

УДК 538.955+537.635+547.912+539.213.2

ВОЗМОЖНОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ ЯМР СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКОЙ ОРГАНИЗАЦИИ АСФАЛЬТЕНОВ В БЛОКЕ

Н.В. Шкаликков, В.Д. Скурда

Аннотация

На примере исследования ядерной магнитной релаксации асфальтенов, выделенных из трех различных нефтей, установлена корреляция между параметрами релаксационного затухания и структурно-групповым составом нефти. Показано, что главной характеристикой ядерной магнитной релаксации асфальтенов в блоке является доля P_s так называемой твердотельной компоненты, которая характеризуется свойственным только твердым телам малым ($\sim 10^{-5}$ с) временем поперечной релаксации T_{2s} .

В качестве основной экспериментальной методики для исследования структурно-динамических свойств асфальтенов использовалась импульсная последовательность Solid-Echo ($90^\circ - \tau - 90^\circ_{90^\circ} - \tau$ - сигнал твердотельного эха). На основе сравнительного анализа данных импульсного и стационарного ЯМР показано, что наиболее корректная информация о доле P_s может быть получена путем регистрации формы сигнала твердотельного эха при разных значениях τ и последующей экстраполяции извлекаемых из нее параметров на время $\tau = 0$.

Ключевые слова: ядерный магнитный резонанс, методика Solid-Echo, твердотельное эхо, спад свободной индукции, асфальтены.

Введение

Асфальтены представляют собой класс полярных полициклических соединений, входящих в состав нефти. Повышенный интерес к их исследованию обусловлен общепринятым мнением [1, 2] о существовании сильной связи между физико-химическими свойствами нефтей и содержанием в них даже малого количества асфальтенов. В первом приближении [3] строение молекулы асфальтена можно представить в виде конденсированных ароматических колец, к которым примыкают алифатические цепи. Особенности химического строения молекул асфальтенов обуславливают их повышенную способность [4, 5] к образованию надмолекулярных структур, в изучении которых немаловажную роль играет метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), причем, как правило, такие исследования [6] проводятся в растворах асфальтенов. Очевидно, что образуемые молекулами асфальтенов надмолекулярные образования будут существенным образом зависеть как от их внутреннего строения, так и от взаимодействия с молекулами растворителя. В связи с этим представляется интересным получение данных о структурно-динамических свойствах асфальтенов не только в растворах, но и в блоке.

Наши предыдущие исследования [7] асфальтенов в блоке методом ^1H ЯМР показали, что релаксационное затухание для них даже при комнатной температуре характеризуется достаточно сложной функцией времени и может быть представлено в виде суммы компонент лоренцевых и гауссовой форм с достаточно сильно различающимися значениями времен релаксации. Разумно предположить, что компоненты лоренцевой формы с временами поперечной релаксации порядка 10^{-4} с

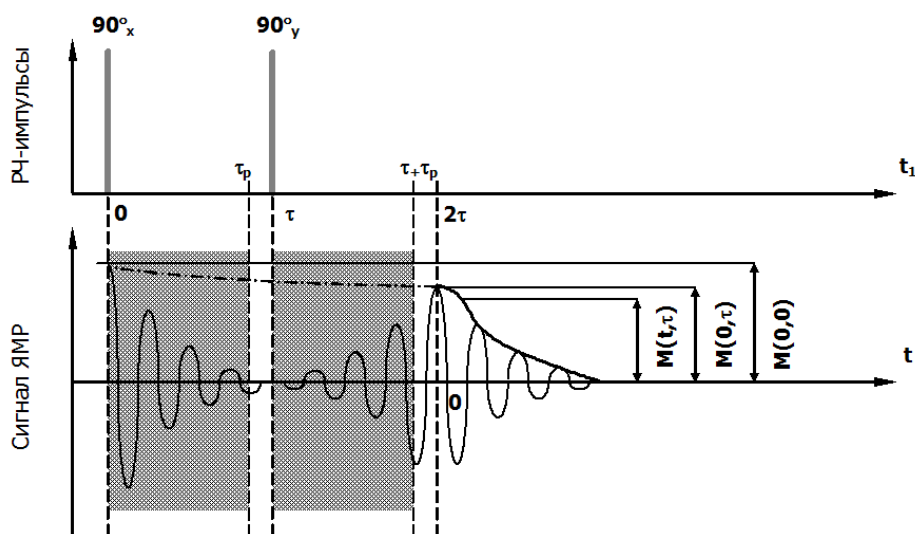


Рис. 1. Двухимпульсная методика Solid-Echo

(и более) относятся к протонам подвижных фрагментов алифатических цепей, а протоны таких элементов структуры асфальтовых молекул, как ароматические кольца и непосредственно связанные с ними фрагменты алифатических цепей, определяют компоненту гауссовой формы, характеризующуюся временем поперечной релаксации порядка 10^{-5} с. Столь малое, свойственное ЯМР в твердом теле, время релаксации этой компоненты позволяет, в принципе, достаточно легко отличить ее от компонент сигнала с лоренцевой формой затухания даже при регистрации сигнала ЯМР в простейшем варианте – в виде спада свободной индукции (ССИ) после одиночного радиочастотного 90° -ного импульса. С одной стороны, это обстоятельство обеспечивает высокую информативность сигнала ЯМР в изучении асфальтенов, а с другой – приводит к проблемам корректной регистрации сигнала в микросекундной области времен.

Известно [8, 9], что в процессе возбуждения спиновой системы ядер мощным радиочастотным импульсом происходит сильная перегрузка высокочувствительного приемного тракта ЯМР аппаратуры, в результате чего сигнал ССИ невозможно зарегистрировать на временах, меньших времени парализации (мертвое время) τ_p . Стандартная аппаратура импульсного ЯМР характеризуется временами парализации τ_p , значения которых (3–20 мкс, а в некоторых случаях больше) могут быть сравнимы с характерными временами поперечной релаксации сигнала ЯМР. Поэтому на практике для восстановления информации о форме сигнала ССИ на временах меньших τ_p используют различные импульсные методики, к которым прежде всего относится методика (см. рис. 1) Solid-Echo [10, 11]. Квантово-механические расчеты [12] показали, что использование последовательности Solid-Echo ($90^\circ_x - \tau - 90^\circ_y - \tau$ – регистрация эхо-сигнала) позволяет частично обратить обусловленное диполь-дипольными взаимодействиями затухание поперечной намагниченности к моменту времени 2τ , соответствующему максимуму амплитуды так называемого сигнала твердотельного эха.

По определению методика Solid-Echo находит применение при исследовании твердых тел, при этом стоит отметить теоретическую работу [13], результаты которой указывают на совпадение форм сигналов твердотельного эха и ССИ в приближении малых времен τ . Попытки учета модуляции диполь-дипольных взаи-

модействий за счет тепловых движений (например, [14]) показывают, что время появления максимума сигнала твердотельного эха и его амплитуда могут зависеть от времени корреляции молекулярных движений. В целом вопрос о влиянии тепловых движений на форму сигнала твердотельного эха недостаточно хорошо изучен, а с учетом многообразия мод молекулярных движений и типов исследуемых объектов, включая многофазные, попытки найти какое-либо общее решение теоретическим путем представляются неэффективными. В связи с этим допущение о воспроизведении сигналом твердотельного эха формы сигнала ССИ [13] требует дополнительного экспериментального обоснования, в особенности для многофазных систем. Что касается асфальтенов, то, учитывая чрезвычайную сложность их строения, доказательство применимости к ним методики Solid-Echo экспериментальным путем может оказаться не только более продуктивным, но единственно возможным. Попытка получить такое доказательство, основываясь только на сопоставлении экспериментальных данных, является целью настоящей работы.

1. Образцы и методики эксперимента

В качестве объектов исследования для настоящей работы были выбраны образцы асфальтенов, выделенные из трех нефтей: нефть Дачного месторождения, битум Мордово-Кармальского месторождения и нефть Мамуринского месторождения. Как отмечалось в [7], каждая из этих нефтей характеризуется индивидуальными особенностями структурно-группового состава. Так, нефть Дачного месторождения характеризуется высоким содержанием асфальтенов, битум Мордово-Кармальского месторождения – повышенным содержанием смол, а нефть Мамуринского месторождения – самым высоким содержанием парафинов в ряду выбранных нефтей.

Выделение асфальтенов производилось путем осаждения из раствора соответствующей нефти в петролейном эфире при соотношении объемов растворителя и нефти, равном 40 : 1. Полученный осадок многократно промывался петролейным эфиром на фильтре в аппарате Сокслета при температуре +60 °С. После этого с целью удаления из полученного осадка неуглеводородных примесей последовательно выполнялись следующие процедуры: растворение полученного осадка в бензоле; отбор растворителя вместе с растворившейся частью; принудительное выпаривание бензола из полученного раствора. На последнем этапе полученный остаток сушился под вакуумом (10^{-2} мм рт. ст.) до тех пор, пока масса порошка асфальтенов не переставала уменьшаться. Таким образом, из нефти Дачного месторождения, битума Мордово-Кармальского месторождения и нефти Мамуринского месторождения были выделены образцы асфальтенов, которым для краткости придадим условные обозначения А, Б и В соответственно.

Сигналы ^1H ЯМР твердотельного эха образцов асфальтенов, находящихся при температуре 293 К, регистрировались на аппаратуре импульсного ЯМР, характеризующейся резонансной частотой $\omega_0/2\pi = 19.08$ МГц на ядрах ^1H , длительностью 90° -ного радиочастотного импульса 2.5 мкс, временем парализации $\tau_p = 13$ мкс приемного тракта и неоднородностью магнитного поля 0.01 Гс/см. Обработка сигналов твердотельного эха основывалась на их представлении в виде двухпараметрической функции $M(t, \tau)$, где τ – временной интервал между радиочастотными импульсами в методике Solid-Echo; t – время, отсчет которого начинается по прошествии удвоенного времени τ с момента подачи первого радиочастотного импульса, то есть с момента времени, соответствующего максимуму сигнала твердотельного эха. Сигналы твердотельного эха $M(t, \tau)$ исследуемых образцов асфальтенов представлялись в виде суммы экспоненциальных компонент лоренцевой и гауссо-

вой форм по следующим формулам:

$$\begin{aligned}
 M(t, \tau) &= M_a(t, \tau) + M_s(t, \tau), \\
 M_a(t, \tau) &= M_a(0, \tau) \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_{2a}(\tau)}\right), \\
 M_s(t, \tau) &= M_s(0, \tau) \cdot \exp\left(-\left(\frac{t}{T_{2s}(\tau)}\right)^2\right),
 \end{aligned} \tag{1}$$

где $M_a(0, \tau)$ и $M_s(0, \tau)$ – амплитуды лоренцевой и гауссовой компонент соответственно в максимуме сигнала твердотельного эха; $T_{2a}(\tau)$ и $T_{2s}(\tau)$ – времена поперечной релаксации для лоренцевой и гауссовой компонент соответственно. В общем виде в формулах (1) допускается, что функциями интервала времени τ являются не только амплитуды компонент, но и соответствующие им времена поперечной релаксации $T_{2a}(\tau)$ и $T_{2s}(\tau)$.

Несмотря на то что сигналы твердотельного эха для всех исследованных образцов асфальтенов удовлетворительно описываются суммой одной лоренцевой и одной гауссовой компонент, необходимо отдавать себе отчет в том, что в связи со сложным молекулярным и надмолекулярным строением асфальтенов возможны ситуации, когда для описания формы сигнала твердотельного эха асфальтенов может потребоваться введение большего количества экспоненциальных компонент. В частности, характерное для асфальтенов широкое многообразие алифатических цепей, различающихся, в том числе и по подвижности, может потребовать введения набора компонент лоренцевой формы.

В оценке применимости методики Solid-Echo к исследованиям асфальтенов мы использовали также возможности классических методик стационарного ЯМР. Несмотря на очевидные недостатки, связанные прежде всего с малой чувствительностью, стационарный ЯМР имеет одно важное преимущество. Оно заключается в том, что информация, получаемая из анализа спектров поглощения, по определению свободна от таких, свойственных импульсному ЯМР, искажающих факторов, как потеря сигнала ЯМР в течение времени парализации.

Производные спектров поглощения ^1H ЯМР образцов асфальтенов, находящихся при температуре 293 К, регистрировались на аппаратуре стационарного ЯМР путем протяжки частоты радиочастотного поля H_1 при заданном значении амплитуды частотной модуляции. Величина постоянного магнитного поля H_0 оставалась при этом фиксированной. Обработка экспериментальных спектров осуществлялась с помощью метода наименьших квадратов путем аппроксимации экспериментальных точек с помощью функции, представляющей собой сумму производных линий лоренцевой и гауссовой форм. При этом для описания линий лоренцевой и гауссовой форм использовались соответствующие относительные интегральные интенсивности I_a и I_s , а также соответствующие полуширины на полувысоте δ_a и δ_s .

Так как известно, что спектр поглощения ЯМР и сигнал ССИ связаны между собой преобразованием Фурье, выполнялась процедура вычисления обратного Фурье-преобразования от первообразной функции формы линии производной спектра поглощения ^1H ЯМР асфальтенов. Последняя процедура позволяет получить для асфальтенов функцию, описывающую процесс спин-спиновой релаксации во временной области. В дальнейшем получаемую таким способом функцию будем обозначать как ССИ*. Параметры экспоненциального разложения функции ССИ* для образцов асфальтенов вычислялись с использованием спектральных характе-

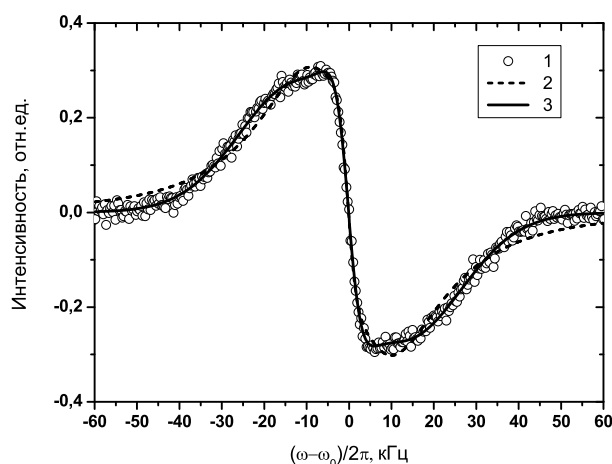


Рис. 2. Производная спектра поглощения для образца А (символы 1). Кривые 2 и 3 представляют собой результат аппроксимации экспериментальных точек с помощью суммы производных двух линий: обе линии характеризуются лоренцевой формой (кривая 2); одна из линий характеризуется лоренцевой формой, а другая – гауссовой (кривая 3)

ристик (I_a , I_s , δ_a , δ_s) путем подстановки их значений в следующие формулы:

$$\begin{aligned}
 P_a &= I_a, \\
 T_{2a} &= \frac{1}{2\pi\delta_a}, \\
 P_s &= I_s, \\
 T_{2s} &= \frac{\sqrt{\ln 2}}{\pi\delta_s},
 \end{aligned} \tag{2}$$

где P_a и P_s – доли экспоненциальных компонент лоренцевой и гауссовой форм с соответствующими временами T_{2a} и T_{2s} поперечной релаксации. Отметим, что форма вычисляемой функции ССИ* должна воспроизводить форму сигнала ССИ, регистрируемого экспериментально методом импульсного ЯМР. При этом информацию о поведении рассчитанной вышеуказанным способом функции ССИ* в области малых времен можно использовать с целью восстановления утраченной информации о поведении сигнала ССИ на временах, меньших времени парализации τ_p .

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На первом этапе на примере образца А совместно проанализируем экспериментальные данные, полученные с помощью методики Solid-Echo и метода стационарного ЯМР. Сначала остановимся на анализе экспериментальных данных, полученных с помощью метода стационарного ЯМР. Производная спектра поглощения для образца А, измеренная на резонансной частоте $\omega_0/2\pi = 20.0$ МГц при значении амплитуды частотной модуляции 3.5 кГц, изображена на рис. 2.

В результате аппроксимации экспериментальных точек с помощью суммы производных двух спектральных линий для вариантов, когда обе линии удовлетворяли лоренцевой или гауссовой формам либо их комбинации, было найдено, что минимальные среднеквадратические отклонения (СКО) аппроксимационных кривых от

Табл. 1

Параметры спектральных линий лоренцевой и гауссовой форм, полученные в результате разложения производной спектра поглощения образца А

Образец асфальтенов	I_a , %	δ_a , кГц	I_s , %	δ_s , кГц
А	14.4 ± 3.0	6.7 ± 0.5	85.6 ± 3.0	18.3 ± 1.0

экспериментальных точек принимают значения $22.6 \cdot 10^{-3}$, $10.9 \cdot 10^{-3}$ и $9.6 \cdot 10^{-3}$ соответственно для случаев Лоренц–Лоренц, Гаусс–Гаусс и Лоренц–Гаусс. Результат аппроксимации экспериментальных точек с помощью суммы производных двух линий лоренцевой формы (максимальное значение СКО в ряду указанных) представлен на рис. 2 (кривая 2) и, действительно, наглядно демонстрирует неудовлетворительное согласие с экспериментом. В то же время для случая, когда аппроксимирующая функция представлялась суммой производных линий лоренцевой и гауссовой форм (минимальное значение СКО в ряду указанных), наблюдается и наилучшее совпадение с экспериментом (см. рис. 2, кривая 3). Таким образом, производная спектра поглощения для образца А наилучшим образом описывается суммой производных двух спектральных линий, одна из которых характеризуется лоренцевой формой, а другая – гауссовой. В результате аппроксимации производной спектра поглощения были получены спектральные характеристики соответствующих линий. Так, в табл. 1 для образца А представлены относительные интегральные интенсивности I_a и I_s , а также значения полуширины на полувысоте δ_a и δ_s для линий лоренцевой и гауссовой форм соответственно.

Обсуждая возможность влияния амплитуды частотной модуляции на форму регистрируемой производной спектра поглощения ЯМР, заметим, что аналогичные измерения проводились и при значении амплитуды частотной модуляции 1.75 кГц, для которых не наблюдалось существенных изменений в параметрах разложения производной спектра поглощения по сравнению с данными, представленными в табл. 1. Таким образом, полученные значения спектральных характеристик отражают достаточно объективную информацию об исследуемой системе, несмотря на высокую погрешность.

Теперь остановимся на анализе сигналов твердотельного эха для образца А. Поскольку ранее было установлено [7], что при увеличении временного интервала τ в методике Solid-Echo уменьшается амплитуда $M(0, \tau)$ сигнала твердотельного эха, важно проследить, происходит ли при этом искажение формы сигнала твердотельного эха в сравнении с формой функции ССИ*. На рис. 3 представлены нормированные по амплитуде сигналы твердотельного эха $M(t, \tau)/M(0, \tau)$, зарегистрированные при различных временах τ , и функция ССИ* $M(t)/M(0)$, вычисленная по данным метода стационарного ЯМР, для образца А.

Можно заметить (см. рис. 3), что для образца А ни при одном из значений τ форма сигнала твердотельного эха не совпадает с формой функции ССИ*. Наблюдаемое при этом различие тем больше, чем больше значение времени τ . Так, форма сигнала $M(t, \tau)/M(0, \tau)$, зарегистрированного при наибольшем времени $\tau = 40$ мкс (символы 3), оказывается наиболее сильно отличающейся от формы ССИ* (кривая 4).

Для более детального анализа зависимости формы сигнала твердотельного эха $M(t, \tau)$ образца А от времени τ выполнялось разложение сигналов $M(t, \tau)$ на экспоненциальные компоненты по формуле (1) и выявлялись такие параметры разложения, которые зависят от времени τ . Было установлено, что значения времен поперечной релаксации T_{2a} и T_{2s} в первом приближении не зависят от времени τ и в пределах погрешности измерений совпадают с соответствующими значени-

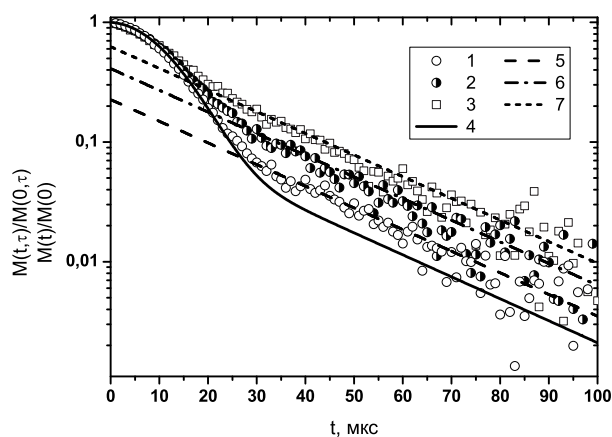


Рис. 3. Нормированные по амплитуде сигналы твердотельного эха $M(t, \tau)/M(0, \tau)$ образца А, зарегистрированные при $\tau = 11$ мкс (символы 1), $\tau = 25$ мкс (символы 2) и $\tau = 40$ мкс (символы 3). Сплошной линией 4 изображена функция ССИ* $M(t)/M(0)$ для образца А. Пунктирными линиями 5, 6 и 7 изображены результирующие линии аппроксимации для компонент лоренцевой формы в сигналах твердотельного эха, зарегистрированных при $\tau = 11, 25, 40$ мкс соответственно

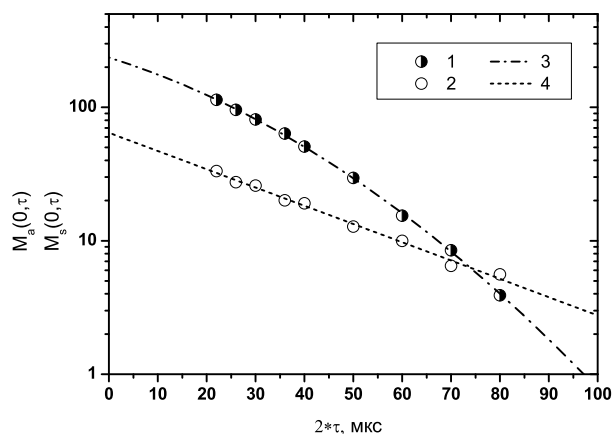


Рис. 4. Зависимости амплитуд лоренцевой $M_L(0, \tau)$ и гауссовой $M_S(0, \tau)$ компонент в сигнале твердотельного эха образца А от времени τ . Пунктирные линии 3 и 4 представляют собой соответственно результат квадратичной и линейной аппроксимации соответствующих экспериментальных точек для гауссовой (символы 1) и лоренцевой (символы 2) компонент

ями 23.7 и 14.5 мкс, вычисленными по формулам (2) для функции ССИ*. Этот экспериментальный факт отчетливо проявляется (см. рис. 3) в том, что аппроксимируемая прямой линией в логарифмических координатах компонента лоренцевой формы сигнала $M(t, \tau)/M(0, \tau)$ сохраняет свой угол наклона относительно оси абсцисс вне зависимости от времени τ . При анализе амплитуд лоренцевой $M_L(0, \tau)$ и гауссовой $M_S(0, \tau)$ компонент в сигналах твердотельного эха, зарегистрированных при различных временах τ для образца А, была выявлена (см. рис. 4) их зависимость от времени τ .

Оказалось (см. рис. 4), что зависимости амплитуд лоренцевой $M_L(0, \tau)$ и гауссовой $M_S(0, \tau)$ компонент в сигнале образца А от времени τ удовлетворительно

Табл. 2

Значения долей P_a и P_s и времен T_{2a} и T_{2s} поперечной релаксации, полученные для образцов А, Б и В путем экстраполяции на время $\tau = 0$ соответствующих параметров формы сигнала твердотельного эха

Образец асфальтенов	$P_a, \%$	$T_{2a}, \text{мкс}$	$P_s, \%$	$T_{2s}, \text{мкс}$
А	17.2 ± 1.4	23.9 ± 1.0	82.8 ± 1.4	13.9 ± 0.5
Б	4.9 ± 0.5	27.8 ± 1.2	95.1 ± 0.5	13.5 ± 0.8
В	6.3 ± 0.8	25.3 ± 1.1	93.7 ± 0.8	10.4 ± 0.6

аппроксимируются линейной и квадратичной функциями соответственно. Последующая экстраполяция значений амплитуд $M_a(0, \tau)$ и $M_s(0, \tau)$ на время $\tau = 0$ позволяет определить соответствующие значения $M_a(0, 0)$ и $M_s(0, 0)$, а следовательно, и значения долей лоренцевой $P_a = M_a(0, 0)/M(0, 0)$ и гауссовой $P_s = M_s(0, 0)/M(0, 0)$ компонент в сигнале образца А. В частности, для образца А были получены значения $P_a = 17.2\%$ и $P_s = 82.8\%$, которые укладываются в доверительный интервал соответствующих значений $P_a = I_a$ и $P_s = I_s$ (см. табл. 1), вычисленных по данным стационарного ЯМР для функции ССИ*. Таким образом, на примере образца А вполне однозначно демонстрируется тенденция к приближению значений параметров формы сигнала твердотельного эха к значениям соответствующих параметров формы функции ССИ* при уменьшении временного интервала τ в методике Solid-Echo.

Основываясь на вышеприведенных экспериментальных фактах, можно предположить, что значения параметров формы сигнала твердотельного эха, вычисленные путем экстраполяции их величин на нулевое значение времени τ , будут достаточно близки к значениям соответствующих параметров функции формы сигнала ССИ для асфальтенов. В рамках этих рассуждений представляется возможным решение задачи о нахождении достоверной информации о соотношении лоренцевой и гауссовой компонент в сигнале асфальтенов с помощью методики Solid-Echo даже при использовании аппаратуры импульсного ЯМР, характеризующейся временем парализации τ_p , сравнимым с характерными временами поперечной релаксации этих компонент. Для этого представляется необходимым выполнить процедуру экстраполяции значений амплитуд соответствующих компонент в сигналах твердотельного эха, измеренных при временах τ , отличных от нуля, на значение времени $\tau = 0$. Действительно, для всех исследованных образцов асфальтенов, включая образцы Б и В, было установлено, что экстраполированные на время $\tau = 0$ значения долей (см. табл. 2) лоренцевой и гауссовой компонент удовлетворительно совпадают с соответствующими значениями, полученными с помощью метода стационарного ЯМР. Этот результат можно считать весьма успешным, поскольку он получен в условиях, когда время парализации $\tau_p = 13$ мкс приемного тракта используемой нами аппаратуры оказывается сравнимым с временами T_{2a} и T_{2s} поперечной релаксации (см. табл. 2) для исследованных образцов асфальтенов. Кроме того, было установлено, что значения времен T_{2a} и T_{2s} для образцов Б и В, так же как и для образца А, не проявляют зависимости от временного интервала τ в методике Solid-Echo и практически совпадают с соответствующими значениями, вычисленными по формулам (2) с использованием данных метода стационарного ЯМР. Таким образом, можно утверждать, что наблюдаемая для всех исследованных образцов асфальтенов зависимость формы сигнала твердотельного эха от интервала времени τ связана с перераспределением относительных вкладов компонент лоренцевой и гауссовой форм.

Прежде чем перейти к обсуждению информации, полученной из анализа релаксационных характеристик исследованных образцов асфальтенов, заметим, что ранее [15] уже была показана возможность получения весьма достоверных данных о надмолекулярной организации асфальтенов по результатам исследования конденсированного (порошкообразного) состояния асфальтенов. Из табл. 2 видно, что значения соответствующих параметров для образцов асфальтенов, выделенных из разных нефтей, действительно, существенно различаются. Анализируя значения доли P_a и времени T_{2a} поперечной релаксации лоренцевой компоненты, можно заметить, что для образцов А, В и Б уменьшение доли P_a сопровождается увеличением времени T_{2a} . Интерпретируя увеличение времени T_{2a} как увеличение подвижности фрагментов алифатических цепей асфальтеновых молекул, можно говорить о том, что подвижность алифатических фрагментов асфальтенов возрастает при уменьшении их доли. Такой, на первый взгляд, нетривиальный результат коррелирует, по нашему мнению, с данными работы [15], в которой показывается возможность наличия в надмолекулярной структуре асфальтенов пачек алифатических цепей, связанных между собой за счет межмолекулярных взаимодействий. Организация алифатических цепей в надмолекулярные структуры будет в целом приводить к уменьшению их локальной подвижности и, следовательно, к уменьшению значений T_{2a} . При этом вероятность формирования таких структур, естественно, должна возрастать с ростом доли алифатических цепей в образце.

Вспоминая о том, что параметр P_s характеризует долю слабоподвижных протонов с высокой плотностью упаковки [7], и не вступая в противоречие с общепринятой моделью [15] надмолекулярной организации асфальтенов, можно предположить, что параметр P_s несет в себе информацию о суммарной доле следующих элементов надмолекулярных структур асфальтенов: стопки конденсированных ароматических колец и непосредственно связанные с ними фрагменты алифатических цепей; закристаллизованные и/или застеклованные пачки алифатических фрагментов.

Проводя сравнение времен T_{2s} поперечной релаксации гауссовых компонент для исследованных образцов асфальтенов (см. табл. 2), можно заметить, что образцы А и Б характеризуются близкими временами T_{2s} , которые существенно больше значения времени T_{2s} для образца В. Этот факт может указывать на то, что образец В по сравнению с образцами А и Б характеризуется большей плотностью упаковки протонсодержащих твердотельных структур, поскольку при прочих равных условиях увеличение плотности упаковки протонов должно приводить к уменьшению времени поперечной релаксации. Ввиду того что алифатические и ароматические протоны существенно различаются по плотности упаковки (алифатические характеризуются более высокой плотностью упаковки), сформулируем следующую гипотезу: время T_{2s} для асфальтенов тем меньше, чем большим оказывается вклад в гауссову компоненту от протонов алифатических фрагментов, находящихся либо в кристаллическом, либо в застеклованном состояниях. Эта гипотеза косвенно подтверждается [7] поведением температурных зависимостей доли P_s и времени T_{2s} для асфальтенов. В частности, уменьшение доли P_s и возрастание времени T_{2s} по мере нагревания асфальтенов можно интерпретировать как выпадение из гауссовой компоненты части сигнала, обусловленной алифатическими фрагментами, за счет их плавления и/или расстеклования.

Заключение

Обобщая полученные в работе экспериментальные результаты, можно сделать вывод о том, что применение метода ЯМР, и в частности методики Solid-Echo,

позволяет характеризовать нефть не просто по содержанию асфальтенов, но и по их структурно-динамическим свойствам. Информация о времени поперечной релаксации лоренцевой компоненты сигнала ^1H ЯМР позволяет характеризовать асфальтены по подвижности фрагментов алифатических цепей. По величине доли гауссовой компоненты в сигнале асфальтенов можно оценивать суммарную долю твердотельных фрагментов.

С точки зрения применения методики Solid-Echo в исследованиях таких сложных молекулярных систем, как асфальтены, существенное значение имеет экспериментально доказанное на примере асфальтенов трех разных нефтей совпадение параметров формы сигнала твердотельного эха, полученных в результате экстраполяции их значений на время $\tau = 0$, с соответствующими параметрами неискаженной формы сигнала ССИ.

Авторы выражают благодарность кандидату физико-математических наук, доценту кафедры квантовой электроники и радиоспектроскопии Казанского государственного университета А.В. Егорову за помощь в проведении измерений производных спектров поглощения ^1H ЯМР асфальтенов.

Работа выполнена в рамках деятельности ФЦКП ФХИ КГУ, а также при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» и Инвестиционно-венчурного фонда республики Татарстан в рамках программы «Молодежный инновационный проект».

Summary

N.V. Shkalikov, V.D. Skirda. Potential of NMR Method for the Study of Asphaltenes Structural and Dynamic Organization in the Condensed State.

The asphaltenes extracted from three different oils were studied by nuclear magnetic resonance (NMR) method. It was found that the transverse relaxation parameters for asphaltenes depend on the structural-group composition of the original oil. The part P_s of the solid component characterized by a short transverse relaxation time T_{2s} ($\sim 10^{-5}$ s) is the main characteristic of the nuclear magnetic relaxation for asphaltenes in the condensed state.

For studying structural and dynamic properties of asphaltenes the Solid-Echo pulse sequence ($90^\circ_0 - \tau - 90^\circ_{90} - \tau - \text{solid-echo}$ signal) was mainly used. Basing on the comparative analysis of pulsed and continuous-wave NMR data it is concluded that the most correct information on the part P_s could be obtained by the extrapolation to the time $\tau = 0$ of exponential decomposition parameters for solid-echo signal at different values of time τ .

Key words: nuclear magnetic resonance, solid-echo pulse sequence, solid-echo signal, free induction decay, asphaltenes.

Литература

1. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти. – М.: Химия, 1998. – 448 с.
2. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы. – М.: Химия, 1990. – 224 с.
3. Aguilera-Mercado B., Herdes C., Murgich J., Müller E.A. Mesoscopic simulation of aggregation of asphaltene and resin molecules in crude oils // Energy & Fuels. – 2006. – V. 20, No 1. – P. 327–338.
4. Chilingarian G.V., Yen T.F. Bitumens, asphalts and tar sands. – Amsterdam: Elsevier Scientific Publ. Co., 1978. – 331 p.

5. *Joshi N.B., Mullins O.C., Jamaluddin A., Creek J., McFadden J.* Asphaltene Precipitation from Live Crude Oil // *Energy & Fuels*. – 2001. – V. 15, No 4. – P. 979–986.
6. *Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф.* Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. – М.: Химия, 2000. – 407 с.
7. *Shkalikov N.V., Ganeeva Yu.M., Yusupova T.N., Skirda V.D.* The characterization of asphaltenes by ^1H NMR relaxation method: microsecond range of spin-spin relaxation times // *Magnetic Resonance in Solids. Electronic Journal*. – 2008. – V. 10, No 1. – P. 11–19.
8. *Clark W.G.* Pulsed nuclear resonance apparatus // *Rev. Sci. Instrum.* – 1964. – V. 35, No 3. – P. 316–333.
9. *Peshkovsky A.S., Forguez J., Cerioni L., Pusiol D.J.* RF probe recovery time reduction with a novel active ringing suppression circuit // *J. Magn. Reson.* – 2005. – V. 177, No 1. – P. 67–73.
10. *Powles J.G., Mansfield P.* Double-pulse nuclear-resonance transients in solids // *Phys. Lett.* – 1962. – V. 2, No 2. – P. 58–59.
11. *Powles J.G., Strange J.H.* Zero time resolution nuclear magnetic resonance transients in solids // *Proc. Phys. Soc.* – 1963. – V. 82, No 1. – P. 6–15.
12. *Kimmich R.* NMR tomography, diffusometry, relaxometry. – Berlin: Springer-Verlag, 1997. – 526 p.
13. *Рябушкин Д.С., Сергеев Н.А.* Исследование медленных молекулярных движений по форме Солид-Эха // *Изв. вузов. Физика*. – 1984. – № 12. – С. 3–7.
14. *Bilski P., Sergeev N.A., Wąsicki J.* Solid echo in the slow-motion region. Effects of the finite pulse widths // *Solid State NMR*. – 2002. – V. 22, No 1. – P. 1–18.
15. *Dickie J.P., Yen T.F.* Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods // *Analyt. Chem.* – 1967. – V. 39, No 14. – P. 1847–1852.

Поступила в редакцию
30.04.09

Шкаликow Николай Викторович – магистр физики, аспирант кафедры физики молекулярных систем Казанского государственного университета.

E-mail: *Nikolay.Shkalikov@ksu.ru*

Скирда Владимир Дмитриевич – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики молекулярных систем Казанского государственного университета.

E-mail: *Vladimir.Skirda@ksu.ru*