

周 华,高 峰,周 箫,等.云冈石窟不同类型砂岩的核磁共振  $T_2$  谱——压汞毛管压力换算 C 值研究.地球物理学进展, 2013,28(5):2759-2766,doi:10.6038/pg20130561.

ZHOU Hua, GAO Feng, ZHOU Xiao, *et al.* The translation Rresearch of different types sandstone of Yungang Grottoes in NMR  $T_2$ -mercury capillary pressure. *Progress in Geophys.* (in Chinese), 2013, 28(5):2759-2766,doi:10.6038/pg20130561.

## 云冈石窟不同类型砂岩的核磁共振 $T_2$ 谱 ——压汞毛管压力换算 C 值研究

周 华<sup>1,2</sup>, 高 峰<sup>3</sup>, 周 箫<sup>3</sup>, 刘化冰<sup>4</sup>, 郭葆鑫<sup>4</sup>, 王昌燧<sup>2</sup>

(1. 北京联合大学应用文理学院,北京 100191; 2. 中科院古脊椎动物与古人类研究所,北京 100044;  
3. 中国文化遗产研究院,北京 100029; 4. 中国石油大学油气资源与探测国家重点实验室,北京 102249)

**摘 要** 随着石质文物保护研究的深入,石质文物孔隙结构及孔径分布的研究越来越被重视,目前评价岩石孔隙结构主要是利用实验室岩芯分析毛管压力曲线获得,实验方法有局限性和损害性. NMR  $T_2$  分布与孔隙结构有直接关系,因而能获得毛管压力信息,进而获得样品的孔径分布信息. 与传统的毛管压力测量相比,NMR 测量更加快速,方便并损耗性较小. 因此,从  $T_2$  分布获得毛管压力信息评价岩石孔隙结构具有广阔的应用前景. 文章通过岩石孔喉半径-核磁  $T_2$  分布拟合发现,两者成很好的线性相关;通过毛管压力-进汞饱和度分布图比较发现,核磁共振  $T_2$  分布计算的伪毛管压力曲线与实测毛管压力曲线在形态和变化趋势上都有较好的一致性;文章最后应用最大相关性原理数学方法,为  $T_2$  谱换算孔隙半径分布图提供了新的方法,求得了  $T_2$  弛豫时间与岩芯孔隙半径  $r$  之间的换算系数 C. 误差分析显示,此种转换方式下,压汞孔喉半径-毛管压力累积分布与核磁弛豫时间-伪毛管压力累积分布拟合效果较为理想,误差均低于 15%. 而通过 C 值刻度,可以采用时域核磁方法获取云冈石窟地区不同砂岩的孔径分布信息,为砂岩风化机理研究,水盐迁徙研究,砂岩加固效果研究提供新的思路.

**关键词** 核磁共振,孔径分布,毛管压力曲线,刻度 C 值,石质文物保护

doi:10.6038/pg20130561

中图分类号 P631

文献标识码 A

## The translation Rresearch of different types sandstone of Yungang Grottoes in NMR $T_2$ -mercury capillary pressure

ZHOU Hua<sup>1,2</sup>, GAO Feng<sup>3</sup>, ZHOU Xiao<sup>3</sup>, LIU Hua-bing<sup>4</sup>,  
GUO Bao-xin<sup>4</sup>, WANG Chang-sui<sup>2</sup>

(1. College of Applied Arts and Science of Beijing Union University, Beijing 100191, China;

2. Lab of Human Evolution, Institute of Vertebrate Paleontology and Paleoanthropology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100044, China; 3. Chinese Academe of Cultural Heritage, Beijing 100029, China;

4. State Key Laboratory of Petroleum Resource and Prospecting in China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

**Abstract** With the deepening of stone cultural relics conservation, research on pore structure and pore size distribution of stone cultural relics attract more and more attention. The present method to analysis pore structure of rock is using the mercury capillary pressure curve in laboratory, but experimental methods have limitations and destructive. As the cultural heritage is non-renewable and precious, in order to analysis the pore structure micro-damage and sometimes in situ, the Time-domain Nuclear Magnetic Resonance and Mobile single-sided NMR is used in heritage conservation. NMR  $T_2$  distribution is directly related to the pore structure. Compared with the traditional capillary pressure measurements, the NMR measurement is more rapid, convenient, and less attrition. Therefore,

收稿日期 2012-12-02; 修回日期 2013-03-20. 投稿网址 <http://www.progeophys.cn>

基金项目 国家科技支撑计划项目“石质文物保护关键技术研究”(2009BAK53B01)资助.

作者简介 周 华,男,1984 年生,湖北京山人,讲师,研究方向为石质文物保护,文物无损检测. (E-mail:zhouhua204@126.com)

obtain the capillary pressure information of rock pore structure from the  $T_2$  distribution has broad application prospects. In the article, the analysis show the rock pore throat radius and NMR  $T_2$  distribution fit a good linear correlation; and capillary pressure-into the mercury saturation maps shows measured capillary pressure curve was consist in morphology and the trend of change with NMR  $T_2$  distribution calculated pseudo-capillary pressure curve; the report also used the maximum principle of mathematical methods, given an improved  $T_2$  spectrum conversion practical and effective new method of pore distribution map, and obtain a conversion factor  $C$  between the  $T_2$  relaxation time and core pore radius  $r$ . The error analysis shows that under the conversion method, the pipe pressure of the pressure mercury pore throat radius-gross cumulative distribution of the Time-domain analysis (TDA) of NMR pseudo-capillary pressure cumulative distribution fitting ideal, the error is less than 15%, and maybe the signal of bound water result by clay minerals in serious weathering stone and siltstone contribute to the error of fitting data. By  $c$  value scale, the time-domain NMR method can be used to establish different pore size distribution of sandstone in the Yungang Grottoes, it provide new ideas in research of sandstone weathering mechanism, damp and salt movement, sandstone consolidation.

**Keywords** NMR, pore size distribution, capillary pressure curves scale, value of  $C$ , stone conservation

## 0 引言

盐风化是石质文物最为严重的病害之一<sup>[1-3]</sup>,盐危害是指多孔岩石材料由于水岩作用,岩石内部矿物及胶结物发生水合,水解,结晶,迁徙等过程以及盐的结构变化或不同的热膨胀,从而使得岩石内部微裂隙的发育和孔隙的增加,使岩石降低或失去原有孔隙结构,进而导致石质文物的风化。

为了深入研究石质文物在湿度变化和盐分侵袭下的风化机理,及渗透加固的保护效果,岩石材料的孔隙结构和孔径分布就显得尤为重要<sup>[4-6]</sup>。

目前,评价岩石孔隙结构分析主要依据实验室岩芯分析的压汞法分析获得的毛细管压力曲线,然而这种方法具有损害性<sup>[7]</sup>。随着科技手段的迅速发展,核磁共振技术日渐成熟,而低场核磁也被人们应用到岩石物理的研究上,低场核磁的一大特征——弛豫时间在一定程度上反映了分子的动力学信息,对于含氢流体来说,氢核密度及氢核周围的物理化学环境是影响其弛豫时间的要素。通常来讲,结合越紧密的氢原子弛豫过程越慢,弛豫时间越短。对于岩石核磁,当自由流体弛豫,分子自扩散弛豫远小于岩石表面弛豫时,弛豫时间与岩石孔径分布呈现正比例关系,是低场核磁研究多孔材料孔径分布的基础<sup>[8]</sup>;事实上,核磁共振  $T_2$  分布与孔隙结构的关联分析指出,核磁共振分析同样可获取毛细管的压力信息<sup>[9]</sup>。

Yakov 提出横向弛豫时间和毛管压力之间的转换关系,并将  $T_2$  谱转换成毛管压力和孔喉分布频率之间的关系。他把 NMR 转换的毛管力曲线与注汞实测的毛管力曲线进行了对比研究<sup>[10]</sup>。运华云,刘

堂宴,李天降,肖亮等学者根据岩芯分析数据,从物理学原理出发,研究了核磁共振  $T_2$  分布与毛细管压力曲线之间的良好对应关系和相互转化方法<sup>[11-15]</sup>。由于岩石孔隙形状的假设模型不同,核磁  $T_2$  转换毛管压力曲线法可分为两类,一是线性转换方法,包括直接转换法、误差分析法、volokitn 经验公式法以及相似对比法;另一类是幂级数法。李海波应用最大相关性原理、最小二乘法及插值算法等数学方法,给出了一个改进的将  $T_2$  谱换算为孔隙半径分布图的实用有效新方法,求得了  $T_2$  弛豫时间与岩芯孔隙半径  $r$  之间的换算系数  $C$ ,效果明显<sup>[16]</sup>。

S. Sharma<sup>[17]</sup>证实了 NMR 所测历史建筑材料的孔径大小分布基本符合镜像分析的结果;M. C. Bowers<sup>[18]</sup>则明确指出,弛豫时间  $T_2$  的平均值与镜像分析所得的孔径成线性关系,进一步证明了 NMR 应用于岩石孔径分布方面的可靠性和可行性。

V. Bortolotti<sup>[19]</sup>运用单边核磁和核磁成像对 Lecce 砂岩,一种高孔隙率砂岩在毛管水上升过程及加固材料 Paraloid PB72 的处理过程进行了测试和观察,发现测试结果和吸水量测量具有很好的一致性。Maria Brai<sup>[20]</sup>在核磁文物研究一文中比较研究了  $T_1$  和  $T_2$  弛豫在饱和多孔材料孔径分布研究中的差异。Rijniers<sup>[21,22]</sup>, Hamilton<sup>[23]</sup>等人分别用 NMR,扫描电镜等手段研究了岩石材料中盐分结晶的机理。

Petkovic 在其博士论文中对湿度,离子在多孔建筑材料的迁徙机理深入进行了核磁共振研究<sup>[24]</sup>。

本文根据前人的研究成果,应用最大相关性原

理数学方法,给出了一个改进的将  $T_2$  谱换算为孔隙半径分布图的实用有效新方法,求得了  $T_2$  弛豫时间与岩芯孔隙半径  $r$  之间的换算系数  $C$ 。

## 1 理论基础

### 1.1 核磁共振 $T_2$ 谱表征孔径分布理论基础

由岩石中流体核磁弛豫机理可知:

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)_{\text{total}} = \left(\frac{1}{T_2}\right)_s + \left(\frac{1}{T_2}\right)_D + \left(\frac{1}{T_2}\right)_B, \quad (1)$$

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{total}} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_s + \left(\frac{1}{T_1}\right)_B, \quad (2)$$

式中:  $(1/T_2)_s$  和  $(1/T_1)_s$  是来自岩石颗粒表面的弛豫贡献;  $(1/T_2)_B$  和  $(1/T_1)_B$  是来自流体本身的弛豫贡献;  $(1/T_2)_D$  是来自分子扩散的弛豫贡献。

在岩石中,当孔隙中只有一种流体,当岩石孔隙均属于受限扩散特性时,孔隙内自旋系统呈单指数衰减,  $T_{2B}$  的数值通常在  $2\sim 3$  s, 要比  $T_2$  大得多,即  $T_{2B} \geq T_2$ 。

因此式(1)中右边的第一项可忽略,当磁场很均匀时(对应  $G$  很小),且  $TE$  足够短时,式(1)中右边的第三项也可忽略。在这种情况下,横向弛豫时间与孔隙的比表面  $S/V$  直接相关,可以表示为

$$(1/T_2)_{\text{total}} = (1/T_2)_s = \rho_2(S/V), \quad (3)$$

$$(1/T_1)_{\text{total}} = (1/T_1)_s = \rho_1(S/V), \quad (4)$$

由(3)式可以看出,观测的弛豫时间  $T_2$  和孔隙空间大小及形状有关。对相同孔隙空间,孔隙结构越复杂,比表面越大,表面相互作用的影响越强烈,  $T_2$  时间就越短。比表面与孔隙结构有关,对可以简化成球状孔隙、柱状管道的孔隙结构,其比表面与孔径成线性关系,则有

$$1/T_2 \approx \rho_2(F_s/rc), \quad (5)$$

式中,  $F_s$  为孔隙形状因子,对球形孔隙,  $F_s=3$ ; 对柱状孔隙,  $F_s=2$ ; 显然,孔隙半径与  $T_2$  值成正比。由(5)式可以看出观测的弛豫时间  $T_2$  和平均孔径  $rc$  是一一对应的。因此,可利用  $T_2$  分布来评价孔隙大小及孔径分布。

### 1.2 $T_2$ 谱转换毛管压力曲线理论

压汞法毛管压力曲线的形态受岩石孔隙和喉道控制,由其可计算出岩石的孔喉半径分布以及孔喉半径平均值等孔喉结构参数。该方法的缺点是,测量需要用有毒的汞作介质,测量因人而异,周期长,计算结果误差较大,且对岩样具有永久破坏作用,不适合大规模研究的需要。核磁共振提供的原始数据是随时间衰减的自旋-回波串,自旋-回波串包含了岩

石物性、孔隙类型、孔径大小、流体类型及其分布等信息。自旋-回波串可表示为多个衰减指数的叠加:

$$\text{Echo}(t) = \sum_{i=1}^N \phi_i \exp(-t/T_{2i}), \quad (6)$$

式中  $\text{Echo}(t)$  为  $t$  时刻的回波幅度;  $T_{2i}$  为第  $i$  个组分的横向弛豫时间,  $i=1, \dots, N$ ,  $\phi_i$  为对应于  $T_{2i}$  组分的核磁共振孔隙度。

对式(6)进行多指数拟合,求出孔隙度的  $T_{2i}$ — $\phi_i$  分布曲线,即得到所谓的核磁共振分布。  $T_2$  分布反映了孔隙大小分布,大孔隙组分对应较大的  $T_2$  值,小孔隙组分对应较小的  $T_2$  值。显然,核磁共振  $T_2$  分布反映了岩石孔隙结构。如果将岩心完全饱和单一流体(一般采用水饱和),则其  $T_2$  分布能较可靠地反映出岩石孔隙大小及其分布。实验室测量  $T_2$  分布的方法,自动化程度高,操作简便,用时短,适合于进行大规模的孔隙结构研究<sup>[25]</sup>。

### 1.3 核磁共振弛豫时间分布与毛管压力曲线之间的物理学关系

NMR 测量氢核自旋磁化强度感应信号的强度及其随时间的衰减。由于岩石的孔隙分布是非均匀的,弛豫时间呈多指数特征衰减。核磁信号强度与测量体中的流体的氢原子量成正比,对 100% 水饱和的岩石而言,弛豫时间与孔隙大小成正比,孔隙越小,弛豫时间越短,反之弛豫时间越长,孔隙越大。这样孔隙大小的分布决定了弛豫时间的分布。短  $T_2$  分量反映岩石小孔隙,长  $T_2$  分量反映岩石大孔隙,各  $T_2$  分量之和比于岩石的总孔隙。

压汞法是在真空下对洗净烘干的岩样用非润湿相汞驱替气。此时岩样中没有薄膜水,非润湿相汞驱替气进入整个孔隙空间,根据薄膜束缚水体积模型,压汞毛管压力曲线反映整个孔隙空间,也就是当孔隙空间 100% 含水时,压汞毛管压力曲线能反映自由水和孔隙结构中的束缚水体积部分。孔隙隔板法用非润湿相空气或者油驱替润湿相盐水,其中薄膜束缚水不能被驱替,隔板毛管压力曲线反映的是去掉薄膜束缚水部分对应的孔隙,也就是自由水部分对应的孔隙。

而压汞排驱毛管压力曲线的每一点代表一定压力下非湿相流体所占据的孔隙突进的百分数,其毛管压力由流体表面张力和孔喉半径确定。由物理学可知,毛管压力与毛管孔径之间的关系为

$$P_c = 2\sigma \cos\theta/rc, \quad (7)$$

式中  $P_c$  为毛管压力, MPa;  $\sigma$  为流体界面张力;  $\theta$  为润湿接触角;  $rc$  为毛管半径,  $\mu\text{m}$ 。

对汞来说,  $\sigma = 49.44 \text{ N/cm}^2$ ,  $\theta = 140^\circ$ , 代入式, 略去负号, 则有

$$P_c = 0.735/r_c. \quad (8)$$

由核磁共振弛豫机制可知, 在均匀磁场中测量的岩石横向弛豫时间  $T_2$  为

$$1/T_2 = 1/T_{2B} + \rho_2(S/V), \quad (9)$$

式中,  $T_{2B}$  为流体的体积(自由)弛豫时间;  $S$  为孔隙表面积;  $V$  为孔隙体积;  $\rho_2$  为岩石横向表面弛豫率, 是表征岩石性质的一种参数。

由于  $1/T_2 \approx \rho_2(S/V)$  式中的比值  $(S/V)$  是孔隙的比表面积. 由此可以看出, 具有粒间孔隙岩石的  $T_2$  的大小主要是由岩性 ( $\rho_2$ ) 和孔隙比表面积 ( $S/V$ ) 所决定. 如果假设孔隙是由理想的球体组成, 则  $S/V = 3/r_c$ ; 如果假设孔隙是由理想的圆柱体组成, 则  $S/V = 2/r_c$ . 如果再假设孔隙半径与喉道半径成正比 则有

$$1/T_2 \approx \rho_2(F_s/r_c), \quad (10)$$

式中,  $F_s$  为孔隙形状因子, 对球形孔隙,  $F_s = 3$ ; 对柱状孔隙,  $F_s = 2$ ; 显然, 孔隙半径与  $T_2$  值成正比.

假设  $1/(\rho_2 \times F_s) = C2$ ,  $T_2 = r_c * C2$ , 则由式得出

$$0.735/P_c \approx \rho_2 \times T_2 \times F_s, \quad (10)$$

于是

$$P_c = 0.735/(T_2/C2),$$

可以得到, 毛管压力和  $1/T_2$  成正比, 假定转换系数为  $C1$ , 则

$$C1 = (0.735/(\rho_2 \times F_s)), \quad (11)$$

称为转换系数. 同时  $C1/C2 = 0.735$ .

因此我们可以用压汞毛管曲线与核磁共振弛豫时间分布曲线进行转换, 同时求得转换系数  $C1$ , 可以得出核磁弛豫时间和孔径大小的关系.

## 2 仪器设备及测试方法介绍

### 2.1 仪器介绍

此次测试使用的设备是德国 BRUKER 公司研制的第五代台式核磁共振谱仪——Minispec TD-NMR 仪; 仪器扫描次数: (Scans 1-32000), 接收机放大倍数 (Gain, 40-119), 最小回波间隔可为 0.04 ms. 压汞仪由美国康塔仪器公司生产, 仪器型号: PoreMasterGT 60, 样品测试温度为  $20^\circ\text{C}$ , 进汞量为 100%.

### 2.2 样品背景

样品为云冈石窟典型的红砂岩, 泥砂岩, 及不同风化状态的粉砂岩(如图 1)云冈石窟始凿于北魏兴

安二年(公元 453 年), 云冈石窟位于山西省大同市西郊, 背依武周山, 面临十里河, 东西绵延 1 公里, 现存主要洞窟 45 个, 大小造像 51000 多尊, 云冈石窟也是世界闻名的石雕艺术宝库之一. 1961 年国务院公布为全国重点文物保护单位, 2001 年被列为世界文化遗产. 与甘肃敦煌莫高窟、河南龙门石窟并称“中国三大石窟群”<sup>[26,27]</sup>.

### 2.3 毛管曲线与伪毛管曲线对比研究

#### 1) 实验方法

对 100% 水饱和的岩样进行 NMR 测量(确定总孔隙体积), 回波间隔时间为 0.3 ms, 用 CONTIT-ILT 转换处理原始 NMR 衰减曲线获得所有  $T_2$  分布. 用岩样压汞毛管压力曲线做对比分析.

#### 2) NMRT<sub>2</sub> 数据换算毛管压力曲线步骤

选择一组岩样, 按上述实验方法做 NMR 测量和毛管压力测量, 已知毛管压力曲线的条件下可近似求出弛豫时间分布, 称之为伪或臆分布. 同样在已知弛豫时间分布的条件下, 亦可近似得到毛管压力曲线, 称之为伪或臆毛管压力曲线, 选择合适的  $C$  值可以使得毛管压力曲线和伪毛管压力曲线重合, 此时  $C$  值为最佳值.

### 2.4 累积分布曲线-C 值拟合误差计算法

由岩芯的  $T_2$  谱和孔喉半径分布图, 绘制出压汞孔喉半径分布的累积分布曲线.

对公式  $T_2 = C \times r$  两边同时取对数得  $\lg T_2 = \lg C + \lg r$  即  $\lg T_2 - \lg C = \lg r$ , 改变  $C$  值大小并对曲线  $\lg T_2 - \lg C \sim A$  (核磁共振  $T_2$  谱累积分布,  $A$  为岩芯  $T_2$  谱幅度累积百分数) 与曲线  $\lg r \sim \text{SHg}$  (压汞孔喉半径累积分布,  $\text{SHg}$  为岩芯压汞进汞饱和度累积百分数) 进行误差计算对比, 直到找到误差最小时所对应的  $C$  值, 就是要求取的  $T_2 \sim r$  之间的换算系数.

拟合误差计算公式为

$$\delta = \frac{\sqrt{\sum_2^n \omega(x_i) [x_i - wx_i]^2}}{\sqrt{\sum_2^n \omega(x_i)}}$$

其中:  $\delta$  为误差, 单位为  $\mu\text{m}$ ;  $x_i$  为压汞孔喉半径, 单位为  $\mu\text{m}$ ;  $\omega(x_i)$  为权重 ( $T_2$  谱频率分布), 无量纲;  $wx_i$  为  $T_2$  谱在一定  $C$  值下换算得到的孔隙半径, 单位为  $\mu\text{m}$ ;  $n$  为压汞法孔喉半径分布点数. 误差  $\delta$  最小时(即曲线凹点处)对应的  $C$  值就是所求的最佳换算系数  $C$  值.

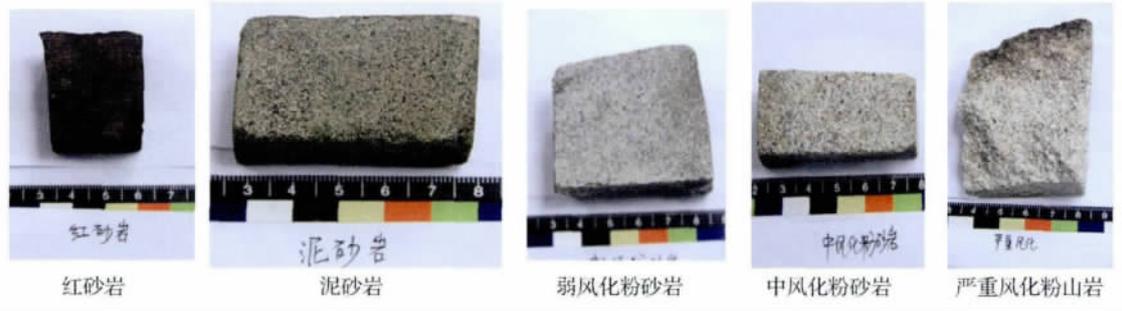


图 1 云冈砂岩样品

Fig. sandstone sample of Yun Gang Grottoes

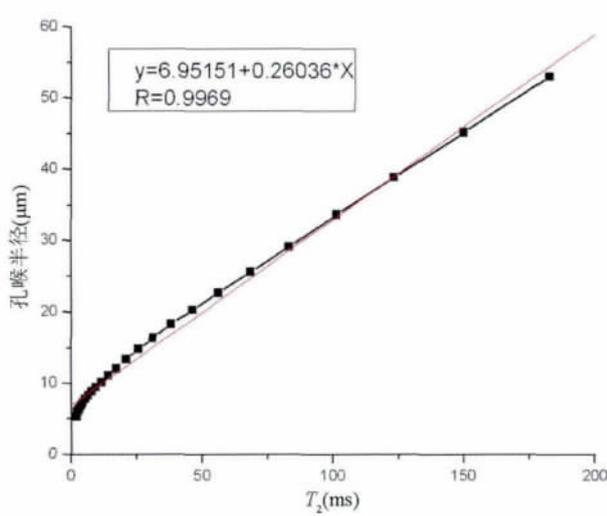


图 2 孔喉半径-核磁相关性分析

Fig. 2 The pore throat radius-NMR analysis

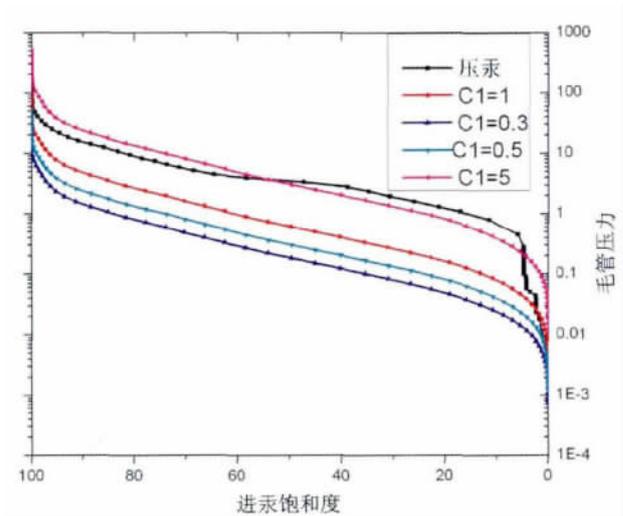


图 3 毛管压力-进汞饱和度累积分布图

Fig. 3 The capillary pressure-into the mercury saturation cumulative distribution map

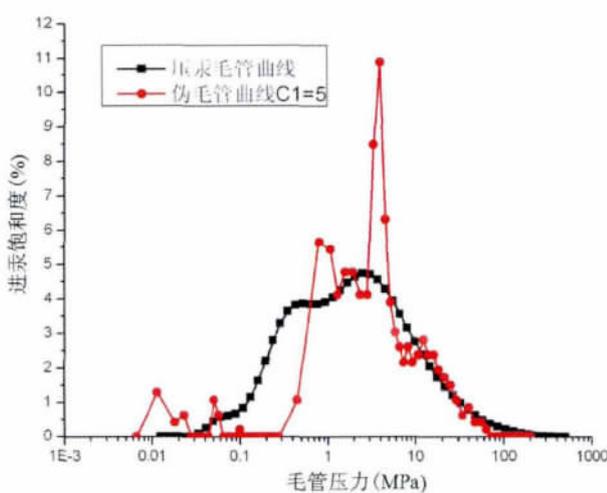


图 4 毛管压力-进汞饱和度分布图

Fig. 4 The capillary pressure-into the mercury saturation maps

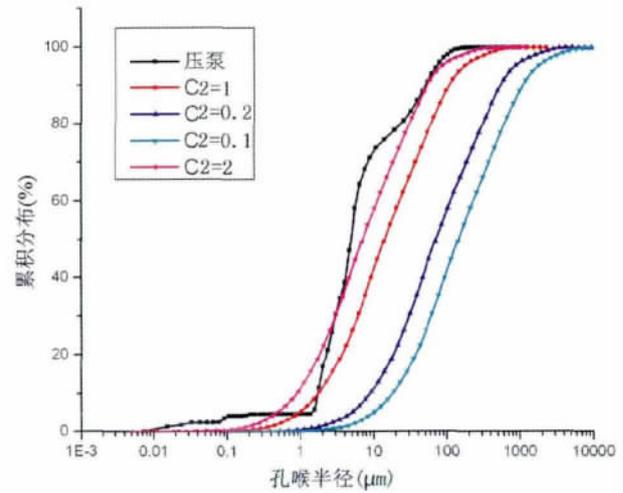


图 5 孔喉半径-频率分布累积曲线

Fig. 5 The pore throat radius-the frequency distribution of cumulative curve

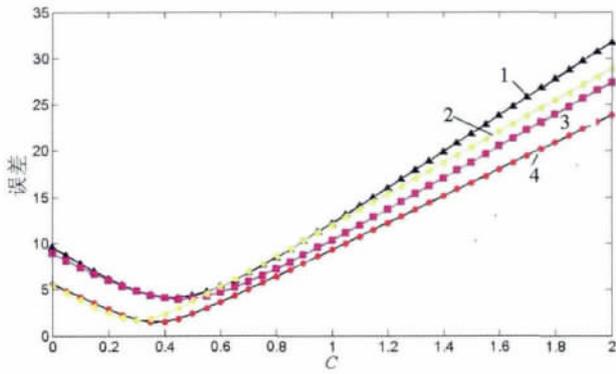


图 6 C 值拟合误差图( $C=1/C_2$ )(单位:  $\mu\text{m}/\text{ms}$ )  
 Fig. 6 C the value of fitting error plot  
 ( $C=1/C_2$ ) (Unit:  $\mu\text{m}/\text{ms}$ )

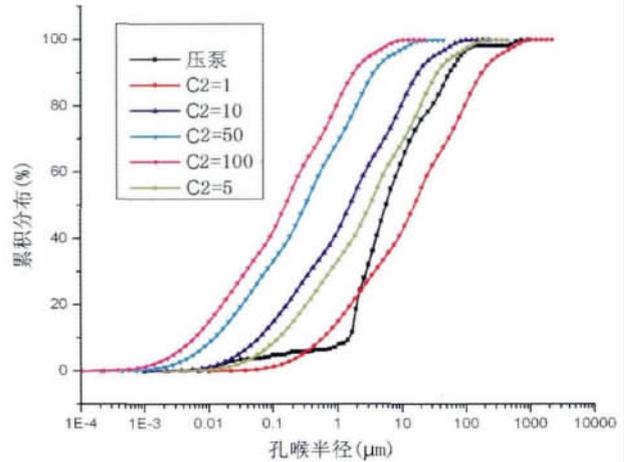


图 7 孔喉半径-频率分布累积曲线  
 Fig. 7 The pore throat radius-the frequency  
 distribution of cumulative curve

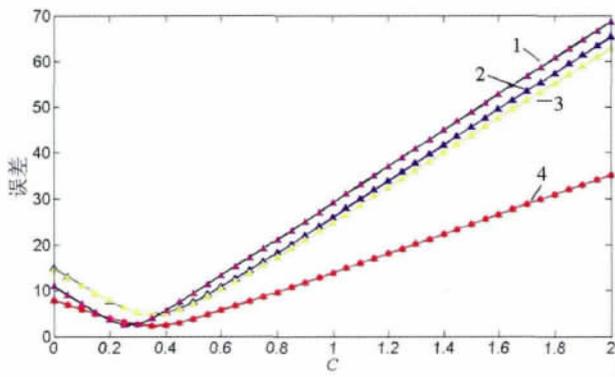


图 8 C 值拟合误差图( $C=1/C_2$ )(单位:  $\mu\text{m}/\text{ms}$ )  
 Fig. 8 C the value of fitting error plot  
 ( $C=1/C_2$ ) (Unit:  $\mu\text{m}/\text{ms}$ )

### 3.2 中风化砂岩累积分布曲线-C 值拟合误差计算方法分析(图 5, 图 6):

从误差计算曲线上可知,针对中风化砂岩,当孔喉半径与核磁弛豫时间的刻度值为 0.3~0.45 左右时,压汞孔喉半径-毛管压力累积分布与核磁弛豫时间-伪毛管压力累积分布拟合效果最好,误差低于 10%。

表 1 中风化砂岩 C 值范围

Table 1 weathering sandstone range of C values

样品编号	最佳 C 值
1	0.45
2	0.3
3	0.45
4	0.4
平均值	0.375

表 2 严重风化砂岩 C 值范围

Table 2 weathering sandstone range of C values

样品编号	最佳 C 值
1	0.25
2	0.35
3	0.35
4	0.35
平均值	0.325

## 3 测试及计算结果

### 3.1 毛管曲线与伪毛管曲线对比结果

以中风化粉砂岩为例(图 2, 图 3, 图 4).

由图 2 可知孔喉半径均值与  $T_2$  几何平均值成线性正比关系,即随孔喉半径均值增大  $T_2$  几何平均值也相应增大。

由图 3, 图 4 可知由核磁共振  $T_2$  分布计算的伪毛管压力曲线与实测毛管压力曲线,在形态和变化趋势上都有较好的一致性,且伪毛管压力曲线在形态上的变化似乎显得更合理些. 这表明,由核磁共振  $T_2$  分布可以比较可靠地计算毛管压力曲线. 有了伪毛管压力曲线,进而可得到相应的孔隙大小分布. 不同岩样由于其物性和孔隙结构不同,毛管压力与弛豫时间的刻度  $C_1$  值也不同。

### 3.3 严重风化砂岩累积分布曲线-C 值拟合误差计算方法分析

从误差计算曲线上(图 7, 图 8)可知,针对严重

风化砂岩,当孔喉半径与核磁弛豫时间的刻度值为 0.25~0.35 左右时,压汞孔喉半径-毛管压力累积分布与核磁弛豫时间-伪毛管压力累积分布拟合效果最好,误差低于 15%。

### 3.4 实验结论

针对红砂岩,泥砂岩,弱风化粉砂岩,中风化粉砂岩,严重风化粉砂岩测试结果的刻度值分别为:

表 3 不同类型砂岩最佳刻度值( $\mu\text{m}/\text{ms}$ )  
Table 3 optimal scale values for different types of sandstone: ( $\mu\text{m} / \text{ms}$ )

岩石类型	最佳刻度值范围 ( $C=R/T_2$ )	平均 C 值
红砂岩	0.3~0.5	0.3125
泥岩	0.3~0.6	0.3125
弱风化粉砂岩	0.25~0.45	0.34
中风化砂岩	0.3~0.5	0.375
严重风化砂岩	0.2~0.4	0.325

表 4 不同砂岩压汞毛管曲线与核磁伪毛管曲线误差范围  
Table 4 The different sandstone pressure mercury capillary curve NMR pseudo-hair tube curve range of error

岩石类型	误差范围
红砂岩	<5%
泥岩	<15%
弱风化粉砂岩	<10%
中风化砂岩	<10%
严重风化砂岩	<15%

### 3.5 误差来源分析

孔隙表面为亲水性,含有一层束缚水,即在岩石中所有孔隙都含有束缚水(在毛管压力实验中不能被完全甩干)对于较大孔径部分,孔隙壁束缚水的厚度相对于整个孔径大小来说只占很小的一部分,不会出现明显的差异;小孔径处,NMR  $T_2$  分布大孔中的薄膜束缚水的信号累加到较小的  $T_2$  部分,两者相差较大.而严重风化的粉砂岩由于含有相对较多的黏土矿物,薄膜束缚水含量相对较多,进而对小孔隙处孔径分布影响较大<sup>[28]</sup>。

## 4 结 论

时域核磁  $T_2$  分布构造的伪毛管压力曲线与压汞毛管压力曲线具有较好的相关性,通过弛豫时间  $T_2$  与孔喉半径的刻度及误差分析,发现不同类型及

风化程度的砂岩有不同的刻度值.通过 C 值刻度,可以采用时域核磁方法建立云冈石窟地区不同砂岩的孔径分布情况,为砂岩风化机理研究,水盐迁徙研究,砂岩加固效果研究提供新的思路。

致 谢 本文的岩石压汞数据测试由北京理化测试中心高原工程师完成,岩石核磁的基础研究中还得到中国石油大学(北京)谢然红教授,傅少庆博士的指点,在此一并感谢。

### 参 考 文 献 (References):

- [1] Doehne E, Price C A. Stone Conservation—An Overview of Current Research (Second Edition)[M]. Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 2011: 15-22.
- [2] Siedel H, von Plehwe-Leisen E, Leisen H. Salt load and deterioration of sandstone at the temple of Angkor Wat, Cambodia [C]. // Proceedings of the 11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, 2008: 15-20.
- [3] Rodriguez-Navarro C, Doehne E. Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern [J]. Earth Surf. Process. Landforms, 1999, 24(3): 191-209.
- [4] Hall C, Hoff W D, Hamilton A. Capillary rise dynamics in masonry structures: The role of water flux in long term damage [C]. // Proceedings of the 11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, 2008: 15-20.
- [5] Hamilton A, Hall C, Pel L. Sodium sulfate heptahydrate: Direct observation of crystallization in a porous material[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2008, 41(21): 212-217.
- [6] Hameed F, Schillinger B, Rohatsch A, et al. Investigations of stone consolidants by neutron imaging [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2009, 605(1-2): 150-153.
- [7] 何雨丹,毛志强,肖立志,等.核磁共振  $T_2$  分布评价岩石孔径分布的改进方法[J].地球物理学报,2005,48(2):373-378. He Y D, Mao Z Q, Xiao L Z, et al. An improved method of using NMR  $T_2$  distribution to evaluate pore size distribution [J]. Chinese J. Geophys. (in Chinese), 2005, 48(2): 373-378.
- [8] 王为民.核磁共振岩石物理研究及其在石油工业中的应用[博士论文].武汉:中科院武汉物理与数学研究所,2001:19-26. Wang W M. The Physical Study of Nuclear Magnetic Resonance in Rock and Its Application on Petroleum Industry (in Chinese)[Ph. D Thesis]. Wuhan: Institute of Physics and Mathematics, the Chinese Academy of Sciences, 2001: 19-26.
- [9] Kleinberg R L, Jackson J A. An introduction to the history of

- NMR well logging [J]. Concepts in Magnetic Resonance, 2001, 13(6): 340-342.
- [10] Hofman J P, Looyestijn W J, Slijkerman W F J, *et al.* A practical approach to obtain primary drainage capillary pressure curves from NMR core and log data [J]. Petrophysics, 2001, 42(4): 334-343.
- [11] 运华云, 赵文杰, 刘兵开, 等. 利用  $T_2$  分布进行岩石孔隙结构研究[J]. 测井技术, 2002, 26(1): 18-27.  
Yun H Y, Zhao W J, Liu B K, *et al.* Researching rock pore structure with  $T_2$  distribution[J]. Well Logging Technology (in Chinese), 2002, 26(1): 18-27.
- [12] 刘堂宴, 马在田, 傅容珊. 核磁共振谱的岩石孔隙结构分析[J]. 地球物理学进展, 2003, 18(4): 737-742.  
Liu T Y, Ma Z T, Fu R S. Analysis of rock pore structure with NMR spectra[J]. Progress in Geophysics (in Chinese), 2003, 18(4): 737-742.
- [13] 李天降, 李子丰, 赵彦超, 等. 核磁共振与压汞法的孔隙结构一致性研究[J]. 天然气工业, 2006, 26(10): 57-61.  
Li T J, Li Z F, Zhao Y H, *et al.* Consistency of pore structures between NMR and mercury intrusion method[J]. Natural Gas Industry (in Chinese), 2006, 26(10): 57-61.
- [14] 肖亮, 刘晓鹏, 陈兆明, 等. 核磁毛管压力曲线构造方法综述[J]. 断块油气田, 2007, 14(2): 86-89.  
Xiao L, Liu X P, Chen Z M, *et al.* Review of methods for constructing capillary pressure curve by NMR logging[J]. Fault-Block Oil & Gas Field (in Chinese), 2007, 14(2): 86-89.
- [15] 刘晓鹏, 胡晓新. 近五年核磁共振测井在储集层孔隙结构评价中的若干进展[J]. 地球物理学进展, 2009, 24(6): 2194-2201.  
Liu X P, Hu X X. Progress of NMR log in evaluating reservoir pore structure in the last five years[J]. Chinese J. Geophys. (in Chinese), 2009, 24(6): 2194-2201.
- [16] 李海波, 朱巨义, 郭和坤. 核磁共振  $T_2$  谱换算孔隙半径分布方法研究[J]. 波普学杂志, 2008, 25(2): 273-280.  
Li H B, Zhu J Y, Guo H K. Methods for calculating pore radius distribution in rock from NMR  $T_2$  spectra[J]. Chinese Journal of Magnetic Resonance (in Chinese), 2008, 25(2): 273-280.
- [17] Sharma S, Casanova F, Wache W, *et al.* Analysis of historical porous building materials by the NMR-MOUSE [J]. Magnetic Resonance Imaging, 2003, 21(3-4): 249-255.
- [18] Bowers M C, Ehrlich R, Howard J J, *et al.* Determination of porosity types from NMR data and their relationship to porosity types derived from thin section [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 1995, 13(1): 1-14.
- [19] Bortolotti V, Camaiti M, Casieri C, *et al.* Water absorption kinetics in different wettability conditions studied at pore and sample scales in porous media by NMR with portable single-sided and laboratory imaging devices[J]. J. Magn. Reson., 2006, 181(2): 287-295.
- [20] Brai M, Camaiti M, Casieri C, *et al.* Nuclear magnetic resonance for cultural heritage[J]. Magnetic Resonance Imaging, 2007, 25(4): 461-465.
- [21] Rijniers L A, Huinink H P, Pel L, *et al.* Experimental evidence of crystallization pressure inside porous media[J]. Physical Review Letters, 2005, 94(7): 075503-1-075503-4.
- [22] Rijniers L A, Magusin P C M M, Huinink H P, *et al.* Sodium NMR relaxation in porous materials[J]. Journal of Magnetic Resonance, 2004, 167(1): 25-30.
- [23] Hamilton A, Hall C, Pel L. Sodium sulfate heptahydrate: Direct observation of crystallization in a porous material[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2008, 41(21): 212002-212007.
- [24] Petkovi? J. Moisture and ion transport in layered porous building materials: a Nuclear Magnetic Resonance study [Ph. D. thesis]. Eindhoven: Eindhoven University of Technology, 2005.
- [25] 肖立志. 核磁共振成像测井与岩石核磁共振及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 56-67.  
Xiao L Z. Magnetic resonance imaging well logging and rock magnetic resonance and its applications (in Chinese) [M]. Beijing: Science Press, 1998: 56-67.
- [26] 黄继忠. 云冈石窟地质特征研究[J]. 东南文化, 2003, (5): 91-93.  
Huang J Z. Geological characteristics research of Yungang Grottoes[J]. Southeast Culture (in Chinese), 2003, (5): 91-93.
- [27] 苑静虎, 石美凤, 温晓龙. 云冈石窟的保护[J]. 中国文化遗产, 2007, (5): 100-110.  
Yuan J H, Shi M F, Wen X L. The preservation of the Yungang Grottoes [J]. China Cultural Heritage (in Chinese), 2007, (5): 100-110.
- [28] Martin P, Dacy J. Effective QV by NMR core tests[C]. // 45 Annum Logging Symposium Transactions. Society of Petroleum Well Log Analysis, 2004.