических $(S/V)_p = 2/R$, где R – радиус поры.

Возможны несколько вариантов. Если импульсный спектрометр работает в режиме релаксометра, то второе, диффузионное, слагаемое в (1) существенно меньше первого и им можно пренебречь (режим быстрой релаксации) [5]. Тогда определение распределения пор по размерам и их характерных размеров основано на формуле

$$\frac{1}{T_2} \approx \rho_2 \left(\frac{S}{V} \right)_p. \quad (2)$$

Выражение (2) справедливо и для времени спин-решеточной релаксации T_1 с соответствующим индексом для продольной скорости релаксации ρ_1 . Время спин-спиновой релаксации T_2 определяют из кривой релаксации амплитуды сигнала спин-эхо. Отношение $(S/V)_p$ для пор можно вычислить из сорбционных экспериментов при низких (78°C) температурах по сорбционной кривой азота или другими методами (рис. 1). Каждый прямоугольник показывает интервал значений продольной скорости релаксации ρ_1 , найденных для горных пород в различных лабораториях и для различных образцов. Наибольшие значения получаются при измерении изображений, наименьшие – при использовании отношения $(S/V)_p$, полученного из сорбционной кривой для N_2 .

Следует учитывать при этом, что T_2 , так же как время спин-решеточной релаксации T_1 , измеренное ЯМР-спектрометром, является величиной,

усредненной по всему объему угольного образца, размещенного в приемном

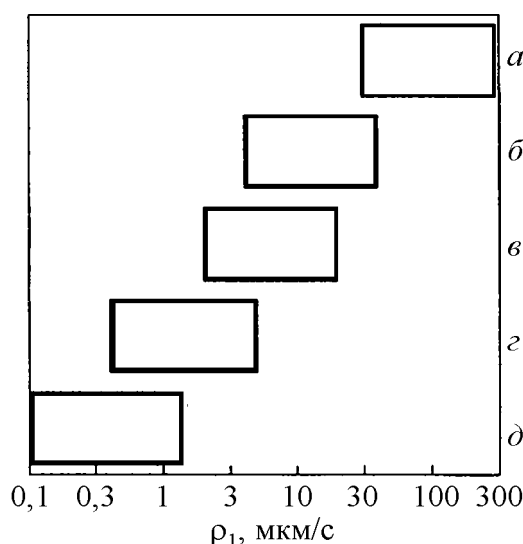


Рис. 1. Зависимость скорости поверхностной релаксации (surface relaxivity) от метода, который использовался для определения отношения поверхности к объему пор (S/V): *a* – анализ изображений (Pore Image Analysis); *б* – ЯМР с постоянным градиентом (PFG NMR); *в* – объемы пор определены при центрифугировании воды (Water Cap Pressure) или методом ртутной дифференциальной порометрии (Hg Diff porosimetry); *г* – полная площадь внутренней поверхности определена из работы расширения при инъекции ртути в пористую среду под давлением, полный объем пор равен объему инжескированной ртути (30,000-psi Hg Surface Area); *д* – газовая адсорбция методом BET (BET Gas adsorption) [7]

контуре спектрометра. Поэтому необходимо выделить компоненты сигнала, включающие водородсодержащее угольное вещество и ядра водорода, входящие в состав молекул флюида. Аппроксимация сигнала при этом проводится согласно выражению

$$I(t) = a \exp(-2t/T_{2c}) + b \exp(-2t/T_{2f}), \quad (3)$$

где T_{2c} и T_{2f} – времена спин-спиновой релаксации ядер водорода, входящих в состав угольного вещества и флюида соответственно.

В свою очередь, молекулы флюида в пространстве пор могут находиться в различных фазовых состояниях (рис. 2). Они могут сорбироваться на поверхности пор (адсорбированная вода). В более удаленных точках относительно поверхности вода находится в виде жидкости (объемная вода), в которой происходит обмен между молекулами этого состояния. Кроме этих состояний внутри пор существует также вода в виде пара.

Между этими фазами происходит взаимный обмен молекулами. Например, при быстром обмене между адсорбированными молекулами и молекулами объемной воды адсорбция носит характер нелокализованной. Если адсорбированная молекула совершает множество скачков между активными

центрами и только после этого покидает поверхность, адсорбция является локализованной. Все процессы определяются характерными временами обмена между фазовыми состояниями $\tau_{j,k}$ и их скоростями $\nu_{j,k}$.

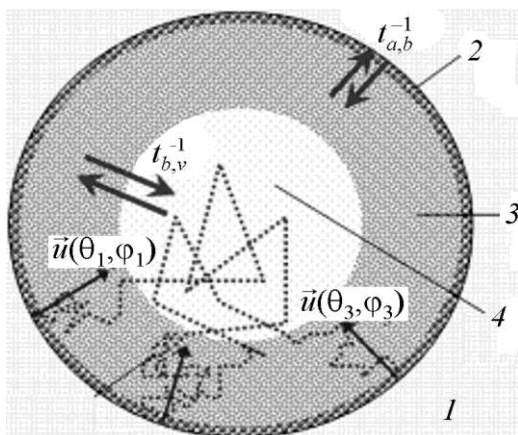


Рис. 2. Характерные времена обмена между фазовыми состояниями и скорости их осуществления адсорбированной жидкостью. 1 – твердая матрица, 2, 3, 4 – соответственно адсорбированная, объемная, парообразная фазы. Вектор ориентации относительно поверхности $\vec{u}(\theta, \varphi)$ представлен вместе со случайным движением молекулы, которая обменивается между тремя фазами [9]

Однако формулы (1) и (2) являются приближением для случая, когда время релаксации $T_{2,b}$ для объемной фазы флюида, заполняющего поры, значительно больше времени релаксации $T_{2,a}$ адсорбированных молекул. Кроме того, необходимо учитывать степень заполнения объема пор флюидом, которая характеризуется величиной f . То есть в общем виде измеренное время спин-решеточной (и спин-спиновой) релаксации определяется равенством [10]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1,b}} + \left(\frac{\lambda A}{V_0} \right)^2 \left(\frac{1}{T_{1,a}} - \frac{1}{T_{1,b}} \right) \frac{1}{f^2}. \quad (4)$$

Последнее выражение справедливо в случае быстрого обмена между фазами (нелокализованная адсорбция). В случае медленного обмена между фазами (локализованная адсорбция) выполняется равенство [10]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1,b}} + \frac{\lambda S}{V_0} \left(\frac{1}{T_{1,a}} - \frac{1}{T_{1,b}} \right) \frac{1}{f}, \quad (5)$$

где λ – толщина монослоя сорбата; S – площадь поверхности, покрытая сорбатом; V_0 – полный объем пор.

Значение ρ_2 в конкретном эксперименте можно получить по известным методикам [4, 11, 12], в которых предполагается вычисление времени спин-спиновой релаксации при изменении степени заполнения порового пространства монослоем адсорбата. Такая возможность вычисления $(S/V)_p$ появляется, если провести серию измерений при различных значениях влажности w одного образца [4].

Действительно, при изменении влажности пористых образцов скорость поверхностной релаксации ρ_2 может быть определена по тангенсу угла наклона зависимости $T_2(w)$. Согласно [4] для каждого измерения имеем

$$T_{2,j} = \left(\frac{m_0}{S\rho_2 \cdot \rho_w} \right) \cdot w_j, \quad (6)$$

где m_0 – масса сухого образца, S – площадь поверхности пор, w – влажность, ρ_w – плотность воды в объеме порового пространства, j – номер измерения. Поскольку $w_j = (m_j - m_0) / m_0$, после преобразований приходим к формуле

$$T_{2,j} = \left(\frac{m_{j,H_2O}}{S\rho_2 \cdot \rho_w} \right), \quad (7)$$

где $m_{j,H_2O} = m_j - m_0$ – масса воды, содержащейся в порах. Формула упрощается в большей степени, если подставить в предыдущее равенство $m_{j,H_2O} = \rho_w V$, где V – объем воды в порах.

Этот подход мы применили при исследовании различных пористых сред: силикагелей, пористого стекла и керамики, а также угольных образцов [4, 10, 11].

Второй вариант вычисления скорости поверхностной релаксации возможен при измерениях с помощью ЯМР-спектрометра, работающего в режиме двухимпульсной методики для определения времени спин-решеточной релаксации T_1 непосредственно из кривой релаксации намагниченности $M(t)$ в ее начале согласно выражению [2, 7]:

$$\rho_1 = - \left(\frac{V}{S} \right)_p \left(\frac{1}{M} \frac{dM}{dt} \right)_{t=0}, \quad (8)$$

где отношение $(V/S)_p$ тоже получено из сорбционных экспериментов. В этой формуле V означает объем пор. При это следует помнить, что на определение T_1 не оказывает влияние градиент магнитного поля G_0 в объеме контура спектрометра [13]. Поэтому нет необходимости учитывать диффузионное слагаемое в выражении (1).

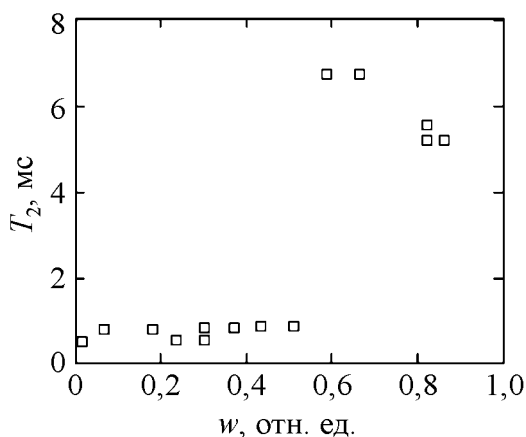
Определение скоростей релаксации для модельных образцов

Аналогичные измерения проведены нами для модельных образцов, какими являются силикагели с различными размерами пор. Для влагонасыщенных образцов с размерами пор $d = 1,4, 6,5, 26, 38$ нм были вычислены времена поверхностной релаксации по методике, включающей высушивание образцов при температурах (90–120)°С.

Для силикагелей, имеющих постоянное значение размера пор, характерна зависимость времени релаксации T_2 от степени насыщения образца сорбатом, представленная на рис. 3. При большом насыщении измерения дают достаточно высокие значения T_2 , указывающие на заполнение пор сорбатом. В дальнейшем значение T_2 стабилизируется, что позволяет использовать связь T_2 со скоростью поверхностной релаксации для определения послед-

ней согласно равенству (2). Для цилиндрических пор отношение $(V/S)_p = d/4$, где d – диаметр пор.

В наших экспериментах при насыщении образцов водой получено $\rho_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$ м/с из равенства (7) для силикагеля с диаметром пор 6,5 нм и $T_{2\text{эф}} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ с; для силикагеля 26 нм значение ρ_2 равно 0,78 мкм/с; для силикагеля геля ($d = 6,5$ нм)



38 нм – $\rho_2 \approx 1,0$ мкм/с. При вычислении ρ_2 полагали, что $\rho_w = 3,2 \cdot 10^{-2}$ кг/м³ соответствует плотности насыщенных паров воды в эксикаторе при температуре 30°C.

Задача вычисления ρ_2 усложняется, если измерения спин-эхо сигнала проводится для пористых сорбентов, для которых имеется некое распределение пор по размерам или их размер неизвестен. В этом случае может быть полезно приближение релаксационной кривой намагниченности, называемое «motionally averaging», которое соответствует случаю, когда размер поры L_S является наименьшим, т.е. $L_D \gg L_S$, где L_D – диффузионная длина, $L_D = \sqrt{D_0\tau}$ (D_0 – объемный коэффициент самодиффузии сорбата, τ – интервал между радиоимпульсами).

В этом случае размер пор связан с T_2 зависимостью

$$L_S = \left(\frac{120D_0}{\gamma^2 G_0^2 T_2} \right)^{1/4}, \quad (9)$$

где γ – гиромагнитное отношение для протона, G_0 – градиент магнитного поля в приемном контуре импульсного ЯМР-спектрометра, в котором размещен образец [14].

Определим скорость поверхностной релаксации для феррокерамики и пористого стекла, используя выражение (9). В отличие от силикагелей они имеют достаточно крупные поры (рис. 4), в которых реализуется режим свободной диффузии. Из формулы (7) следует выражение для ρ_2 :

$$\rho_2 = \frac{m_{j,H_2O}}{T_{2,j}S\rho_w} w = 23,8 \cdot \left(\frac{V}{S}\right)_p, \text{ см/с.} \quad (10)$$

Правая часть (10) получена для варианта $T_2 = 4,75 \cdot 10^{-3}$ с, $w = 0,113$. Поскольку образец насыщался непосредственно в пробирке с водой, принято $\rho_w = 1 \text{ г/см}^3$ и $m_{j,H_2O} = \rho_w V$. Для цилиндрических пор справедливо выражение $\rho_2 = 6L_s$, см/с. Диаметр пор $d = 15,3$ мкм был найден из (9) при

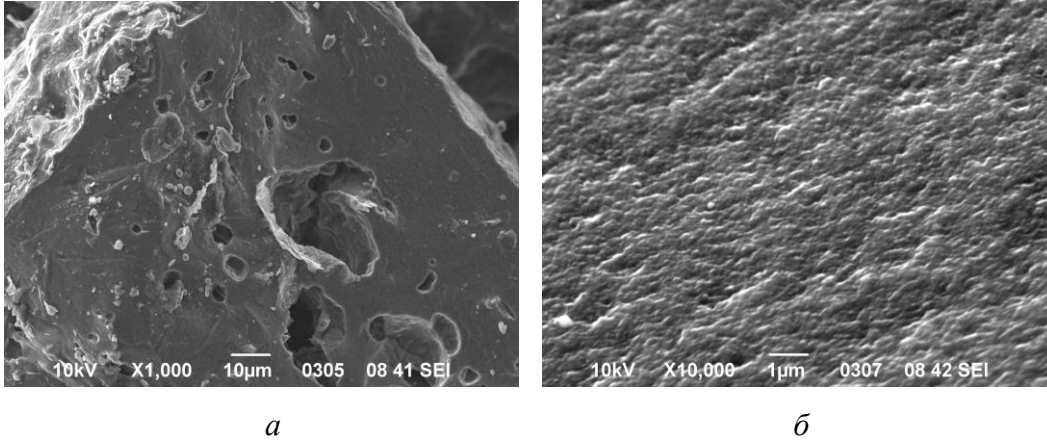


Рис. 4. Микрофотограммы, полученные с помощью растрового электронного микроскопа: *a* – феррокерамика, заметны поры с характерными размерами в несколько микрон; *б* – пористое стекло

$D_0 = 3,5 \cdot 10^{-5}$ см²/с, градиенте магнитного поля $G_0 = 90$ Э/см и времени спин-спиновой релаксации $T_2 = 5,16 \cdot 10^{-3}$ с, соответствующем максимальному заполнению пор. Подстановка в (10) при $(V/S)_p = d/4$ дает $\rho_2 = 8,9 \cdot 10^{-5}$ м/с.

Для пористого стекла при максимальной влажности получено $T_2 \approx 0,02$ с и $L_s = 10$ мкм. Тогда

$$\rho_2 = \frac{1}{T_2} \frac{d}{4} = \frac{L_s}{4T_2} = 6,2 \cdot 10^{-5} \text{ м/с.} \quad (11)$$

Таким образом, величины скорости поверхностной релаксации и размеры пор феррокерамики и пористого стекла сравнимы между собой.

Для сравнения двух методов, основанных на формулах (2) и (8), приведем результаты вычислений для силикагеля, имеющего средний размер пор $d = 6,5$ нм. Для вычислений использовали два спектра спин-эхо для T_2 , соответствующих двум значениям влажности. Для первого получено значение $T_2 = 3,72$ мс и $\rho_2 = 4,4 \cdot 10^{-7}$ м/с, для второго – $T_2 = 2,76$ мс и $\rho_2 = 6,0 \cdot 10^{-7}$ м/с. Определение ρ_1 для этих же вариантов согласно (8) дает близкие значения соответственно $7,5 \cdot 10^{-7}$ м/с и $1,1 \cdot 10^{-6}$ м/с.

Определение скоростей релаксации для угольных образцов

В отличие от модельных образцов угольное вещество содержит водород. Поэтому необходимо из общего сигнала спин-эхо выделить вклад, создаваемый только ядрами ^1H , относящимися к флюиду. Вычислим коэффициенты поверхностной релаксации для образцов углей, полученных из шахты им. А.И. Гаевого ГП «Артемуголь». Выбраны образцы, которые принадлежат различным маркам, но взяты с одного горизонта $H = 975$ м из различных пластов наклонного падения. Основные характеристики образцов представлены в табл. 1. Измерялись времена релаксации для исходных образцов и просушенных при 105°C .

Таблица 1

Номер образца	1	2	3	4	5	6
Марка	Ж	К			ОС	
Пласт	m_5^1	l_8'	k_5^2	k_5^1	k_3	k_2
Влажность, %	0,62	0,72	0,49	0,80	0,74	0,63
T_1 , мс						
сухой	495	213	345	210	169	182
исходный	301	163	256	137	108	128
T_2 , мкс						
сухой	15,6	28,6	29,6	28,2	28,7	25,6
исходный	21,6	28,6	26,8	30,5	31,2	29,3
Удельная поверхность, ВЕТ, A_p , $\text{м}^2/\text{г}$	$8,8 \cdot 10^{-2}$	$9,3 \cdot 10^{-2}$	$12,7 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-2}$	$13,3 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-2}$
$r_{\text{ср}} = (V/S)_p$ нм	9,8	102	14,5	200	7,3	11,1
ρ_2 , м/с	$9,1 \cdot 10^{-6}$	–	–	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$

Будем использовать значения времен релаксации для исходных увлажненных образцов, полученных с помощью аппроксимации экспериментальной кривой для сигнала спин-эхо одной экспоненциальной функцией. Для вычисления времени релаксации флюида (воды), содержащегося в поровом пространстве, $T_{2,f}$ более подходит формула для среднего взвешенного значения, поскольку результирующий сигнал релаксации амплитуды спин-эхо формируется как сумма двух независимых процессов: релаксация спинов ^1H водородсодержащей компоненты и спинов атомов водорода, входящих в состав молекулы воды. Поэтому для измеренного значения T_2 увлажненных образцов выполняется равенство

$$T_2 = (1-f)T_{2,c} + fT_{2,f}, \quad (12)$$

где f – относительное содержание атомов водорода, входящих только в состав флюида. Тогда время спин-спиновой релаксации для воды определится из выражения

$$T_{2,f} = f^{-1} [T_2 - (1-f)T_{2,c}]. \quad (13)$$

Влажность образца находили гравиметрическим методом путем его просушивания при температуре 105°C. Затем с учетом содержания углерода для данной марки угля вычисляли значение f .

Для определения скорости релаксации ρ_2 согласно формуле (2) воспользуемся измеренными значениями удельной поверхности и объема, полученных методом низкотемпературной адсорбции азота (табл. 1).

Приведем примеры таких вычислений. Для образца № 1, имеющего влажность 0,62, получаем $T_{2,f} = 1,08$ мс, которое соответствует воде, находящейся в объеме крупных пор. Точно так же были вычислены значения $T_{2,f}$ для других образцов углей. В зависимости от размера пор эта величина будет характеризовать степень подвижности и, следовательно, связи молекул воды с поверхностью пор. Чем меньше значение $T_{2,f}$, тем более связанной является вода в образце.

Данная методика была применена для других образцов углей. Образец угля марки ДГ из ш. Курахово-4 (пласт l'_2) в виде фракции (2 – 2,5) мм насыщали парами воды в эксикаторе в течение 12 сут. Результирующая влажность составила 9,5%. Получено время спин-спиновой релаксации: $T_2 = 256$ мкс для увлажненного образца, $T_{2,c} = 24,2$ мкс – для сухого. С учетом того, что для угля ДГ содержание углерода равно в среднем 82%, получено $f = 0,38$. Тогда $T_{2,f} = 635$ мкс. Согласно ВЕТ-методу удельная поверхность $A_p = 5,16$ см²/г. Для этого образца получено значение $\rho_2 = 2,4 \cdot 10^{-6}$ м/с (объем пор $V = 0,008$ см³/г, $(V/S)_p = 1,55 \cdot 10^{-9}$ м).

Была вычислена скорость релаксации для этого же угля по данным измерений образца с влажностью 1,43% из данных, полученных для времени спин-решеточной релаксации T_1 . После преобразования исходной кривой сигнала $M(f)$ (где f – частота повторений импульсов) к координатам $M(t)$ (где $t = 1000/f$) она была аппроксимирована уравнением прямой линии при малых значениях t . В данном случае имеем $M(t) = 7,52t - 28,7$, где t выражено в миллисекундах. Согласно экспериментальным данным для вычисления по формуле (8) примем $M(10) = 46,5$. Получено значение $\rho_1 = 2,5 \cdot 10^{-7}$ м/с.

Проведем аналогичные вычисления для антрацита (шахта «2-2 бис»). Значение скорости поверхностной релаксации $\rho_2 = 7,3 \cdot 10^{-4}$ м/с для него было вычислено ранее [4] из измерений времени спин-спиновой релаксации T_2 при различных значениях влажности по тангенсу угла наклона. В нашем случае для измерений T_1 приняты следующие значения: $A_p = 0,5$ м²/г, $(V/S)_p = 1,4 \cdot 10^{-6}$, и получено $\rho_1 = 4,6 \cdot 10^{-4}$ м/с для того же образца. Можно считать, что сходимость достаточно хорошая. Этот результат подтверждает более высокие значения скорости поверхностной релаксации для антрацита по сравнению с углями более ранних стадий метаморфизма.

Аналогично можно сравнить результаты, полученные ранее для угля Д (шахта Трудовская). В [4] были найдены значения $A_p = 17,2$ м²/г; $\rho_2 =$

$= 2,6 \cdot 10^{-3}$ м/с. В соответствии с (8) по данным для T_1 имеем уравнение $M(t) = 330t + 7,21$; $M(1) = 337,2$; $(V/S)_p = 4,5 \cdot 10^{-5}$ м³/м² и $\rho_1 = 4,4 \cdot 10^{-5}$ м/с.

Согласно данным, представленным в табл. 2, значения скорости поверхностной релаксации воды ρ_1 имеют достаточно большой интервал значений: наибольшее ($4,6 \cdot 10^{-4}$ м/с) получено для антрацита, наименьшее ($2,5 \cdot 10^{-7}$ м/с) для угля ДГ ранней стадии метаморфизма.

Распределение пор по размерам

Поскольку экспериментальные кривые намагниченности для продольного T_1 и поперечного T_2 времен релаксации аппроксимируются надежно только с помощью двух или более экспоненциальных функций, это означает, что на

Таблица 2

Образец	Шахта	ρ_1 , м/с
Антрацит	2-2 бис	$4,6 \cdot 10^{-4}$
ДГ	Курахово-4	$2,5 \cdot 10^{-7}$
Д	Трудовская	$4,4 \cdot 10^{-5}$
К-№1	им. А.И. Гаевого	$1,0 \cdot 10^{-6}$
К-№2	– // –	$2,0 \cdot 10^{-5}$
К-№3	– // –	$6,0 \cdot 10^{-7}$
К-№4	– // –	$3,6 \cdot 10^{-5}$
ОС-№5	– // –	$1,0 \cdot 10^{-6}$
ОС-№6	– // –	$2,4 \cdot 10^{-6}$

различных отрезках кривая релаксации будет иметь различные углы наклона к оси абсцисс. Эти различия указывают на то, что сигнал спин-эхо образуется в системе пор, имеющих разные размеры и локальные физические характеристики поверхности. В общем случае полный сигнал спин-эхо, означающий изменение намагниченности ядер водорода при изменении времени запыздывания спин-эхо относительно радиочастотного импульса t , можно представить в виде суммы экспоненциальных функций с весовыми коэффициентами m_2 :

$$M(t) = \sum_i m_2(T_{2i}) \exp\left(-\frac{t}{T_{2i}}\right).$$

Это представление кривой релаксации амплитуды сигнала дает возможность вычислить не только среднее значение T_2 , но и плотность вероятности распределения $p(T_2)$, из которого, зная скорость релаксации ρ_2 , можно определить распределение пор по размерам в угольном веществе. Поскольку времена спин-спиновой T_2 и спин-решеточной T_1 релаксации могут существенно отличаться для одного образца (обычно $T_2 \ll T_1$), то и скорости релаксации ρ_1 , ρ_2 будут иметь различные значения. Действительно, оба метода вы-

числения распределения пор по размерам $p(r)$ должны приводить к идентичным результатам. Следует ожидать, что в нашем случае должно выполняться неравенство $\rho_1 \ll \rho_2$, что следует из предыдущего раздела. Пример определения $p(r)$ для четырех образцов показан на рис. 5 [13].

Задача расчета распределения времен релаксации T_2 является некорректно поставленной и сводится к решению интегрального уравнения

$$M(t) = \int_0^{\infty} p(T_2)K(t, T_2)dT_2 + \varepsilon(t), \quad (14)$$

в котором имеется шумовая компонента $\varepsilon(t)$. Таким образом, необходимо минимизировать невязку ε между экспериментальными данными и теоретической моделью:

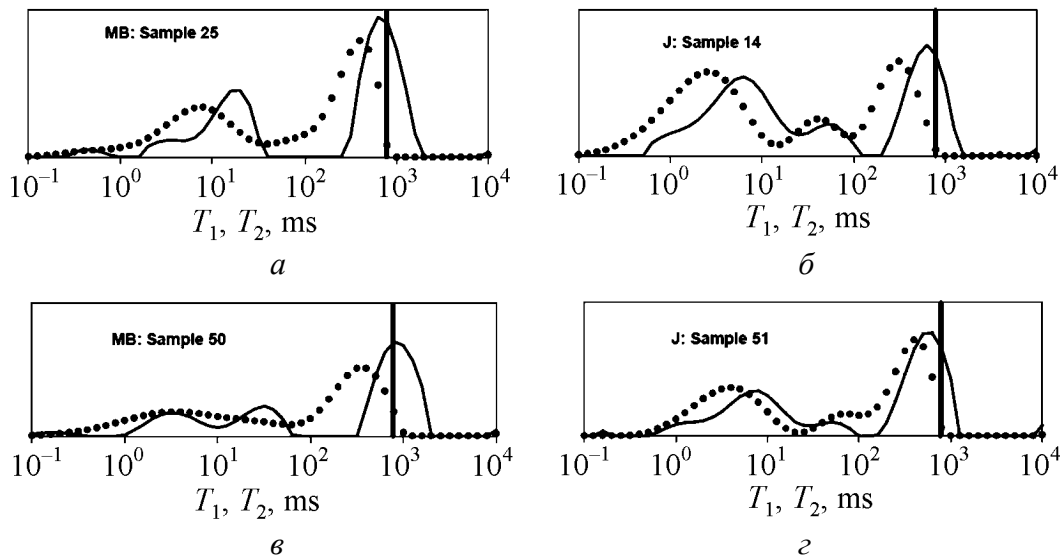


Рис. 5. Распределение времен релаксаций T_1 (—) и T_2 (····) для четырех образцов, насыщенных водой. Вертикальными линиями отмечены времена релаксации T_1 и T_2 для объемной воды [13]. Сдвиг пиков распределений для T_2 в сторону малых значений обусловлен диффузионной составляющей в сигнале спин-эхо

$$\varepsilon = \sum_i \left[M(t_i) - \sum_i m_i \exp\left(-\frac{t_j}{T_{2i}}\right) \right]^2$$

Для решения интегрального уравнения Фредгольма первого рода (14) используется метод Тихонова с параметром регуляризации α [15]. Оптимальный вариант решения определяется, исходя из минимума невязки между экспериментальными точками и решением интегрального уравнения. На языке функционального анализа – необходимо минимизировать функционал

$$T_a[p] = \|M - Kp\|_J^2 + \alpha\Omega[p].$$

Стабилизирующий функционал $\Omega[p]$ обычно содержит априорную информацию о решении. Необходимо его использовать в виде

$$\Omega[p] = \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} \left[\frac{dp(T_2)}{dT_2} \right]^2 dT_2,$$

что означает непрерывность первой производной распределения $p(T_2)$.

Решение уравнения (14) получали с помощью программного пакета GNOM, который позволяет находить разумные виды распределения времени спин-спиновой релаксации T_2 влагонасыщенных образцов (рис. 6). Переход к распределению пор по размерам для наших задач проводили с учетом связи плотностей распределений двух случайных величин, известной из теории вероятностей в виде равенства:

$$p(r) = p(T_2) \frac{dT_2}{dr}.$$

Из рис. 6 следует, что при уменьшении влажности максимумы распределений T_2 сдвигаются в сторону малых значений, а распределения близки к логарифмически-нормальному закону и не обладают полной симметрией.

Другой пример относится к модельному образцу. На рис. 7 представлена плотность распределения размера пор, полученная для силикагеля Sil65 при влажности 0,7%. Как видно, этот тип силикагеля имеет достаточно большую дисперсию в размерах пор. Полученное выше значение поверхностной релаксации с помощью (2) позволило перейти от распределения T_2 к распределению пор по размерам. При этом среднее значение T_2 соответствует максимуму распределения, представленному на рис. 7.

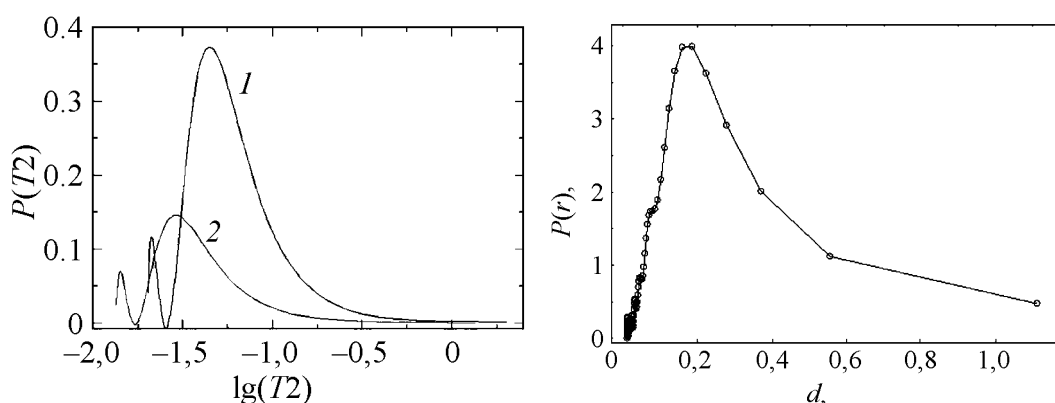


Рис. 6. Распределение времени спин-спиновой релаксации в антраците для значений влажности, %: 1 – 6,4, 2 – 3,6

Рис. 7. Распределение пор по размерам для образца силикагеля Sil65.

Заключение

Полученные значения скорости поверхностной релаксации для угольных образцов отражают их диапазон для всего ряда метаморфизма. В каждом отдельном случае определение величин ρ_1 , ρ_2 для угольных образцов является актуальной задачей. Отсутствие равенства $\rho_1 = \rho_2$ соответствует условию $T_1 \gg \gg T_2$ и характеризует механизмы взаимодействия флюида с поверхностью порового пространства и физико-химические особенности состава угольного вещества [16]. Поскольку время спин-решеточной релаксации T_1 связано с переходами между энергетическими уровнями ядерных спинов, неравенство $T_1 \gg T_2$ (медленная релаксация) означает, что эти переходы будут адиабатически маловероятны, а для времени адсорбции флюида τ_a будет выполняться неравенство $\omega_0 \tau_a \gg 1$, где $\omega_0 = \gamma H_0$ – резонансная частота поглощения спинов протона в магнитном поле. Из общих представлений теории элементарных процессов следует, что $T_1 \sim T_2 e^{\omega_0 \tau_a}$. Поэтому для воды $\omega_0 = 2\pi f_0 = 2\pi \cdot 20$ МГц = $1,3 \cdot 10^8$ рад/с имеем $\tau_a \gg 1/\omega_0 = 7,7 \cdot 10^{-9}$ с при температурном режиме работы ЯМР-спектрометра (35–40)°С. Сравнивая реальные значения времен релаксации для образцов угля 3, 4, получаем $T_1/T_2 = 1930$ и $\tau_a \cong 6 \cdot 10^{-8}$ с.

Обратим внимание на особенности двух образцов, обозначенных №3 и №4. Они относятся к одной марке К с выходом летучих 21 и 25% соответственно. Образец № 3 принадлежит пласту k_5^2 , который отнесен к угрожаемому, в то время как пласт k_5^1 (образец №4) является выбросоопасным. Еще одна характеристика, которая их различает, это естественная влажность 1,5 и 4,7% соответственно согласно паспорту образцов. Полученные для них значения ρ_2 существенно отличаются (см. табл. 2). Для выбросоопасного пласта $\rho_2 = 3,6 \cdot 10^{-5}$ м/с, которое почти в 60 раз больше этой величины для угрожаемого пласта. Это означает, что вода в большей степени взаимодействует с поверхностью выбросоопасного угля, создавая более благоприятные условия для эмиссии метана в условиях заполнения объема пор водно-метановой смесью. Данное заключение подтверждает результаты исследования скорости эмиссии метана из увлажненных образцов углей, полученные в работе [17].

Таким образом, скорость поверхностной релаксации, характеризующая силу связи жидкого флюида с поверхностью пор, может быть еще одним параметром, позволяющим сделать вывод о вероятности выбросов метана.

1. *Straley C.* Magnetic resonance, digital image analysis, and permeability of porous media / C. Straley, A. Matteson, S. Feng et al. // Appl. Phys. Lett. – 1987.– Vol. 51. – P. 1146–1148.

2. *Halperin W.P.* Magnetic resonance relaxation in porous media / W.P. Halperin, F.D. D’Orazio, S. Bhattacharya, J.C. Tarczoz // In: Molecular dynamics in restricted geometries, chapter 11; eds Klafter J. and Drake J .M., New York: Wiley Interscience Publications, 1989. – P. 311–350.
3. *Kleinberg R.L.* Mechanism of NMR relaxation of fluids in rock / R.L. Kleinberg, W.E. Kenyon, P.P. Mitra // J. Magnetic Resonance, Series A. – 1994. – Vol. 108, N. 2. – P. 206–214.
4. *Василенко Т.А.* Исследование структуры ископаемых углей методом ЯМР спектроскопии / Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, Г.А. Троицкий и др. // Физика и техника высоких давлений. – 2008.– Т. 18, № 2. – С. 128–136.
5. *Keating K.* The effect of spatial variation in surface relaxivity on nuclear magnetic resonance relaxation rates / K. Keating, R. Knight // Geophysics. – 2012. – Vol. 77, N. 5. – P. E365–E377.
6. *Mitreiter I.* Investigation of Iron(III)-Release in the Pore Water of Natural Sands by NMR Relaxometry / I. Mitreiter, S.E. Oswald, F. Stallmach // The Open Magnetic Resonance Journal. – 2010. – N 3. – P. 46–51.
7. *Kleinberg R.L.* Nuclear magnetic resonance/ Kleinberg R.L. // in Methods in the physics of porous media, ed. Pozen Wong: Academic press, 1999. – P. 337–385.
8. *Machado V.* Analyzing the petrophysics of carbonates drilled with oil-mad mud / V. Machado, P. Frederico, P. Netto et al. // World of Oil. – 2011. – № 11. – P. 81–88.
9. *Mattea C.* Molecular dynamics in porous media studied by Nuclear Magnetic Resonance Techniques / C. Mattea // Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat. der Fakultät Naturwissenschaften der Universität Ulm, Argentinien Ulm, 2006. – 105 p.
10. *Mattea C.* Molecular exchange dynamics in partially filled microscale and nanoscale pores of silica glasses studied by field-cycling nuclear magnetic resonance relaxometry / C. Mattea, R. Kimmich, I. Ardelean et al // J Chem Phys. – 2004. – Vol. 121. – P. 10648(9)
11. *D’Orazio F.* Molecular diffusion and nuclear-magnetic-resonance relaxation of water in unsaturated porous silica glass / F. D’Orazio, S. Bhattacharja, W.P. Halperin et al. // Phys. Rev. B. 1990. – Vol. 42, N 16. – P. 9810–9818.
12. *Алексеев А.Д.* Поперечная ЯМР-релаксация протонов воды в силикагелях / А.Д. Алексеев, Г.А. Троицкий, Е.В.Ульянова и др. // Физика и техника высоких давлений. – 1999. – Т 9, №4.– С. 104–110.
13. *Shafer J.L.* Diffusion Effects on NMR Response of Oil & Water in Rock: Impact of Internal Gradients / J.L. Shafer, D. Mardon, J. Gardner // International Symposium of the Society of Core Analysts (SCA). – 1999. – P. 16–26.
14. *Mitra P.P.* Effects of microgeometry and surface relaxation on NMR pulsed-field-gradient experiments: simple pore geometries / P.P. Mitra, P.N. Sen. // Phys. Rev. B. – 1992. – Vol. 45. – P.143–156.
15. *Svergun D.I.* Determination of the regularization parameter in indirect–transform methods using perceptual criteria / D. I. Svergun // J. Appl. Cryst. –1992. – Vol. 25. – P. 495–503.
16. *Перепоухов А.М.* Исследование порового пространства силикатов и протонной релаксации флюида магнитно-резонансными методами / А.М. Перепоухов, О.В. Кишенков, С. В. Гуденко и др. // Труды МФТИ. – 2013. – Т. 5, № 3. – С. 154–163.

17. *Василенко Т.А.* Влияние увлажнения на энергию связи метана с угольным веществом / Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, А.Н. Молчанов и др. // Наукові праці УкрНДМІ НАН України. – 2013. – № 13 (ч. I) – С. 174–182.

Т.А. Василенко, В.Г. Гринев, А.К. Кірілов, О.М. Молчанов, Г.А. Троїцький, М.М. Циба

ШВИДКІСТЬ ПОВЕРХНЕВОЇ РЕЛАКСАЦІЇ ВУГІЛЛЯ ДОНЕЦЬКОГО БАСЕЙНУ

Методом протонного ядерного магнітного резонансу (ЯМР) отримано значення швидкості поверхневої релаксації для вугілля різних стадій метаморфізму. Обговорюються особливості застосування методу ЯМР для релаксаційного і дифузійного режиму роботи імпульсного спектрометра. Представлені значення швидкості поверхневої релаксації для модельних матеріалів: силікагелю, пористого скла і кераміки.

Ключові слова: швидкість поверхневої релаксації, проникність, модельні зразки, викопний вугілля, ядерний магнітний резонанс

Т.А. Vasilenko, V.G. Grinev, A.K. Kirillov, A.N. Molchanov, G.A. Troitskii, N.N. Tsyba

THE SURFACE RELAXIVITY FOR COALS OF DONETS BASIN

The values of the surface relaxivity by the method of proton nuclear magnetic resonance (NMR) obtained for coals of different stages of metamorphism. The features of using of pulsed NMR spectrometer at relaxation and diffusion mode of operation are discussed. The values of the surface relaxivity for the model materials as silica gel, porous glass, and ceramics are presented.

Keywords: surface relaxivity, permeability, model samples, fossil coal, nuclear magnetic resonance