

王佳贤, 刘昌岭, 纪云开, 等. 低场核磁共振定量测定松散沉积物中含水量的方法[J]. 海洋地质前沿, 2023, 39(12): 98-108.

WANG Jiexian, LIU Changling, JI Yunkai, et al. A method to quantitatively determine water content in unconsolidated sediments using low-field NMR[J]. Marine Geology Frontiers, 2023, 39(12): 98-108.

# 低场核磁共振定量测定松散沉积物中含水量的方法

王佳贤<sup>1,2,3</sup>, 刘昌岭<sup>3,4\*</sup>, 纪云开<sup>3,4</sup>, 孟庆国<sup>3,4</sup>, 卜庆涛<sup>3,4</sup>, 宁伏龙<sup>2,4</sup>

(1 中国地质科学院, 北京 100037; 2 中国地质大学(武汉)工程学院, 武汉 430074; 3 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 自然资源部天然气水合物重点实验室, 青岛 266237; 4 崂山实验室, 海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 青岛 266237)

**摘要:**核磁共振通过测定体系中氢质子弛豫的  $T_2$  谱来确定液态水的含量。采用低场核磁共振技术定量测定松散沉积物体系中的含水量, 探讨了沉积物粒径、黏土矿物种类与含量、孔隙水盐度、温度及气体压力等因素对测试结果的影响。由于不同介质体系中孔隙水表面弛豫机制不同, 导致低场核磁测定松散沉积物中的含水量偏小。引入校正系数  $C_m$  对水量测试值进行了修正, 结果表明: 沉积物及孔隙水介质本身特性对水量测试结果几乎无影响, 相对误差  $<0.5\%$ , 测试精密度  $<0.20\%$ ; 温度变化对测试结果影响较大且呈负相关, 温度从  $25\text{ }^\circ\text{C}$  降至  $1.7\text{ }^\circ\text{C}$ , 水量测试值增加了  $10.71\%$ ; 压力变化对测试结果的影响与充注气体是否含氢密切相关, 不含氢气体的压力变化对测试结果没有影响, 而对于含氢气体如甲烷, 水量测试结果随压力变化线性增加, 甲烷增加到  $5.05\text{ MPa}$  时, 测试结果增加了  $12.15\%$ 。因此, 在采用该法测量甲烷水合物生成分解过程中沉积物孔隙水的变化时, 必须考虑体系的温度、压力对测试结果的影响, 恒温恒压条件下监测的含水量变化能够准确指示甲烷水合物生成分解的微观过程, 可望在海洋天然气水合物生成分解微观动力学研究方面得到广泛应用。

**关键词:**松散沉积物; 低场核磁共振; 核磁信号强度; 水量测试; 相对误差

中图分类号: P736; P744.4

文献标识码: A

DOI: 10.16028/j.1009-2722.2022.268

## 0 引言

准确测定松散沉积物中的含水量对农作物产量及品质预测<sup>[1-2]</sup>、能源储量评价<sup>[3-4]</sup>以及地质灾害预防<sup>[5]</sup>等研究领域具有十分重要的作用。在海洋天然气水合物调查研究中, 实现水合物储层中孔隙水的准确测定, 对准确获取水合物饱和度、精准评价水合物资源量具有重要意义<sup>[6-8]</sup>。

目前, 测定沉积物中含水量的方法主要有重量法<sup>[9]</sup>、放射性同位素法(中子散射法<sup>[10]</sup>、 $\gamma$ 射线法<sup>[11]</sup>、 $\beta$ 射线法<sup>[12]</sup>)以及时域反射技术(TDR)<sup>[13]</sup>等。重量

法又称烘干法, 是目前最普遍、最精确的沉积物含水量测定方法, 但该方法有测试时间长、损伤测试样品等缺点。中子散射法具有不破坏土体结构、不受土体水分物理状态限制且无滞后现象等优势, 但测试前需要根据被测土层进行水量标定, 大大延长了测试时间<sup>[14]</sup>。 $\gamma$ 射线法与 $\beta$ 射线法能测定更薄土层中的含水量, 测试结果更精确, 但滞后现象将无法避免, 同时更易造成土体放射性污染<sup>[12]</sup>。TDR通过测定土层的介电常数来确定土体中的含水量, 具有精度高、灵活性大及测试便捷等优势, 但高含水量、高污染的土体会导致电磁波严重衰减, 介电常数无法准确计算, 测试结果失真<sup>[15-17]</sup>。低场核磁共振技术(LF-NMR)在水量测试中表现出来的快速、准确、无损的特点已被广泛应用于食品、农产品、高分子材料、生物医学等领域<sup>[18-21]</sup>, 在致密岩芯<sup>[22-23]</sup>及冻融土壤<sup>[24-26]</sup>中也展开了相应的研究, 但利用该技术定量测定松散沉积物中含水量的方法研究尚未见报道。

本文采用低场核磁共振技术定量测定松散沉

收稿日期: 2022-09-20

资助项目: 国家自然科学基金(42176212); 国家重点研发计划政府间国际科技创新合作重点专项(2018YFE0126400)

作者简介: 王佳贤(1995—), 男, 在读博士, 主要从事水合物生成微观机理方面的研究工作。E-mail: wjxcz@cug.edu.cn

\* 通讯作者: 刘昌岭(1966—), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事天然气水合物模拟实验方面的研究工作。E-mail: qdliuchangling@163.com

积物体系中的含水量,探讨了沉积物的粒径、黏土矿物种类与含量、孔隙水盐度、温度及气体压力等因素对测试结果的影响规律,建立了基于低场核磁共振技术定量测定常温常压及变温变压条件下松散沉积物体系中含水量的方法,为海洋天然气水合物生成分解微观过程研究提供技术支撑。

## 1 核磁共振原理

核磁共振是指磁矩不为零的原子核在静磁场与射频磁场的共同作用下,宏观磁化矢量发生偏转,撤掉射频磁场后,纵向宏观磁化矢量从零逐渐回到平衡状态,横向宏观磁化矢量逐渐减小到零的过程。该过程伴随着电磁波的吸收和发射,同时产生核磁共振信号<sup>[27-29]</sup>,其中氢核因其测试灵敏度高、核磁信号强等优势应用最为广泛<sup>[30]</sup>。为有效消除磁场不均匀性对信号衰减的干扰,得到更切合样品本身的信号衰减曲线,我们采用 CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) 序列进行测试。CPMG 序列采集到的信号呈指数形式衰减,通过横向弛豫时间  $T_2$  来表征信号衰减的快慢,如公式(1)所示:

$$M_t = M_0 e^{-t/T_2} \quad (1)$$

式中:  $t$  为信号衰减时间;

$M_0$  为初始横向宏观磁化矢量强度;

$M_t$  为任意时刻的横向宏观磁化矢量强度;

$T_2$  为横向宏观磁化矢量强度衰减到初始值的 37% 对应的时间。

不同于体相流体,受沉积物颗粒界面作用的影响,砂样中孔隙流体的横向弛豫时间  $T_2$  将包含 3 个独立的弛豫机制: 体积弛豫、表面弛豫以及扩散弛豫,如公式(2)所示<sup>[31-32]</sup>:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2B}} + \frac{1}{T_{2S}} + \frac{1}{T_{2D}} \quad (2)$$

式中:  $T_{2B}$  为孔隙流体的体相横向弛豫时间;

$T_{2S}$  为孔隙流体的表面横向弛豫时间;

$T_{2D}$  为孔隙流体的扩散横向弛豫时间。

由于水的  $T_{2B}$  值  $> 3\ 000\ \text{ms}$ ,  $1/T_{2B}$  可忽略; 在均匀强度的磁场中, 磁场梯度对横向弛豫时间的影响很小, 且回波间隔时间 TE 设置很短, 没有明显的扩散弛豫特性<sup>[31,33-35]</sup>,  $1/T_{2D}$  同样忽略。因此, 孔隙流体的横向弛豫时间将由表面弛豫机制直接决定, 进一步分析认为, 砂样中孔隙流体的横向弛豫时间  $T_2$  值与流体所处孔隙结构密切相关, 如公式(3)所示:

$$\frac{1}{T_2} \approx \frac{1}{T_{2S}} = \rho_2 \frac{S_{\text{pore}}}{V_{\text{pore}}} \quad (3)$$

式中:  $\rho_2$  为横向弛豫率, 与沉积物表面的物理化学性质有关<sup>[34]</sup>;

$S_{\text{pore}}$  为孔隙的表面积;

$V_{\text{pore}}$  为孔隙的体积。

在假设孔隙近似为球体的条件下, 如公式(3)所示:

$$\frac{1}{T_2} \approx \rho_2 \frac{3}{r} \quad (4)$$

式中:  $r$  为孔隙半径。

公式(4)表明, 横向弛豫率  $\rho_2$  恒定的前提下<sup>[36]</sup>, 砂样中孔隙流体的横向弛豫时间  $T_2$  与孔隙半径  $r$  呈正比<sup>[31]</sup>, 表明沉积物表面吸附水、小孔隙水的  $T_2$  值将小于大孔隙中水的  $T_2$  值<sup>[29]</sup>。基于此理论, 通过反演得到的  $T_2$  分布曲线可有效评价不同孔隙结构中孔隙水的分布规律, 而曲线下方的峰面积代表对应  $T_2$  范围内的含水量, 因此, 低场核磁共振技术可用于测定松散沉积物中孔隙水总量。

## 2 实验部分

### 2.1 实验仪器

低场核磁共振谱仪由苏州纽迈核磁共振有限公司生产, 型号为 MesoMR23-060H。磁体材料为钕铁硼永磁体, 磁场强度为  $(0.52 \pm 0.05)\ \text{T}$ , 磁体采用便于样品水平测试的方式布置, 工作温度为  $(32 \pm 0.1)\ \text{°C}$ , 最大采样带宽为  $2\ 000\ \text{kHz}$ , 磁场的均匀度为  $20\ \text{ppm}$ , 均匀区长度为  $60\ \text{mm}$ <sup>[37]</sup>。

常温常压测试探头(图 1)包括核磁测试瓶 1 及配套射频线圈, 采用核磁测试瓶 1 与配套高性能射频线圈分体设计, 便于装样调节, 提高样品测试效率。探头主体部分采用无磁材料和无核磁信号材料, 内腔直径为  $30\ \text{mm}$ 。核磁测试瓶 1 主体材质为聚四氟乙烯, 规格为  $\Phi 26\ \text{mm} \times \text{H}30\ \text{mm}$ 。

低温高压测试探头(图 2)包括核磁测试瓶 2 及配套高性能射频线圈, 为避免装样调节的不便, 同样将测试瓶与射频线圈分体设计。探头主体部分采用无磁材料和无核磁信号材料, 内腔直径为  $60\ \text{mm}$ 。核磁测试瓶 2 主体材质为聚醚醚酮 (PEEK), 规格为  $\Phi 30\ \text{mm} \times \text{H}60\ \text{mm}$ , 放置于刚性圆筒内, 刚性圆筒材质含氢, 测试瓶外部环腔充填循环电子氟化液

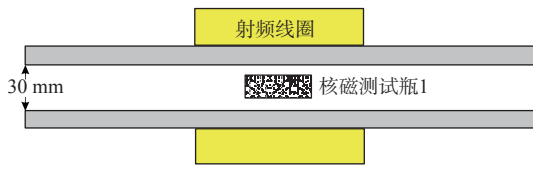


图 1 常温常压测试探头结构示意图

Fig.1 Schematic structure of the detecting probe for atmospheric temperature and pressure

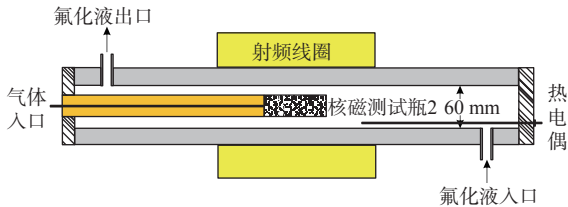


图 2 低温高压测试探头结构示意图

Fig.2 Schematic structure of the detecting probe for low temperature and high pressure

(FC-40 型, 美国 3M 公司, 无核磁信号), 控制核磁测试瓶 2 的温度和环腔压力。

电子天平为德国赛多利斯分析天平, 型号为 BSA224S-CW, 精确度为万分之一, 根据本实验需求, 称量值保留 2 位小数。

2.2 实验材料

(1) 不同粒径石英砂(45~53、58~75、80~120、120~180、250~380 μm, 上海博飞美科化学科技有限公司)。

(2) 黏土(蒙脱石、高岭石、伊利石, 合肥基努生物科技有限公司)。

(3) 高纯去离子水(自制)、氯化钠(分析纯, 天津北联精细化学品开发有限公司)。

(4) 高纯气体: 高纯甲烷气体(纯度为 99.99%, 青岛德海伟业科技有限公司)、高纯二氧化碳气体(纯度为 99.99%, 青岛德海伟业科技有限公司)。

2.3 标准曲线

采用苏州纽迈公司提供的专用标样, 分别选择含水量为 0.3、0.6、1、1.5、2、2.5、3 g 的试样在常温常压下测定其核磁信号强度(图 3), 建立含水量与核磁信号量的函数关系, 得到含水量标准曲线(图 4), 依据测试样品的核磁信号值计算其含水量, 表 1 为利用待测样品确定的核磁测量参数(参数标注为 NMR1)。

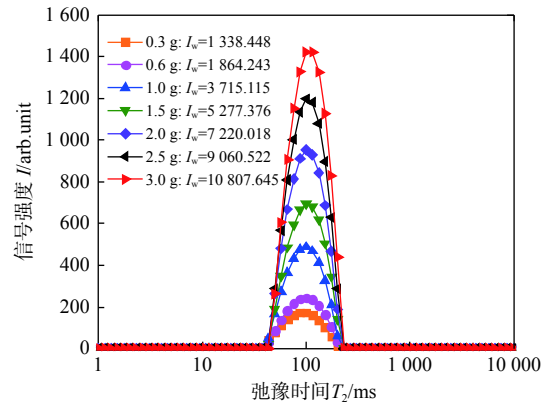


图 3 不同含水量标样的 T<sub>2</sub> 特征谱

Fig.3 The T<sub>2</sub> characteristic spectrum of specimens with different water contents

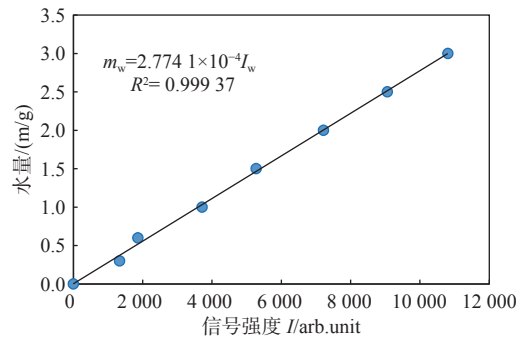


图 4 含水量标准曲线

Fig.4 The standard curve of water content

表 1 核磁测量参数-1 (NMR1)

Table 1 Nuclear magnetic measurement parameters-1(NMR1)

参数名称	参数值	参数单位	参数名称	参数值	参数单位
主频SF	21	MHz	射频延时RFD	0.080	ms
频率偏置O1	不定	Hz	模拟增益RG1	20	dB
90度脉宽P1	6.60	μs	数字增益DRG1	3	/
180度脉宽P2	12.48	μs	前置放大增益PRG	1	/
采样频率SW	250	kHz	累加采样次数NS	16	/
等待时间TW	8 000	ms	回波时间TE	0.10	ms
采样点数TD	630 026	/	回波个数NECH	18 000	/

注: 每次测试前通过重置O1校正中心频率。

## 2.4 测试方法

### 2.4.1 常温常压测试

(1) 准确称量 15.00 g 沉积物装入核磁测试瓶 1 中, 选用测试参数 NMR1 在图 1 所示的常温常压测试探头中测定“核磁测试瓶+干沉积物”的信号强度, 记录为“基底信号强度  $I_0$ ”。

(2) 接着取出测试瓶 1, 准确加入一定量的蒸馏水放置 1 h。选用与步骤(1)中完全相同的测试参数 NMR1, 测定“核磁测试瓶+湿沉积物”的信号强度, 记录为“总信号强度  $I$ ”。

(3) 将“总信号强度  $I$ ”减去“基底信号强度  $I_0$ ”获得步骤(2)中加入水的信号强度  $I_w$ , 代入图 4 中获得核磁测试水量, 并与加入的水量进行对比。

### 2.4.2 变温变压测试

为了采用低场核磁共振测试不同温压条件下松散沉积物中的含水量, 本研究研制了一套实验测试装置(图 5)。该装置根据实验需求通过高压气瓶向核磁测试瓶 2 内注入甲烷或者二氧化碳等气体以提高被测样品体系压力, 通过低温循环冷浴和围

压循环泵以电子氟化液为载冷介质将被测样品恒定于设定温度, 并通过围压跟踪泵保持围压和孔隙压力之间恒为 0.4 MPa, 以防止测试瓶 2 破裂。

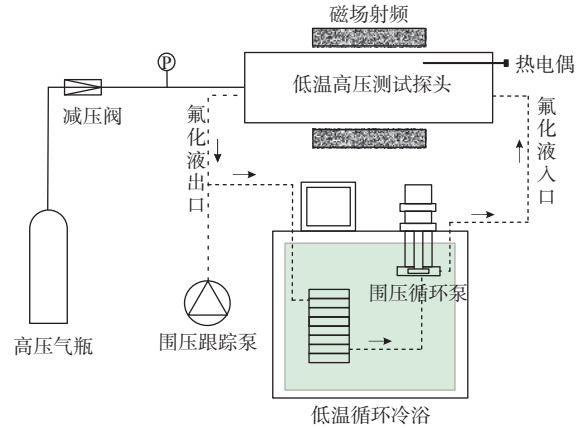


图 5 实验装置原理图

Fig.5 Schematic diagram of the experimental setup

变温测试:

(1) 准确称量 50.00 g 沉积物(烘干)装入核磁测试瓶 2 中, 加入 10.00 g 水放置 1 h。将该样品置于图 2 所示的低温高压测试探头中确定核磁测量参数, 如表 2 所示(参数标注为 NMR2)。

表 2 核磁测量参数-2 ( NMR2 )

Table 2 Nuclear magnetic measurement parameters-2(NMR2)

参数名称	参数值	参数单位	参数名称	参数值	参数单位
主频SF	21	MHz	射频延时RFD	0.080	ms
频率偏置O1	不定	Hz	模拟增益RG1	20	dB
90度脉宽P1	14.20	μs	数字增益DRG1	3	/
180度脉宽P2	28.64	us	前置放大增益PRG	1	/
采样频率SW	250	kHz	累加采样次数NS	32	/
等待时间TW	5 000	ms	回波时间TE	0.18	ms
采样点数TD	990 036	/	回波个数NECH	18 000	/

注: 每次测试前通过重置O1校正中心频率。

(2) 开启低温循环冷浴, 使核磁测试瓶 2 从室温(25 ℃)逐次降低到设定的温度, 待温度稳定 30 min 后采用参数 NMR2 测定该温度下的核磁信号强度, 并记录。

变压测试:

(1) 准确称量 50.00 g 沉积物(烘干)装入核磁测试瓶 2 中, 加入 10.00 g 水放置 1 h。将该样品置于图 2 所示的低温高压测试探头中确定核磁测试参数, 如表 3 所示(参数标注为 NMR3)。

(2) 打开高压气瓶向核磁测试瓶 2 内注气, 从大气压逐次增加测试瓶 2 内压力到设定值, 并通过

围压跟踪泵维持测试瓶内外压差恒为 0.4 MPa。每组实验均等待压力稳定 10 min 后采用参数 NMR3 测定该压力下的核磁信号强度, 并记录。

## 2.5 测试精密度

依据“2.4.1 常温常压测试”方法, 准确称量 6 组质量为 15.00 g、粒径为 120~180 μm 的石英砂, 分别向砂样中准确添加 2.00 g 高纯去离子水进行测试, 6 组实验水量测试值分别为 1.95、1.96、1.96、1.96、1.95、1.96 g, 计算得到精密度 < 0.20%(表 4), 表明该测试方法精密度良好。



表 3 核磁测量参数-3 (NMR3)

Table 3 Nuclear magnetic measurement parameters-3 (NMR3)

参数名称	参数值	参数单位	参数名称	参数值	参数单位
主频SF	21	MHz	射频延时RFD	0.080	ms
频率偏置O1	不定	Hz	模拟增益RG1	20	dB
90度脉宽P1	13.20	μs	数字增益DRG1	3	/
180度脉宽P2	24.80	μs	前置放大增益PRG	1	/
采样频率SW	250	KHz	累加采样次数NS	32	/
等待时间TW	4500	ms	回波时间TE	0.18	ms
采样点数TD	810030	/	回波个数NECH	18000	/

注: 每次测试前通过重置O1校正中心频率。

表 4 精密度测试结果

Table 4 The test results of precision

水量测试值/g						水量测试平均值 $\bar{x}$ /g	水量标准偏差S	相对标准偏差RSD/%
1.95	1.96	1.96	1.96	1.95	1.96	1.958	$3.89 \times 10^{-3}$	0.20

注: 为减少计算误差, 水量测试平均值 $\bar{x}$ 保留3位小数。

### 2.6 测试准确度

通过“2.5 测试精密度”中 6 组平行样的水量测试值与水量真实值(加入水量)之间的相对误差来表征低场核磁定量测定松散沉积物中含水量方法的准确度。如图 6a 所示, 6 组平行样通过低场核磁测定的水量与利用精密电子天平称量的水量相比均偏低, 系统误差为-0.043 g。结合低场核磁测试基本原理分析认为, CPMG 序列施加 90°射频脉冲后经过一个回波间隔时间 TE 才能检测到第 1 个回波信号, 沉积物中信号衰减时间 < 0.1 ms (TE) 的少量孔隙水将无法被检测到<sup>[38-39]</sup>。如公式(1)所示, 该仪器所能测到的最大信号强度为  $M_{0,1}$ , 将小于初始信号强度  $M_0$ 。而标准曲线选定的测试标样为纯液体体系, 标样中水的氢核完全弛豫时间均 > 0.1 ms, 测试结果几乎无偏差。不同介质体系中孔隙水表面弛豫机制不同是低场核磁测定松散沉积物中含水量偏低的根本原因。为消除设备本身引起的系

统误差对测试结果的影响, 本研究根据表 4 中水量真实值(2.00 g)与 6 组水量测试平均值(1.958 g)的比值建立对应关系, 引入校正系数  $C_m=1.022$  对核磁测定的水量值进行修正, 以提高测试结果的准确度。该校正系数值在不同沉积物及孔隙水介质体系中具有较好的普适性, 但不同的核磁测试参数、磁场强度以及测试方法等因素对其影响显著。经校正后, 图 6b 中 6 组平行样的相对误差呈现正负波动分布, 并且波动范围未超过 ±0.5%。因此, 引入校正系数使水量测试值更接近真实值, 测试结果更可靠。

## 3 结果与讨论

### 3.1 沉积物粒径的影响

本实验依据“2.4.1 常温常压测试”方法, 分别称量 15.00 g 5 种不同粒径的石英砂进行实验, 添加

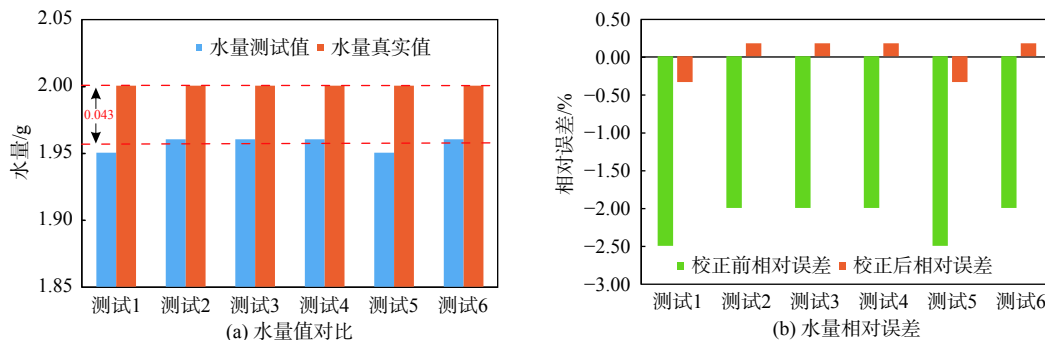


图 6 平行样测试结果

Fig.6 The test results of parallel samples

水量控制在 2.00~2.03 g 范围内。测试结束后, 将每组实验测定的核磁信号强度代入图 4 中含水量

标准曲线获得水量测试值, 经校正后与水量真实值作对比(表 5)。

表 5 不同沉积物粒径的测试结果

Table 5 The test results of different particle sizes of sediments

沉积物粒径/ $\mu\text{m}$	水量测试值/g	水量校正值/g	水量真实值/g	相对误差
45~53	1.93	1.969	2.00	-1.57%
58~75	1.95	1.992	2.00	-0.39%
80~120	1.95	1.995	2.00	-0.27%
120~180	1.95	1.997	2.00	-0.15%
250~380	1.99	2.031	2.03	0.07%

注: ①水量校正值为水量测试值 $\times$ 校正系数 $C_m$ , 为减少计算误差, 保留3位小数; ②校正系数 $C_m$ 取值为1.022。

如表 5 所示, 沉积物粒径为 58~75、80~120、120~180、250~380  $\mu\text{m}$  的 4 组实验中, 水量校正值与水量真实值之间的相对误差呈正负波动分布, 并且波动范围 $<\pm 0.5\%$ , 但当粒径减小到 45~53  $\mu\text{m}$  后, 相对误差达到了-1.57%。分析认为, 受测试环境及仪器设备不稳定等因素的干扰, 不同粒径测试组中水量校正值与水量真实值之间出现微量偏差为随机误差。但粒径为 45~53  $\mu\text{m}$  的实验中出现-1.57%的相对误差除不可避免的随机因素影响外, 还与被测砂样中的孔隙大小密切相关。在公式(4)中, 松散沉积物中孔隙流体的横向弛豫时间  $T_2$  与孔隙半径  $r$  呈正比, 而信号衰减时间 $<0.1$  ms(TE)的少量孔隙水将无法被该仪器检测到, 因此, 小孔隙水量更容易出现测试误差<sup>[39]</sup>。沉积物粒径仅为 45~53  $\mu\text{m}$  的测试组, 砂样中的小孔隙数量明显更多, 将会有更多的细微孔隙水无法被准确检测, 导致系统误差增大。本研究根据水量真实值与水量测试值的比值建立对应关系, 增大校正系数  $C_m$  以提高小粒径沉积物体系中水量测试结果的准确度。从整体上看, 在 5 种不同石英砂粒径的实验组中, 经过校正后的低场核磁测试水量与利用精密电子天平称量的水量非常接近, 最大相对误差仅为-1.57%, 而不同粒径实验组之间的相对误差最大差值仅为 1.50%。以上规律表明, 利用低场核磁测定不同粒径石英砂体系中的含水量准确度较高, 并且石英砂粒径大小对测试结果几乎无影响。

### 3.2 黏土矿物及其含量的影响

本实验依据“2.4.1 常温常压测试”方法, 准确称量配置比例分别为 2%、5%、10%、20%、40% 的 3 种黏土矿物(蒙脱石、高岭石、伊利石)与粒径为 120~180  $\mu\text{m}$  的石英砂共 15.00 g 并混合均匀, 添加

水量控制在 2.00~2.03 g 范围内。测试结束后, 将每组实验测定的核磁信号强度代入图 4 中含水量标准曲线获得水量测试值, 经校正后与水量真实值作对比(表 6)。

如表 6 所示, 当被测样品中黏土添加比例分别为 2%、5% 时, 水量校正值与水量真实值之间的相对误差在 3 种砂土体系中将会出现正负波动, 并且波动范围 $<\pm 0.5\%$ 。但当黏土添加比例达到 10% 后, 相对误差在所有砂土体系中均为负值, 最大值达到了-1.49%。分析出现该规律的原因为, 随着黏土比例的增加, 混合砂土体系的中值粒径不断减小, 小孔隙数量逐渐增多, 将会有更多的细微孔隙水无法被准确检测, 导致系统误差增大。但在黏土添加比例较小的体系中, 该作用机制对水量测试结果影响不明显, 受测试环境及仪器设备不稳定等随机因素的干扰, 相对误差出现了小范围的正负波动。因此, 在黏土添加比例较大的测试组中同样需要增大校正系数  $C_m$  以提高水量测试结果的准确度。从整体上看, 3 种黏土按不同比例与 120~180  $\mu\text{m}$  的石英砂级配后, 经过校正后的低场核磁测试水量与利用精密电子天平称量的水量非常接近, 蒙脱石、高岭石以及伊利石的最大相对误差分别为-0.73%、-1.49%、-0.86%, 而同种黏土不同配置比例之间相对误差最大差值分别为 0.59%、1.23%、0.84%。以上规律表明, 利用低场核磁测定混合砂土体系中的含水量准确度较高, 并且不同黏土矿物及其含量对测试结果几乎无影响。

### 3.3 孔隙水盐度的影响

本实验依据“2.4.1 常温常压测试”方法, 配置浓度分别为 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8 g/100 mL 的 NaCl 溶液并准确称量 15.00 g 粒径为 120~180  $\mu\text{m}$  的石

表6 不同黏土矿物及其含量的测试结果

Table 6 The test results of different clay minerals and their contents

黏土类型	黏土比例/%	水量测试值/g	水量校正值/g	水量真实值/g	相对误差
蒙脱石	2	1.98	2.027	2.02	0.36%
蒙脱石	5	1.99	2.034	2.03	0.20%
蒙脱石	10	1.98	2.027	2.03	-0.14%
蒙脱石	20	1.95	1.994	2.00	-0.28%
蒙脱石	40	1.94	1.985	2.00	-0.73%
高岭石	2	1.95	1.995	2.00	-0.26%
高岭石	5	1.95	1.992	2.00	-0.38%
高岭石	10	1.95	1.996	2.01	-0.72%
高岭石	20	1.94	1.977	2.00	-1.17%
高岭石	40	1.94	1.980	2.01	-1.49%
伊利石	2	1.99	2.028	2.02	0.40%
伊利石	5	1.98	2.020	2.02	0.02%
伊利石	10	1.95	1.993	2.00	-0.37%
伊利石	20	1.96	2.004	2.02	-0.77%
伊利石	40	1.94	1.983	2.00	-0.86%

注:①水量校正值为水量测试值 $\times$ 校正系数 $C_m$ ,为减少计算误差,保留3位小数;②校正系数 $C_m$ 取值为1.022。

表7 不同孔隙水盐度的测试结果

Table 7 The test results of different salinities of pore water

NaCl溶液浓度/(g/100mL)	水量测试值/g	水量校正值/g	水量真实值/g	相对误差
0.1	1.97	2.015	2.03	-0.72%
0.2	2.00	2.045	2.04	0.26%
0.4	1.99	2.029	2.03	-0.04%
0.6	1.97	2.009	2.00	0.43%
0.8	1.95	1.987	2.00	-0.63%

注:①水量校正值为水量测试值 $\times$ 校正系数 $C_m$ ,为减少计算误差,保留3位小数;②校正系数 $C_m$ 取值为1.022。

英砂进行实验,不同浓度的NaCl溶液添加量控制在2.00~2.04 g范围内。测试结束后,将每组实验测定的核磁信号强度代入图4中含水量标准曲线获得水量测试值,经校正后与水量真实值作对比(表7)。

如表7所示,在不同孔隙水盐度的实验组中,水量校正值与水量真实值之间的相对误差呈正负波动分布,但波动范围 $< \pm 1\%$ 。与上述分析类似,受测试环境及仪器设备不稳定等因素的干扰,经校正后的水量测试值与真实值相比出现微量偏差为随机误差。从整体上看,在5种不同孔隙水盐度的实验组中,经过校正后的低场核磁测试水量与利用精密电子天平称量的水量非常接近,最大相对误差仅为-0.72%,而不同孔隙水盐度实验组之间的相对误差最大差值仅为0.68%,最大与最小孔隙水盐度实验组的相对误差更是仅相差0.09%。以上规律表明,利用低场核磁测定不同孔隙水盐度石英砂体系

中的含水量准确度较高,并且孔隙水盐度大小对测试结果几乎无影响。

### 3.4 温度的影响

本实验依据“2.4.2 变温测试”方法,在室温(25℃)下准确称量50.00 g粒径为120~180  $\mu\text{m}$ 烘干后的石英砂进行实验,选择核磁测试参数NMR2分别测定该温度下“干沉积物与低温高压测试探头”的核磁信号强度(刚性圆筒材质含氢)以及添加10.00 g高纯去离子水后的核磁信号强度,并将不同温度下被测样品中10.00 g水对应的核磁信号强度进行归一化处理(图7b)。

如图7a所示,在室温下测得的“干沉积物与低温高压测试探头”(基底)的 $T_2$ 特征谱呈单峰分布,而加水后被测样品的 $T_2$ 特征谱呈三峰分布,并且基底峰与样品最左侧峰近似重合,两峰信号强度仅相差1.89%。因此,图7a中样品 $T_2$ 谱分布的最左侧

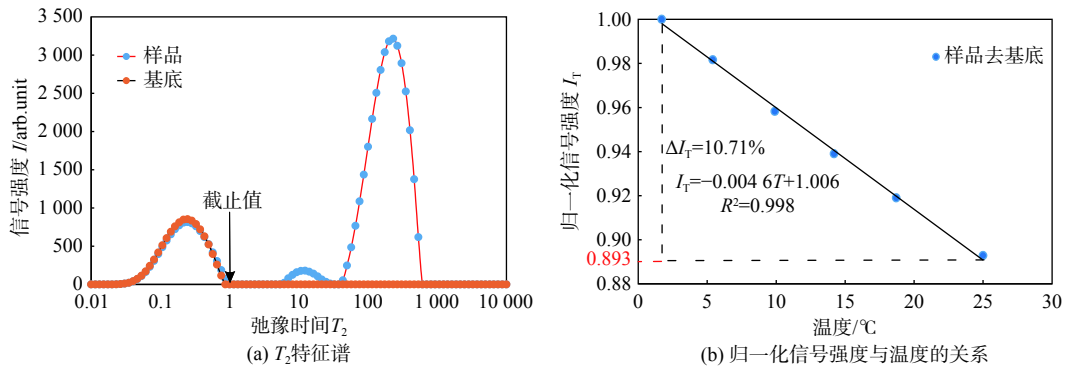


图 7 不同温度下的测试结果

Fig.7 The test results of different temperatures

峰被证实为基底峰, 右侧连续两峰表示样品所含水峰。基于此, 根据不同温度下加水后样品的  $T_2$  特征谱可准确得到各温度下该水量对应的核磁信号强度, 并建立归一化信号强度与温度的对应关系。在图 7b 中, 被测样品中 10.00 g 水对应的核磁信号强度随着温度的降低呈线性关系升高, 最大变化幅度达到 10.71%。由居里定律<sup>[40]</sup>可知, 磁化强度与绝对温度成反比, 温度降低导致磁化强度升高, 进而使得  $T_2$  谱分布对应的信号强度增大。以上规律表明, 温度变化对低场核磁测定松散沉积物体系中含水量准确度的影响较大且呈负相关, 测试过程中需要保持被测样品温度恒定。

### 3.5 气体压力的影响

本实验依据“2.4.2 变压测试”方法, 在室温下准确称量 50.00 g 粒径为 120~180  $\mu\text{m}$  烘干后的石英砂并添加 10.00 g 高纯去离子水进行实验。利用图 5 中高压气瓶逐次向被测样品中注入  $\text{CO}_2$  ( $\text{CH}_4$ ) 气体, 注气压力控制在 0.1~5.05 MPa (大气压), 温度恒为 25  $^\circ\text{C}$ , 待每组压力稳定 10 min 后, 选择核磁测试参数 NMR3 测定不同压力下被测样品的核磁信号强度, 并对数据归一化处理。

如图 8a 所示, 向含 10.00 g 水的被测样品中分别注入 5.05 MPa 的  $\text{CO}_2$  与  $\text{CH}_4$  气体后,  $T_2$  谱分布的最左侧峰对应的信号量分别减少了 3.54% 和 2.91%。该结果表明,  $\text{CO}_2$  与  $\text{CH}_4$  气体的注入并不会增加  $T_2$  弛豫时间  $\leq 1$  范围内的核磁信号量, 受测试环境及仪器设备不稳定等随机因素的干扰, 注气后测得的最左侧峰对应的信号强度出现了小幅度降低。因此, 注气后被测样品  $T_2$  谱分布的最左侧峰同样被认证为基底峰, 而右侧连续两峰表示样品所含气水峰。基于此, 根据不同注气压力下含气水样品的  $T_2$  特征谱可准确得到各压力下该气水量对应的核磁信号强度, 分别建立两种气体体系下水气总和的归一化信号强度与注气压力的对应关系。

在图 8b 中, 随着注气压力的升高,  $\text{CO}_2$  测试组的气水信号量总和趋于稳定, 最大变化幅度仅有 1.35%。该结果表明, 充注  $\text{CO}_2$  气体引起的压力变化对低场核磁测定松散沉积物体系中含水量准确度几乎无影响。与之不同的是, 充注  $\text{CH}_4$  测试组的气水信号量总和随着注气压力的升高呈线性关系升高, 升高幅度达到 12.15%。分析该结果认为, 与  $\text{CO}_2$  气水体系不同,  $\text{CH}_4$  气水体系中除  $\text{H}_2\text{O}$  中含有氢核外, 该设备同样可检测到  $\text{CH}_4$  气体中的氢核信

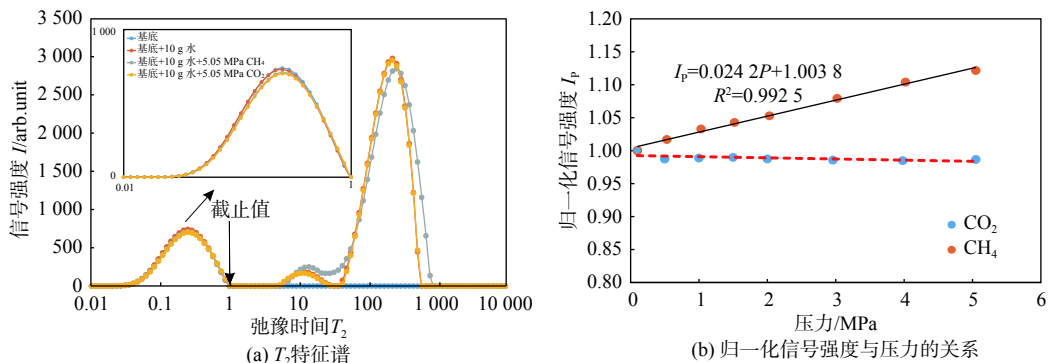


图 8 不同气体压力下的测试结果

Fig.8 The test results of different gas pressures



号。由气体状态方程可知,在等温等容条件下,CH<sub>4</sub>气体摩尔数与气体压力成正比,即测得的CH<sub>4</sub>气体中的氢核信号量与气体压力成正比<sup>[41]</sup>,这是CH<sub>4</sub>气水体系中核磁信号量随注气压力线性变化的根本原因。以上规律表明,压力变化对低场核磁测定松散沉积物体系中含水量准确度的影响规律与注气类型密切相关,含氢气体的注入会使测试结果偏大。

## 4 结论与展望

本文采用低场核磁共振技术定量测定松散沉积物体系中的含水量,系统研究了沉积物的粒径、黏土矿物种类与含量、孔隙水盐度、温度及气体压力等因素对水量测试结果的影响规律。引入校正系数 $C_m$ 消除了因孔隙水表面弛豫机制不同引起的设备系统误差,建立了基于低场核磁共振技术定量测定不同条件下松散沉积物体系中含水量的方法,测试精密度 $<0.20\%$ ,沉积物及孔隙水介质本身特性对水量测试结果几乎无影响,但温度与压力(充注含氢气体)对测试结果有较大影响,是不可忽视的因素。

基于低场核磁共振技术定量测定松散沉积物体系中含水量,可广泛应用于天然气水合物实验研究中。沉积物中天然气水合物生成与分解的过程,实际上是一个孔隙水减少与增加的过程,通过准确测定沉积物中孔隙水含量的变化,可有效指示天然气水合物生成分解的微观过程,为海洋天然气水合物生成分解微观动力学研究提供可靠的技术支撑。

### 参考文献:

[1] FENG X, LARSON R A, DIGMAN M F. Evaluating the feasibility of a low-field nuclear magnetic resonance (NMR) sensor for manure nutrient prediction[J]. *Sensors*, 2022, 22(7): 2438.

[2] BAGNALL G C, KOONJOO N, ALTOBELLI S A, et al. Low-field magnetic resonance imaging of roots in intact clayey and silty soils[J]. *Geoderma*, 2020, 370: 114356.

[3] YAO Y, LIU D, XIE S. Quantitative characterization of methane adsorption on coal using a low-field NMR relaxation method[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 131: 32-40.

[4] 翟成, 孙勇, 范宜仁, 等. 低场核磁共振技术在煤孔隙结构精准表征中的应用与展望[J]. *煤炭学报*, 2022, 47(2): 828-848.

[5] KATIKA K, ADDASSI M, ALAM M M, et al. The effect of divalent ions on the elasticity and pore collapse of chalk evaluated from compressional wave velocity and low-field Nuclear Magnetic Resonance (NMR) [J]. *Journal of Petroleum Science*

*and Engineering*, 2015, 136: 88-99.

[6] ZHANG Z, LIU L, LI C, et al. A testing assembly for combination measurements on gas hydrate-bearing sediments using X-ray computed tomography and low-field nuclear magnetic resonance[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2021, 92(8): 085108.

[7] LEI X, YAO Y, SUN X, et al. Permeability change with respect to different hydrate saturation in clayey-silty sediments[J]. *Energy*, 2022: 124417.

[8] ZHANG Q, QIN X, ZHANG H, et al. Experimental insights into the in situ formation and dissociation of gas hydrate in sediments of Shenhu, South China Sea[J]. *Frontiers in Earth Science*, 2022, 10: 882701.

[9] 陈家宙, 陈明亮, 何圆球. 各具特色的当代土壤水分测量技术[J]. *湖北农业科学*, 2001, 47(3): 25-28.

[10] GARDNER W, KIRKHAM D. Determination of soil moisture by neutron scattering[J]. *Soil Science*, 1952, 73(5): 391-402.

[11] HU G W, YE Y G, DIAO S B, et al. Research of time domain reflectometry in measuring water content of marine sediments[J]. *Geoscience*, 2010, 24(3): 622-626.

[12] SKINNER R J, 陈志雄. 土壤水分测定[J]. *土壤学进展*, 1979, 16(1): 50-54.

[13] TOPP G C, DAVIS J L, ANNAN A P. Electromagnetic determination of soil water content: measurements in coaxial transmission lines[J]. *Water resources research*, 1980, 16(3): 574-582.

[14] 林杉, 刘建然, 王爱平. 中子散射法测量土壤水分时标定方法的概述[J]. *南方农机*, 2017, 48(9): 41-42, 48.

[15] 胡高伟, 业渝光, 刁少波, 等. 时域反射技术测量海洋沉积物含水量的研究[J]. *现代地质*, 2010, 24(3): 622-626.

[16] 李晓斌. 基于时域反射技术的土壤剖面分布式含水量测量研究[D]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2022.

[17] 许伟. TDR表面反射法土体含水量测试理论及技术[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.

[18] 毛书灿, 郝梦, 汪兰, 等. NMR在肉制品品质检测中的应用进展[J]. *现代食品科技*, 2023(5): 354-366.

[19] 赖谱富, 翁敏劼, 汤葆莎, 等. 基于低场核磁共振技术研究不同干燥方式对海鲜菇复水及品质特性的影响[J]. *核农学报*, 2022, 36(2): 350-361.

[20] 陈玉磊. 超顺磁性纳米氧化铁的制备及性能研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2016.

[21] 郭启悦. 基于水凝胶包覆的超顺磁性粒子的低场核磁传感技术[D]. 上海: 上海师范大学, 2020.

[22] JI Y, HOU J, CUI G, et al. Experimental study on methane hydrate formation in a partially saturated sandstone using low-field NMR technique[J]. *Fuel*, 2019, 251: 82-90.

[23] 高强勇, 王昕, 高建英, 等. 致密岩心核磁共振孔隙度影响因素分析[J]. *测井技术*, 2021, 45(4): 424-430.

[24] TIAN H, WEI C, WEI H, et al. Freezing and thawing characteristics of frozen soils: bound water content and hysteresis phenomenon[J]. *Cold Regions Science and Technology*, 2014, 100(103): 74-81.

[25] TIAN H, WEI C, WEI H, et al. An NMR-based analysis of soil-

- water characteristics[J]. *Applied Magnetic Resonance*, 2014, 45(1): 49-61.
- [26] 谭龙, 韦昌富, 田慧会, 等. 冻土未冻水含量的低场核磁共振试验研究[J]. *岩土力学*, 2015, 36(6): 1566-1572.
- [27] 汪红志, 张学龙, 武杰. 核磁共振成像技术实验教程[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 3-28.
- [28] 展静, 张鹏, 王英梅, 等. 多孔介质水合物中未水合水的核磁共振实验研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2022, 53(4): 1525-1535.
- [29] 田慧会, 韦昌富, 颜荣涛, 等. 粉土中二氧化碳水合物分解过程的核磁试验研究[J]. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2019, 49(3): 173-180.
- [30] 阮榕生. 核磁共振技术在食品和生物体系中的应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009: 75-117.
- [31] COATES G R, XIAO L Z, PRAMMER M G. NMR logging principles and applications[M]. Huston, USA: Halliburton Energy Services, 1999.
- [32] KENYON W E. Petrophysical principles of applications of NMR logging[J]. *The Log Analyst*, 1997, 38(2): 21-43.
- [33] KLEINBERG R L. Nuclear magnetic resonance pore-scale investigation of permafrost and gas hydrate sediments[J]. *Special Publication-Geological Society of London*, 2006, 267(6): 179-192.
- [34] JAEGER F, BOWE S, VAN A H, et al. Evaluation of  $^1\text{H}$  NMR relaxometry for the assessment of pore-size distribution in soil samples[J]. *European Journal of Soil Science*, 2009, 60(6): 1052-1064.
- [35] JAEGER F, SHCHEGOLIKHINA A, VAN A H, et al. Proton NMR relaxometry as a useful tool to evaluate swelling processes in peat soils[J]. *The Open Magnetic Resonance Journal*, 2010, 3(1): 27-45.
- [36] DUSCHL M, POHLMEIER A, BROX T I, et al. Effect of magnetic pore surface coating on the NMR relaxation and diffusion signal in quartz sand[J]. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 2016, 54(12): 975-984.
- [37] 张准. 含水合物沉积物孔隙结构特征与渗流规律研究[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉), 2021.
- [38] 杨居朋, 汤天知, 陈涛, 等. 核磁共振测井仪CPMG脉冲射频场相位研究[J]. *测井技术*, 2019, 43(3): 288-290, 332.
- [39] ZHANG F, ZHANG C. Evaluating the potential of carbonate sub-facies classification using NMR longitudinal over transverse relaxation time ratio[J]. *Advances in Geo-Energy Research*, 2021, 5(1): 87-103.
- [40] COWAN B, COWAN B P. Nuclear magnetic resonance and relaxation[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- [41] JI Y, LIU C L, ZHANG Z, et al. Experimental study on characteristics of pore water conversion during methane hydrates formation in unsaturated sand[J]. *China Geology*, 2022, 5(2): 276-284.

## A method to quantitatively determine water content in unconsolidated sediments using low-field NMR

WANG Jiaxian<sup>1,2,3</sup>, LIU Changling<sup>3,4\*</sup>, JI Yunkai<sup>3,4</sup>, MENG Qingguo<sup>3,4</sup>, BU Qingtao<sup>3,4</sup>, NING Fulong<sup>2,4</sup>

(1 Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2 Faculty of Engineering, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China; 3 Key Laboratory of Gas Hydrate of Ministry of Natural Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266237, China; 4 Laboratory for Marine Mineral Resources, Laoshan Laboratory, Qingdao 266237, China)

**Abstract:** The low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) determines the content of liquid water by measuring the  $T_2$  spectrum of hydrogen. The water content was measured in unconsolidated sediments by the LF-NMR technique. The effects of particle size, mineral type and content, water salinity, temperature and gas pressure on the measured water content were investigated. Results show that the water content measured by LF-NMR was smaller than the actual value due to the surface relaxation of water in unconsolidated sediments. The correction factor  $C_m$  was introduced to correct the measured content of water. The characteristics of sediment and pore water have little influence on the measured content of water, with a relative error of  $<0.5\%$  in precision of  $<0.20\%$ . In contrast, temperature was negatively correlated with the measured content of water. The measured content of water increased by 10.71% when the temperature dropped from 25 to 1.7 °C. The effect of pressure on the measured content of water depends on whether the gas contains hydrogen. The pressure change caused by the hydrogen-free gas had no effect on the measured content of water. For hydrogen gas, such as methane, the measured content of water increased linearly with the increase of pressure. The measured content of the water increased by 12.15% when the pressure increased from 0.10 to 5.05 MPa. Therefore, the effects of temperature and pressure on the measured content of water shall be considered when the change of water content is analyzed by LF-NMR during methane hydrate phase transition in sediment. The change in water content, which is monitored by LF-NMR under constant temperature and pressure, could accurately indicate the microscopic process of methane hydrate phase transition. Therefore, the method is expected to be widely used to study the microscopic kinetics of the formation and decomposition of methane hydrate.

**Key words:** unconsolidated sediment; low-field NMR; signal intensity; water content test; relative error