

# Современные физико-химические приложения ЯМР-томографии. Специфика метода и его применение для исследования объектов, содержащих жидкости

И.В.Коптюг, Р.З.Сагдеев

*Международный томографический центр Сибирского отделения Российской академии наук  
630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3а, факс (383)233–1399*

Рассмотрено современное состояние исследований в области ЯМР-томографии. Обсуждены проблемы, возможности и некоторые наиболее широко распространенные современные физико-химические приложения метода. Отмечено разнообразие информации о состоянии изученных объектов и протекающих в них физико-химических процессах, которая может быть получена благодаря специфике метода. Проанализированы работы, посвященные исследованиям структуры и свойств различных объектов, содержащих жидкости.  
Библиография — 232 ссылки.

## Оглавление

I. Введение	672
II. Метод ЯМР-томографии	673
III. Структура и свойства материалов, содержащих жидкости	679
IV. ЯМР-Порометрия	685
V. Приложение	692

## I. Введение

Метод ЯМР-томографии, или магнитно-резонансной томографии (МРТ) уже давно используют в медицине и биологии. В настоящее время этот метод применяют не только для диагностики многочисленных заболеваний, но и для оперативного контроля при лечении ряда заболеваний, а также при изучении функциональной активности головного мозга. В последние годы метод МРТ стали применять и при исследовании разнообразных объектов неживой природы. Современные методики многоядерного магнитного резонанса позволяют получать изображения внутренней структуры различных образцов, а также исследовать свойства материалов и протекающие в них процессы с пространственным разрешением в сотни и даже десятки микрометров.

К настоящему времени опубликовано множество работ по физико-химическим приложениям МРТ. Тематика этих работ крайне разнообразна. Поэтому в данном обзоре авторы попытались дать читателям представление о некоторых наиболее распространенных типах приложений и проиллюстрировать их примерами. Выбор приложений и

примеров в значительной степени субъективен: в большинстве случаев он определяется важностью приложений с точки зрения авторов обзора и тематикой их собственных исследований.

Существует также ряд объективных факторов, не позволяющих однозначно классифицировать те или иные эксперименты. Например, любой эксперимент по спектроскопии ЯМР в принципе может быть выполнен с пространственным разрешением. Это приводит практически к неограниченному количеству возможных томографических экспериментов. В настоящем обзоре не рассмотрены работы, в которых основной упор сделан на получение спектральной, а не пространственной информации, а также исследования ЯМР, выполненные без пространственного разрешения. Авторы не предполагали также рассматривать медико-биологические приложения метода в силу их специфики, хотя число работ, публикуемых по этой тематике, огромно. Следует отметить, что принципиальных отличий между методиками, используемыми в медицинских и физико-химических исследованиях, не существует и многие методики и подходы, применяемые физикохимиками, разработаны для медицинских приложений метода МРТ. Многообразие процессов, протекающих в живом организме, например пульсирующее течение жидкости, диффузия газа в пористой среде и т.п., представляют значительный интерес и для химиков. В то же время многие методики, применяемые в медицине, первоначально отрабатывали и проверяли на неживых модельных объектах. Поэтому полностью исключить из рассмотрения медико-биологические приложения метода невозможно.

Метод МРТ принципиально отличается от других современных методов получения изображений внутренней структуры всевозможных объектов. Поэтому в обзоре значительное внимание уделено обсуждению специфики метода, кото-

**И.В.Коптюг.** Кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник МТЦ СО РАН. Телефон: (383)233–3561, e-mail: koptyug@tomo.nsc.ru

**Р.З.Сагдеев.** Академик, директор того же центра. Телефон: (383)233–1448, e-mail: itc@tomo.nsc.ru  
Область научных интересов авторов: ЯМР, ЭПР, спиновая химия, химическая поляризация ядер, магнитные эффекты, релаксация электронных спинов, томография.

Дата поступления 4 апреля 2002 г.

рая важна для оценки его возможных приложений. В настоящем обзоре рассмотрены работы, преимущественно связанные с получением изображений и исследованием свойств объектов, содержащих жидкости.

## II. Метод ЯМР-томографии

### 1. Общие замечания

Метод МРТ<sup>1–4</sup> своим возникновением, безусловно, обязан созданию и развитию в середине 1940-х годов радиоспектроскопии как экспериментальной дисциплины, и прежде всего — первым успешным экспериментам Завойского по ЭПР<sup>5</sup> и работам исследовательских групп под руководством Блоха<sup>6</sup> и Перселла<sup>7</sup> по наблюдению сигнала ЯМР в конденсированной среде. Большое значение для развития МРТ имели выполненные в 1950-х годах работы Хана<sup>8</sup> по исследованию спинового эха, на регистрации которого основаны многие эксперименты МРТ. В 1966 г. Эрнст и Андерсон показали<sup>9</sup> перспективность применения преобразования Фурье для извлечения спектральной информации. Это был важный шаг на пути создания современного метода импульсного ЯМР,<sup>10–12</sup> который и составляет основу ЯМР-томографии. С начала 1970-х годов серийные спектрометры ЯМР стали комплектовать компьютерами для получения, обработки и представления данных. Современные эксперименты настолько усложнились, а объемы получаемой информации так возросли, что без компьютера обойтись невозможно. В 1971 г. Джинер<sup>†</sup> ввел в ЯМР идею двумерного преобразования Фурье, заложив тем самым основы многомерной спектроскопии ЯМР.<sup>13–16</sup> По сути, изображения, получаемые методом МРТ, являются многомерными спектрами ЯМР.<sup>17</sup> Более того, спектроскопия ЯМР и МРТ могут рассматриваться как частные случаи многомерного ЯМР-эксперимента в едином пространстве координат, частот и времени. В 1973 г. Лаутербур<sup>18</sup> опубликовал первое томографическое изображение, полученное по сигналу ЯМР <sup>1</sup>H, а уже в начале 1980-х годов начался серийный выпуск медицинских ЯМР-томографов. В середине 1980-х годов в результате повышения пространственного разрешения за счет развития приборной базы и создания новых методик появился метод ЯМР-микротомографии, или магнитно-резонансной микротомографии (МРМ).

Отметим, что строгой границы между методами МРТ и МРМ не существует.<sup>‡</sup> Как и в привычном понимании термина «микроскопия», формальной границей может служить элемент объема ( $0.1 \text{ мм}^3$ ), представляющий собой предел разрешения для невооруженного глаза.<sup>19</sup> Тем не менее даже такое условное разграничение не всегда однозначно, поскольку во многих экспериментах пространственное разрешение анизотропно и часто составляет десятки микрометров в плоскости изображения при толщине слоя в несколько миллиметров.

### 2. Получение изображения

В основе ЯМР лежат взаимодействия спинов ядер с постоянными и переменными магнитными полями. На практике

<sup>†</sup> См. J. Jeener. In *Ampere International Summer School*. Basko Polje, Yugoslavia, 1971.

<sup>‡</sup> Термин МРТ в основном употребляют в медицинской литературе, но в то же время многие немедицинские приложения метода также нельзя назвать «микроскопией». Поскольку фактически речь идет об одном и том же методе, в тексте настоящего обзора во многих случаях предпочтение отдано более общему термину МРТ, а термин МРМ использован там, где необходимо подчеркнуть высокое пространственное разрешение.

обычно имеют дело с набором из большого числа ядерных спинов, который описывают вектором суммарной намагниченности  $\mathbf{M}$ . В результате частичного ориентирования ядерных спинов в постоянном магнитном поле  $\mathbf{B}_0$  вектор  $\mathbf{M}$  при тепловом равновесии системы направлен вдоль  $\mathbf{B}_0$ . Традиционно считается, что направление поля совпадает с направлением оси  $z$  лабораторной системы координат,  $\mathbf{B}_0 = \mathbf{B}_{0z}$ . При повороте вектора продольной намагниченности  $\mathbf{M} = \mathbf{M}_z$  на угол  $\alpha = 90^\circ$  вокруг оси  $x$  создается поперечная намагниченность  $\mathbf{M}_y \perp \mathbf{B}_0$ . В импульсном ЯМР поворот вектора намагниченности осуществляется под действием радиочастотных (РЧ) импульсов, для которых магнитное поле  $\mathbf{B}_{1x}$  перпендикулярно полю  $\mathbf{B}_0$ , а угол поворота  $\alpha$  определяется амплитудой поля  $\mathbf{B}_{1x}$  и длительностью РЧ-импульса. Так, импульс, поворачивающий вектор намагниченности на  $90^\circ$ , называется 90-градусным импульсом. После поворота вектор поперечной намагниченности свободно прецессирует вокруг  $\mathbf{B}_{0z}$  и создает наблюдаемый сигнал на резонансной частоте  $\omega$ , равной частоте прецессии спина во внешнем поле  $\mathbf{B}_0$ .

Прецессия вектора поперечной намагниченности сопровождается ее необратимым затуханием с характерным временем  $T_2$  в результате процессов поперечной или спин-спиновой релаксации. Во многих случаях наблюдаемый сигнал спадает за время  $T_2^* < T_2$  из-за различий в частотах прецессии спинов, которые могут быть обусловлены различиями локальных магнитных полей. Для неподвижных спинов такое дефазирование обратимо, и спиновая система может быть рефазирована за счет обращения фазы прецессии с помощью 180-градусного импульса. Рефазирование намагниченности приводит к формированию сигнала спинового эха. Время  $T_2$  ( $T_2^*$ ) определяет ширину линии в спектре ЯМР. Возврат спиновой системы к тепловому равновесию с восстановлением вектора продольной намагниченности  $\mathbf{M}_z \parallel \mathbf{B}_0$  связан с процессами продольной или спин-решеточной релаксации, которые происходят с характерным временем  $T_1$ . Времена релаксации  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_2^*$  и время релаксации во вращающейся системе координат  $T_{1\rho}$  содержат полезную информацию о структуре исследуемых объектов и протекающих в них процессах. В общем случае времена релаксации зависят от величины приложенного магнитного поля, а их изменение является рутинной процедурой в ЯМР.<sup>10–12</sup>

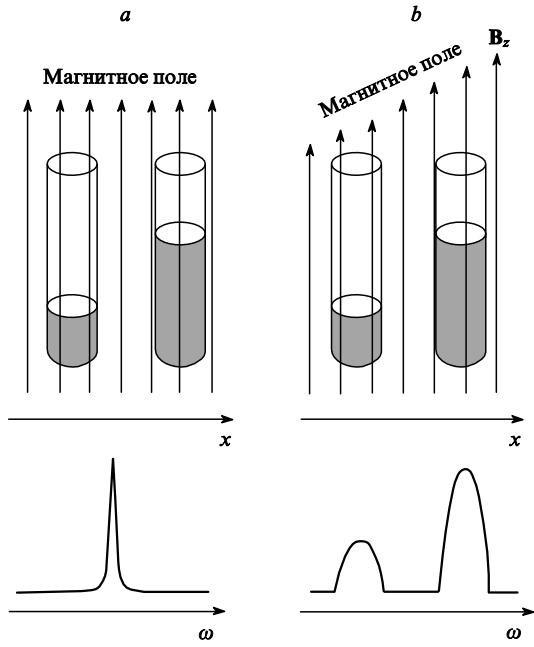
Основной принцип МРТ весьма прост. Положение одиночной линии в спектре ЯМР определяется резонансной частотой  $\omega$ , которая в первом приближении прямо пропорциональна приложенному внешнему магнитному полю  $\mathbf{B}_0$ :

$$\omega = \gamma \mathbf{B}_0, \quad (1)$$

где  $\gamma$  — гиromагнитное отношение изучаемого ядра, имеющего отличный от нуля ядерный спин. Если две ампулы с водой, изображенные на рис. 1, поместить в однородное магнитное поле, то в спектре ЯМР будет наблюдаться одиночная относительно узкая линия (см. рис. 1, a) независимо от количества воды в ампулах и их расположения. Однако если магнитное поле неоднородно, т.е. зависит от пространственных координат, то и резонансная частота приобретает зависимость от местонахождения ядерного спина в пространстве. Чаще всего используют постоянный градиент магнитного поля, при этом величина поля зависит от координаты линейно:

$$\mathbf{B}_z = \mathbf{B}_{0z} + \left( \frac{d\mathbf{B}_z}{dx} \right) x = \mathbf{B}_{0z} + \mathbf{G}_x x, \quad (2)$$

(в данном случае градиент магнитного поля  $\mathbf{G}_x$  приложен вдоль оси  $x$ ). Подчеркнем, что при наложении градиента  $\mathbf{G}_x$  суммарное магнитное поле в любой точке образца по-преж-



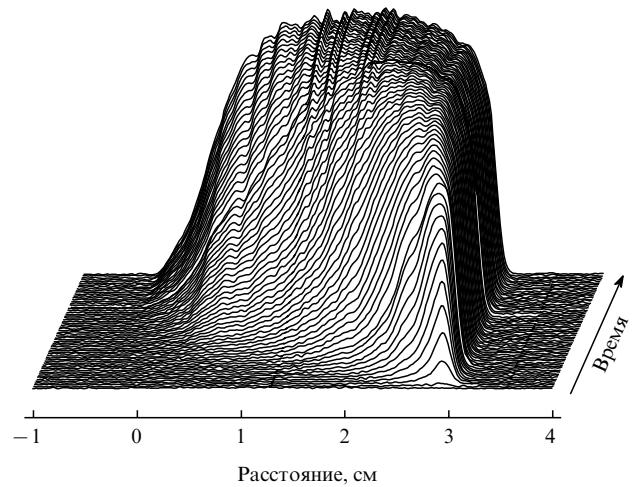
**Рис. 1.** Схематическое изображение спектра ЯМР для двух ампул с водой, помещенных в магнитное поле  $B_z$ .  
a — магнитное поле однородно; b — напряженность поля линейно зависит от координаты  $x$ .

нему остается направленным вдоль оси  $z$ , а амплитуда поля становится линейной функцией координаты  $x$ . Отметим также, что второе слагаемое в выражении (2) обычно значительно меньше первого. Градиенты  $G_y$  и  $G_z$  определяются аналогично.

Итак, если две ампулы, изображенные на рис. 1, поместить в магнитное поле, описываемое выражением (2), то, поскольку ампулы разнесены вдоль оси  $x$ , они будут находиться в разных магнитных полях и дадут сигналы ЯМР на разных частотах (рис. 1, b). Более того, поскольку в пределах каждой ампулы магнитное поле неоднородно, то резонансные частоты элементов жидкости с разными координатами  $x$  также будут различаться. Нетрудно видеть, что в результате наложения градиента  $G_x$  мы получим интегральную проекцию исследуемого образца на направление градиента.

Попутно отметим, что подход, проиллюстрированный рис. 1, может быть использован в спектроскопии ЯМР для одновременного анализа нескольких образцов с целью повышения производительности метода, что особенно важно, например, в комбинаторной химии.<sup>20</sup>

Для образцов соответствующей симметрии уже такого простого одномерного (1M) эксперимента достаточно для получения полезной информации. Например, прикладывая градиент вдоль оси цилиндрического образца, можно получать одномерные профили содержания в нем жидкости. Эксперимент с последовательной регистрацией одномерных профилей для исследования процесса адсорбции влаги цилиндрическим зернистым слоем адсорбента иллюстрирует рис. 2. Достоинством такого подхода является простота и возможность быстрой регистрации одномерного профиля за времена порядка сотен микросекунд, поскольку в этом случае сигнал регистрируется после однократного приложения импульсной последовательности. В МРТ импульсная последовательность включает наряду с РЧ-импульсами также импульсные градиенты магнитного поля  $G_i$ , которые прикладываются между РЧ-импульсами или одновременно с ними.



**Рис. 2.** Одномерные профили влагосодержания вдоль оси цилиндрической засыпки диаметром 21 мм из мелких (2–3 мм) гранул адсорбента, зарегистрированные в процессе продувания влажного воздуха через исходно сухой адсорбент. Время регистрации каждого профиля 260 с, продолжительность эксперимента 4 ч 40 мин (64 профиля). Направление потока воздуха — справа налево.

Практическая реализация такого одномерного эксперимента основана на регистрации эволюции поперечной намагниченности образца (в форме спада свободной индукции лабо спинового, стимулированного или градиентного эха) при наличии градиента. В этом случае частоты прецессии спинов в течение времени регистрации сигнала различны, поэтому такой подход называют частотным кодированием пространственной информации. Угол поворота вектора намагниченности в результате прецессии в плоскости  $xy$  (или ее фаза) за время регистрации сигнала  $0 \leq t \leq T_{\text{reg}}$  непрерывно меняется

$$\varphi = \omega t = \gamma B_z t = \gamma B_{0z} t + \gamma G_x xt. \quad (3)$$

При описании МРТ-экспериментов удобно использовать понятие  $k$ -пространства. Определим компоненты волнового вектора  $\mathbf{k}$  следующим образом:

$$k_x = \frac{\gamma G_x t}{2\pi}; \quad (4)$$

$k_y$  и  $k_z$  находят аналогично. В ходе регистрации сигнала при наличии  $G_x$  происходит непрерывное изменение величины  $k_x$ , а процесс регистрации сводится к получению дискретного набора величин сигнала ЯМР для эквидистантного набора значений времени или  $k_x$ . Таким образом, в отличие от ряда других томографических методов,<sup>21</sup> при получении МРТ-изображения сканирование происходит не в реальном пространстве, а в пространстве волнового вектора  $\mathbf{k}$ . Поэтому для получения  $n$ -мерного изображения объекта необходимо выполнить сканирование  $k$ -пространства той же размерности  $n$  с центром в точке  $\mathbf{k} = 0$ . Восстановить изображение объекта в пространстве реальных координат можно, например, с помощью  $n$ -мерного преобразования Фурье

$$S(\mathbf{k}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(i 2\pi \mathbf{k}\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (5)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \int S(\mathbf{k}) \exp(-i 2\pi \mathbf{k}\mathbf{r}) d\mathbf{k}, \quad (6)$$

где  $S(\mathbf{k})$  — регистрируемый в эксперименте сигнал ЯМР, полученный в результате сканирования  $k$ -пространства, а

$\rho(\mathbf{r})$  — спиновая плотность. Значение  $\rho(\mathbf{r})$  пропорционально концентрации вещества, сигнал которого регистрируется.

Рассмотренное выше частотное кодирование сигнала позволяет зарегистрировать целую линию точек в  $k$ -пространстве, например линию вдоль  $k_x$  при  $k_y = k_z = 0$ . Для регистрации двумерного (2М) изображения, например, в плоскости  $xy$  необходимо дополнительно зарегистрировать сигнал ЯМР в точках  $k$ -пространства, для которых  $k_y \neq 0$ . Для этого до начала регистрации сигнала на поперечную намагниченность действуют импульсным градиентом  $G_y$ , который смещает спиновую систему в  $k$ -пространстве в направлении  $k_y$  на величину

$$k_y = \frac{\gamma G_y \delta}{2\pi}, \quad (7)$$

где  $\delta$  — длительность импульса градиента. После этого, зарегистрировав сигнал при наличии  $G_x$ , получим новую линию точек в  $k$ -пространстве, параллельную предыдущей. При многократном повторении этой процедуры с пошаговым варьированием амплитуды градиента  $G_y$  получаем необходимый «двумерный» набор значений сигнала в  $k$ -пространстве. Поскольку импульсный градиент  $G_y$  прикладывается до начала регистрации сигнала, во время регистрации он не меняет частоту прецессии векторов намагниченности, дающих вклад в регистрируемый сигнал, а изменяет их фазу. Поэтому такую процедуру называют фазовым кодированием пространственной информации или сигнала.

Недостаток фазового кодирования — многократное повторение эксперимента для получения полного набора значений  $k_y$ . Перед каждым повторением импульсной последовательности необходимо, чтобы спиновая система вернулась в состояние теплового равновесия. На это требуется время  $T_r$  порядка  $3T_1 - 5T_1$ . При максимальной частоте выборок используемого аналого-цифрового преобразователя, равной  $1/(2.5 \text{ мкс})$ , регистрация одной линии  $k$ -пространства, содержащей 128 выборок, длится  $128 \times 2.5 \text{ мкс} = 320 \text{ мкс}$ . Чтобы получить двумерное изображение размером  $128 \times 128$  элементов, необходимо зарегистрировать 128 линий в  $k$ -пространстве. Например, в случае объемной воды с  $T_1 = 2.7 \text{ с}$  для этого потребуется  $128 \times 3 \times T_1 \approx 17 \text{ мин}$ . Эффективность такого способа сканирования  $k$ -пространства невелика, поскольку лишь 0.004% времени эксперимента тратится непосредственно на регистрацию сигнала. Кроме того, при повышении размерности изображения уменьшаются размеры элементов объема, дающих вклад в каждый элемент изображения, что снижает отношение сигнал/шум. Поэтому необходимо усреднять сигнал, что еще больше удлиняет эксперимент.

Трехмерное (3М) изображение можно получить, зарегистрировав сигналы для набора плоскостей в  $k$ -пространстве, отвечающих различным значениям  $k_z$  ( $k_z = \gamma G_z \delta / 2\pi$ ). Для этого применяют фазовое кодирование по оси  $z$ : в импульсную последовательность добавляют импульсный градиент  $G_z$  длительностью  $\delta$ . Очевидно, что такой эксперимент будет очень продолжительным. Для регистрации изображения размером  $128 \times 128 \times 128$  элементов необходимо зарегистрировать  $128 \times 128$  линий в  $k$ -пространстве, для этого потребуется более 36 ч ( $(128 \times 128 \times 3 \times T_1)$ ). Однако для образца с  $T_1 = 10 \text{ мс}$  такой эксперимент займет всего 8 мин. Пример восстановленного трехмерного изображения объекта приведен на рис. 3.

Другой подход к исследованию трехмерных объектов состоит в регистрации двумерных изображений не всего объекта, а одного или нескольких тонких слоев (рис. 4). Выбор слоя чаще всего осуществляется за счет использования селективных РЧ-импульсов. Любой РЧ-импульс имеет ограниченный спектр возбуждения, конкретный вид кото-

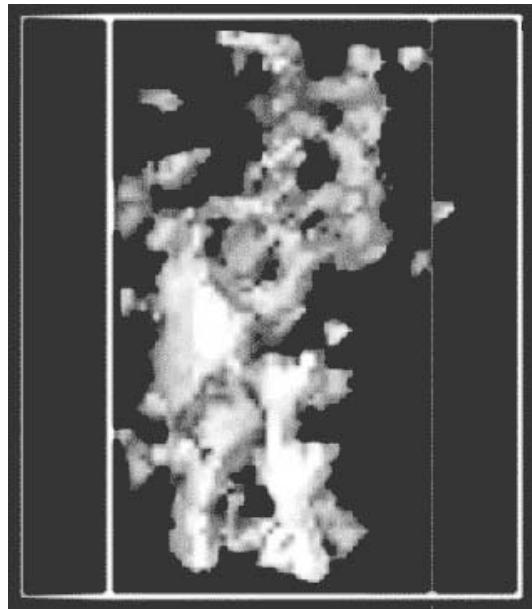


Рис. 3. Трехмерное изображение образца, состоящего из содержащего вазелиновое масло пористого мелкозернистого (200 мкм) оксида алюминия, заполняющего пустоты в засыпке из более крупных (5 мм) гранул. Последние не содержат жидкости и не дают вклад в сигнал ЯМР.

рого зависит от параметров импульса. Многие импульсы примерно в одинаковой степени воздействуют на все спины в интервале частот  $\omega_0 \pm \Delta\omega/2$  ( $\omega_0$  — частота РЧ-импульса,  $\Delta\omega$  — ширина полосы частот возбуждения) и почти не возбуждают спины за пределами этого интервала. Величина  $\Delta\omega$  обратно пропорциональна длительности РЧ-импульса, поэтому относительно длинный РЧ-импульс возбуждает узкий диапазон частот. В случае однородного магнитного поля это можно использовать, например, для селекции одного сигнала из всего спектра ЯМР и получения пространственного изображения по одному из компонентов смеси.

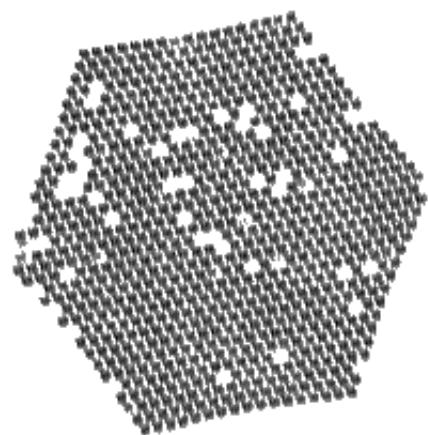


Рис. 4. Двумерное изображение среза поликапиллярной стеклянной колонки, насыщенной водой. Номинальное пространственное разрешение в плоскости изображения составляет  $5 \times 5 \text{ мкм}^2$  при толщине слоя 15 мм. Диаметр индивидуальных капилляров — 40 мкм. Белые пятна на изображении — блокированные капилляры, которые не содержат воды.

Если селективный импульс подается одновременно с приложенным градиентом поля  $G_z$ , то такой импульс становится пространственно селективным и действует только на спины из некоторого слоя, расположенного перпендикулярно оси, вдоль которой приложен градиент. Выше отмечено, что основное время в двумерном эксперименте тратится на ожидание восстановления равновесной намагниченности. Поскольку селективные импульсы не влияют на намагниченность вне изучаемого слоя, то во время релаксации намагниченности в одном слое можно сканировать линии  $k$ -пространства, отвечающие другим слоям образца. Таким образом, практически без увеличения длительности эксперимента можно получать изображения не одного, а набора слоев, не пересекающихся в пределах образца. Поскольку направления градиентов  $G_x$ ,  $G_y$  и  $G_z$  взаимно ортогональны, то, используя их линейные комбинации, можно осуществить селекцию слоя с произвольной ориентацией в пространстве, а также выполнить двумерное сканирование слоя в  $k$ -пространстве без необходимости физического поворота образца. Для предотвращения размывания границ возбуждаемого слоя применяют импульсы специальной формы.<sup>22–25</sup>

Для практической реализации частотного кодирования используют градиентное эхо или комбинацию градиентного и спинового эха. В первом случае рефазирование прецессии спинов осуществляется за счет обращения градиентов импульсной последовательности, а во втором — обращением процесса дефазирования с помощью 180-градусного импульса. Спиновое эхо, в отличие от градиентного, также устраняет эффекты, вызванные внутренними градиентами поля, различием химических сдвигов и гетероядерным спин-спиновым взаимодействием.

При регистрации сигнала эха важным параметром является время эха  $T_e$  — эффективное время эволюции поперечной намагниченности, равное промежутку от момента возникновения поперечной намагниченности до момента ее рефазирования, который соответствует максимуму сигнала эха. Во многих случаях время релаксации поперечной намагниченности  $T_2$  может быть меньше минимально реализуемого  $T_e$ . Это приводит к значительной потере чувствительности метода. Для образцов с большими внутренними градиентами магнитного поля эффективное время поперечной релаксации  $T_2^*$  может быть короче, чем  $T_2$ . В последнем случае предпочтительнее использовать спиновое эхо, амплитуда которого уменьшается с характерным временем  $T_2$ ; сигнал градиентного эха спадает со временем  $T_2^*$ . Если  $T_2$  значительно короче, чем минимально достижимое  $T_e$ , то в ряде случаев вместо эха регистрируют спад свободной индукции при наличии градиента внешнего поля, что соответствует радиальным траекториям в  $k$ -пространстве. Изображение затем может быть восстановлено либо интерполяцией сигнала в узлах прямоугольной сетки с последующим многомерным преобразованием Фурье,<sup>26</sup> либо восстановлением изображения по проекциям.<sup>27,28</sup> Ряд методов,<sup>29</sup> например методы регистрации одной точки SPI (single point imaging)<sup>30,31</sup> и SPRITE (single point ramped imaging with  $T_1$  enhancement),<sup>32–35</sup> основаны на полном отказе от частотного кодирования, в них используют исключительно фазовое кодирование.

В общем случае время получения изображения зависит от размерности изображения, способа его получения, чувствительности, времени релаксации спинов ядер, по которым регистрируется сигнал ЯМР, и в значительной мере определяется требуемым пространственным разрешением. Особенно остро вопрос о сокращении длительности эксперимента стоит при исследовании быстрых динамических процессов. Существует ряд подходов, на основе которых созданы быстрые методики регистрации дву- и трехмерных изображений.<sup>36–39</sup> В этих методиках используется сокраще-

ние времени ожидания между повторениями эксперимента, регистрация более одной линии  $k$ -пространства за каждое выполнение импульсной последовательности, оптимизация траекторий в  $k$ -пространстве и др. Например, в быстрых методиках, основанных на регистрации сигнала градиентного эха,<sup>40</sup> при каждом повторении импульсной последовательности используют лишь небольшую часть продольной составляющей намагниченности образца за счет применения РЧ-импульса с малым углом поворота  $\alpha \ll 90^\circ$ . В результате даже при временах ожидания  $T_r$ , существенно меньших, чем  $T_1$ , не происходит полного насыщения спиновой системы и полной потери сигнала. Иной подход состоит в получении за одно выполнение импульсной последовательности набора из большого числа сигналов эха, каждый из которых соответствует новой линии в  $k$ -пространстве.<sup>41–43</sup> В последнее время внимание исследователей привлекает возможность сканирования  $k$ -пространства не по линейным, а, например, по спиральным траекториям.<sup>44–46</sup>

Метод МРТ можно использовать для получения карт РЧ-(см.)<sup>47</sup> и постоянных магнитных полей<sup>48–50</sup> в объеме образца, дающего сигнал ЯМР. Поэтому настройка однородности магнитного поля в эксперименте ЯМР (шиммирование) из искусства<sup>51</sup> постепенно превращается в точную науку. В МРТ такую возможность используют для визуализации электромагнитных полей градиентных катушек и полей, создаваемых вихревыми токами при переключении градиентов внешнего поля.<sup>52–54</sup> Визуализация электрических полей в образце используется для определения плотностей протекающих в нем токов.<sup>55–57</sup>

В заключение отметим, что в методе МРТ вместо градиентов постоянного поля  $B_0$  могут быть использованы градиенты РЧ- поля  $B_1$  ( $B_1$ -томография).<sup>58–61</sup> Преимуществом такого метода является нечувствительность к внутренним неоднородностям постоянного магнитного поля. Градиенты РЧ- поля могут быть применены как для получения изображения, так и для определения времен релаксации, коэффициентов диффузии и скоростей течения флюидов.<sup>62,63</sup>

### 3. Пространственное разрешение метода

Метод МРТ характеризуется относительно невысоким пространственным разрешением. Лишь в исключительных случаях получено разрешение порядка (5 мкм)<sup>3</sup>. Большинство экспериментов выполняют с пространственным разрешением порядка десятков и даже сотен микрометров. Часто при получении двумерного изображения толщина слоя превышает разрешение в плоскости изображения и составляет ~1–10 мм. Отметим, что достижимое пространственное разрешение не является основным достоинством метода МРТ.

Практически получаемое пространственное разрешение определяется несколькими факторами. Во многих случаях главным из них является относительно низкая чувствительность метода ЯМР. Часто изображение с номинально высоким пространственным разрешением неинформативно, поскольку содержит лишь шум. Это связано с тем, что при повышении пространственного разрешения размер элементарного объема изображения уменьшается, что, в свою очередь, приводит к пропорциональному уменьшению отношения сигнал/шум для каждого элемента изображения.<sup>1</sup> Повысить это отношение можно за счет накопления сигнала путем многократного повторения эксперимента, однако при таком подходе продолжительность эксперимента становится неприемлемо большой.

Другим фактором, определяющим пространственное разрешение, является спектральная ширина сигнала ЯМР, по которому регистрируют изображение. Выше отмечалось, что изображения, получаемые методом МРТ, можно рас-

сматривать как многомерные спектры ЯМР, а именно как зависимости амплитуды сигнала от одной или нескольких частотных координат. Номинальное разрешение соответствует реальному в том случае, если два соседних элемента изображения не перекрываются спектрально, т.е. если ширина сигнала ЯМР меньше разности частот между центрами соседних элементов. В принципе данное ограничение преодолевается за счет увеличения амплитуды приложенного градиента поля, вследствие чего изображение в частотных координатах растягивается. Однако на практике амплитуды градиентов поля ограничены возможностями оборудования ( $100\text{--}1000 \text{ Гс}\cdot\text{см}^{-1}$ ). Особенно остро эта проблема стоит при исследовании методом МРТ твердых тел,<sup>27,64–69</sup> так как ширина сигналов ЯМР твердых тел (достигающая сотен килогерц) значительно больше ширины сигналов ЯМР жидкостей. Поэтому при томографии твердых тел часто используют градиенты порядка  $10^4 \text{ Гс}\cdot\text{см}^{-1}$ .

Подчеркнем, что ограничения, связанные с шириной линии в спектрах ЯМР, имеют место при частотном, но не при фазовом кодировании сигнала. Кроме того, при фазовом кодировании исключено возникновение артефактов на изображении за счет неоднородности магнитного поля и различий в химических сдвигах.<sup>29</sup>

Еще одним фактором, ограничивающим достижение высокого пространственного разрешения, является перемещение ядерных спинов в пространстве за время измерения, в том числе и за счет молекулярной диффузии. Для объемной воды при  $20^\circ\text{C}$  коэффициент самодиффузии  $D = 2.0 \text{ см}^2\cdot\text{s}^{-1}$ . При продолжительности регистрации одного сигнала эха  $T_{\text{reg}} = 1 \text{ мс}$  характерное перемещение молекул вдоль направления градиента составляет  $(2DT_{\text{reg}})^{1/2} \approx 2 \text{ мкм}$ . Если диффузионные перемещения молекул ограничены, то диффузионный предел разрешения в принципе может быть снижен. В случае движения макроскопических частей исследуемого объекта необходимо рассматривать перемещение не за время регистрации одного сигнала эха, а за гораздо больший промежуток времени — за время регистрации всего изображения. Так, смещения объекта как целого в процессе измерения (например, пациента, проходящего МРТ-диагностику) не должны превышать желаемого пространственного разрешения. Если движения исследуемого объекта периодичны (сокращение сердечной мышцы, пульсирующее течение крови и т.п.), то часто регистрация изображения выполняется с привязкой к периоду движения (например, синхронизация с сигналом ЭКГ).

В настоящее время активно проводятся исследования, направленные на повышение пространственного разрешения метода МРТ.<sup>70</sup> В частности, одно из направлений в области медико-биологических исследований основано на возможности применения МРМ с пространственным разрешением порядка 1 мкм для изучения клеток растений и животных. За счет миниатюризации приемных РЧ-катушек можно повысить отношение сигнал/шум. Однако дальнейшее повышение пространственного разрешения в рамках данного подхода крайне проблематично. Значительно более перспективными представляются другие подходы, и, в частности, использование метода силовой МРМ, сочетающего ЯМР-томографию и атомно-силовую микроскопию.<sup>71–74</sup>

#### 4. Специфика, достоинства и недостатки метода

Неоспоримым достоинством метода МРТ является возможность исследовать внутреннюю структуру и свойства объектов, в том числе и оптически непрозрачных, без их разрушения, что особенно важно в медицине. Другим достоинством метода является отсутствие ориентационных предпочтений, что позволяет получать пространственную

информацию вдоль любого направления, а также одновременно по трем пространственным координатам.

Для получения изображения с помощью метода МРТ не требуется введения зондов или молекулярных меток в исследуемый объект. В качестве меток выступают спины ядер атомов вещества исследуемого объекта. Сигнал ЯМР в принципе может быть получен по любому ядру, обладающему ненулевым спином. Перспективность применения в МРТ какого-либо ядра определяется в первую очередь чувствительностью данного ядра и характерными временами релаксации. На практике число различных ядер, используемых для получения МРТ-изображений, ограничено, и подавляющая часть исследований выполняется с применением сигналов ЯМР  $^1\text{H}$ .

Кроме того, в случае многокомпонентных систем, комбинируя методы спектроскопии ЯМР и МРТ, можно получать изображения отдельно для каждого вещества или даже для каждой группы ядер в молекулах. Те же подходы применимы для получения спектров ЯМР с пространственным разрешением, в том числе спектров от заданного объема произвольной формы внутри образца (локализованная спектроскопия).<sup>75–79</sup> Возможности пространственной локализации в МРТ иллюстрирует рис. 5.

Главным недостатком метода МРТ, как отмечено выше, является относительно низкое пространственное разрешение. Кроме того, ЯМР вообще и МРТ в частности применимы для исследования далеко не всех типов материалов. Использование электромагнитного излучения РЧ-диапазона ( $100\text{--}1000 \text{ МГц}$ ) существенно ограничивает возможности исследования металлов и других проводящих материалов, поскольку толщина скин-слоя на этих частотах невелика и РЧ-излучение не проникает внутрь всего образца. Помещение проводящего объекта в РЧ-катушку приводит к потерям запасенной энергии в резонансном контуре, что снижает его добротность и сказывается на чувствительности метода. Кроме того, в МРТ используют импульсные градиенты магнитного поля, которые создают в проводящих материалах вихревые электрические токи, приводящие к потере сигнала и искажению изображений. Диэлектрические потери для образцов с высокой диэлектрической проницаемостью также снижают добротность РЧ-контура. При использовании постоянного магнитного поля напряженностью до 20 Тл нельзя исследовать магнитные материалы.

Часто ограничения накладываются и на размер исследуемого образца. В методе МРМ достигаются максимальные значения пространственного разрешения и отношения сигнал/шум, однако размер образца обычно не превышает нескольких сантиметров. С помощью биомедицинских томографов можно исследовать объекты величиной от  $\sim 10 \text{ см}$  до



Рис. 5. Эмблема Международного томографического центра СО РАН. Изображение получено путем пространственной селекции сигнала ЯМР. В качестве образца использована простая 10-миллиметровая цилиндрическая ампула, заполненная водой.

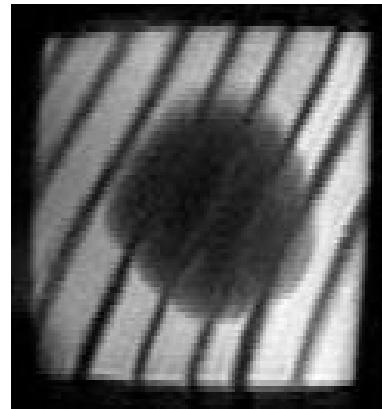
размеров тела человека. В последнее время все шире применяют устройства с открытым дизайном, позволяющие изучать объекты любого размера; это достигается за счет перемещения объекта или самого устройства. В медицине такие системы используют, например, для визуализации внутренних органов в процессе хирургической операции,<sup>80, 81</sup> а также для диагностики заболеваний.<sup>82</sup> В других областях примерами могут служить системы для ЯМР-каротажа, устройство «гидроскоп» для определения подземных залежей жидкостей (см. ниже), устройство GaARField<sup>83</sup> для лабораторных исследований образцов толщиной в десятки или сотни микрометров и мобильное устройство ЯМР-мышь (NMR Mouse) для локального исследования приповерхностных областей больших объектов.<sup>84</sup>

## 5. Механизмы контраста изображения и информативность метода

При прочих равных условиях, увеличение спиновой плотности (концентрации ядерных спинов) в  $n$  раз приводит к такому же увеличению амплитуды сигнала ЯМР. Однако из того, что два сигнала отличаются по амплитуде в  $n$  раз, в общем случае вовсе не следует, что соответствующие спиновые плотности также отличаются в  $n$  раз. Это обусловлено тем, что амплитуда сигнала сложным образом зависит от многих других параметров, и в первую очередь от времен спиновой релаксации  $T_1$  и  $T_2$ . В результате на практике вместо спиновой плотности  $\rho(\mathbf{r})$  (см. выражение (6)) измеряется величина  $\rho(\mathbf{r})F(P)$ , где функция  $F$  определяет контраст изображения за счет параметров  $P$ , отличных от  $\rho(\mathbf{r})$ . Поэтому количественно определить пространственное распределение, например воды, в исследуемом объекте с помощью МРМ в ряде случаев достаточно сложно или вообще невозможно именно из-за того, что не удается полностью исключить влияние других факторов на сигнал ЯМР. Эта, на первый взгляд, слабая сторона и делает метод МРМ мощным инструментом, возможности которого гораздо шире по сравнению с возможностями других современных методов получения пространственного изображения.<sup>21</sup>

При измерении спиновой плотности (например, интегрированием сигналов спектра ЯМР) нельзя отличить жидкую воду от замороженной. Вместе с тем времена релаксации воды в жидким и твердом состояниях существенно отличаются, что приводит к появлению контраста на МРТ-изображении объекта, содержащего воду в разных агрегатных состояниях (рис. 6). Времена спиновой релаксации молекул весьма чувствительны к окружению, в котором они находятся. Этот факт используют в медицине для диагностики заболеваний: патологические изменения тканей часто практически не влияют на спиновую плотность, но сказываются на значениях  $T_1$  и  $T_2$ , что приводит к изменению контраста соответствующей части МРТ-изображения. В ряде случаев контраст между здоровой и патологической тканями можно усилить путем введения контрастного агента — парамагнитного вещества, изменяющего времена релаксации спиновых систем воды или жира в тканях. Времена релаксации чувствительны и к концентрации кислорода, что позволяет исследовать, например, динамику изменения содержания кислорода в крови и тканях. Это, в частности, используют для визуализации областей головного мозга, реагирующих на тот или иной внешний раздражитель (функциональная МРТ).<sup>85</sup>

Широкое применение метод МРТ нашел в значительной мере благодаря тому, что природа контраста получаемого изображения зависит от условий эксперимента и может целенаправленно выбираться экспериментатором в зависимости от стоящих перед ним задач. Например, укорачивая временную задержку между приложениями импульсной



**Рис. 6.** Изображение бруска сосны квадратного сечения ( $1.7 \text{ см}$ )<sup>2</sup> и высотой 5 см, который первоначально находился в замороженном состоянии и оттаивал в ходе МРТ-эксперимента. Двумерное изображение получено в горизонтальной плоскости без селекции слоя. Более светлые оттенки серого соответствуют более интенсивному сигналу ЯМР. Отчетливо видны ранняя и поздняя зоны годичных колец (светлые и темные полосы, соответственно). Темное пятно в центре соответствует замерзшей жидкости.

последовательности, можно получить изображения с  $T_1$ -контрастом —  $\rho(\mathbf{r})F(T_1)$ , — т.е. изображения, на которых цвет единичного элемента зависит не только от локального количества резонансных спинов, но и от локального значения времени их спин-решеточной релаксации. Это вызвано тем, что для ядерных спинов с  $T_1 \ll T_r$ , которые в промежутке между приложениями импульсной последовательности успевают возвратиться в состояние теплового равновесия, амплитуда сигнала ЯМР максимальна и не зависит от  $T_r$ , в то время как для спинов с  $T_1 \geq T_r$  сигнал ЯМР частично подавлен, а его амплитуда зависит от отношения  $T_1/T_r$ . В этом случае говорят о  $T_1$ -взвешенном изображении.

Очевидно, что, целенаправленно изменяя контраст изображения, можно получать информацию не только о времени  $T_1$ , но и о многих других параметрах, характеризующих спиновую систему. Однако среди этих параметров времена релаксации ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_2^*$ ,  $T_{1\rho}$ ) занимают особое место. Релаксация ядерных спинов обусловлена флуктуирующими локальными магнитными взаимодействиями спинов с окружением, а ее эффективность зависит от диапазона частот таких взаимодействий. Характер спектра в значительной степени определяется как движением самой молекулы, содержащей рассматриваемое ядро, и ее частей, так и движением окружающих молекул. Времена релаксации  $T_1$  чувствительны к составляющим движения на частотах в сотни мегагерц, в то время как  $T_2$  и  $T_{1\rho}$  чувствительны к движениям килогерцового диапазона. Таким образом, измеряя времена релаксации, можно изучать частотные спектры движений молекул и их фрагментов, а также находить времена корреляции, энергию активации таких движений и расстояния в изучаемой системе на молекулярном уровне.

Помимо спиновой плотности и времен релаксации в качестве основы для получения контраста МРТ-изображения могут быть использованы, например, химический сдвиг, локальное магнитное поле, поляризация спинов и спин-спиновые взаимодействия. Перечисленные параметры чувствительны ко многим физико-химическим свойствам исследуемых объектов (таким как температура, вязкость, механические напряжения, диамагнитная восприимчивость и т.д.) и протекающим в них процессам (например, взаимодействие с поверхностью, химические превращения, течение и иные типы движения, упорядочение, распределение наполнителя,

поперечное сшивание, вулканизация, старение материалов и т.п.). При этом эксперимент строится так, чтобы изменение интересующих свойств исследуемого объекта или протекающие в нем процессы приводили к изменению какого-либо из параметров спиновой системы, которое, в свою очередь, вызывает изменение одной из характеристик регистрируемого сигнала ЯМР (резонансной частоты, амплитуды, ширины или фазы).

Таким образом, любое свойство (процесс), влияющее на какую-либо характеристику сигнала ЯМР, может быть использовано в качестве основы контраста МРТ-изображения. Это позволяет исследовать пространственное распределение некоторого свойства исследуемого объекта, причем не только качественно, но и количественно. Поскольку сигнал ЯМР чувствителен к ряду свойств и процессов, то часто основной проблемой является выделение вклада изучаемого процесса или свойства объекта в этот сигнал. Разработка импульсных последовательностей для МРТ-экспериментов и интерпретация результатов измерений часто существенно упрощаются при использовании модульного подхода. В этом случае в импульсной последовательности перед модулем для получения пространственной информации помещают модуль, отвечающий за создание того или иного типа контраста.

### III. Структура и свойства материалов, содержащих жидкости

#### 1. Общие замечания

Использование метода МРТ при исследовании твердых пористых материалов, содержащих жидкость, позволяет изучать их структуру и свойства, а также распределение жидкости в поровом пространстве, не прибегая к твердотельным методикам ЯМР.

Амплитуда сигнала ЯМР для элемента изображения отражает объем заполненных жидкостью пор в пределах соответствующего элемента объема образца. Если размеры пор, содержащих жидкость, превышают пространственное разрешение метода ( $> 10 \text{ мкм}$ ), то по МРТ-изображениям можно изучать морфологию пористого объекта. К примеру, в большинстве горных пород поры имеют размер до 200 мкм, а в известняке поры еще крупнее.<sup>86</sup> Для более мелких пор каждый элемент изображения отражает сигнал ЯМР, усредненный по соответствующему элементарному объему образца. При размерах пор, много меньших пространственного разрешения, каждый элемент изображения отражает локальную пористость образца, наличие крупных непористых включений и пустот. Если размеры пор сравнимы с пространственным разрешением эксперимента, то существенное значение при интерпретации данных имеют эффекты частично заполненного объема.

Как отмечалось выше, амплитуда сигнала ЯМР зависит не только от спиновой плотности (количества жидкости в элементе объема), но и от других параметров. Соответствующий выбор контраста изображения позволяет после обработки результатов измерения получить карты распределения разнообразных характеристик исследуемого объекта. Очень часто при исследовании пористых материалов получают карты времен ядерной спиновой релаксации ( $T_1$ ,  $T_{1\rho}$ ,  $T_2$ ,  $T_2^*$ ). Релаксационно-взвешенные изображения выявляют неоднородность свойств пористой среды,<sup>87</sup> а количественные измерения времен релаксации позволяют определять проницаемость,<sup>88</sup> смачиваемость, степень насыщения пор жидкостью,<sup>89</sup> размеры пор и многие другие характеристики. Количественные карты распределения этих параметров могут быть построены из карт распределения времен релаксации с использованием соответствующих моделей.

Пространственная неоднородность образца может быть количественно исследована путем построения гистограмм и вычисления отличных от нуля моментов распределения для полученных карт, а также путем вычисления функций пространственной корреляции измеряемых параметров.<sup>86</sup>

Времена спиновой релаксации жидкостей, находящихся в порах, обычно короче, чем у тех же жидкостей в объеме. Из-за сокращения времени  $T_2$  амплитуда сигнала ЯМР на изображениях часто не пропорциональна содержанию жидкости (спиновой плотности) в пористом образце. Поэтому для извлечения количественной информации часто получают набор изображений с различной степенью релаксационного взвешивания. Математическое моделирование релаксационных кривых для каждого элемента изображения может быть использовано затем для построения раздельных карт спиновой плотности и времен релаксации.<sup>86, 90</sup>

На практике часто встречаются системы, содержащие несколько несмешивающихся или смешивающихся жидкостей. Например, для нефте- и газодобывающих отраслей большой интерес представляют вопросы, связанные с распределением воды и углеводородов в горных породах, а при исследовании химических реакций важным параметром является соотношение реагентов и продуктов. В случае многокомпонентных систем можно получать изображения отдельно для каждой из жидкостей. Для этого существует несколько методов. Если сигналы ЯМР жидкостей отличаются по химическому сдвигу, то, используя селективные импульсы, можно избирательно возбуждать ту или иную линию спектра ЯМР и получать изображение по этой линии.<sup>91, 92</sup> Селективные импульсы могут быть использованы также для подавления (насыщения) всех линий, кроме той, по которой затем регистрируется изображение.<sup>91</sup> Однако следует отметить, что в результате ускорения спиновой релаксации линии жидкостей в порах могут уширяться до сотен (и более) герц, вследствие чего разделить их вклады в сигнал ЯМР на основе разностей химических сдвигов будет невозможно.<sup>86</sup>

Другой подход основан на регистрации сигнала спада свободной индукции или эха в отсутствие градиента внешнего поля, что позволяет сохранить спектральную информацию.<sup>93–95</sup> В таком случае для получения пространственной информации приходится отказаться от частотного кодирования сигнала. Для получения спектральной информации с низким разрешением можно использовать и фазовое кодирование. При этом спектральную информацию лучше восстанавливать не с помощью преобразования Фурье, а, например, путем моделирования зависимости сигнала от времени суммой нескольких экспоненциально затухающих синусоид.<sup>96</sup>

Если резонансы перекрываются, то для получения раздельных изображений селективное по химическому сдвигу возбуждение спиновой системы неприменимо. В этом случае могут быть использованы различия других параметров сигнала ЯМР. Разделить вклады компонентов системы можно на основе различных времен спиновой релаксации.<sup>97–99</sup> Например, при выборе соответствующего времени эха  $T_e$  можно наблюдать вклад от жидкости с наибольшим временем  $T_2$ . При значительных различиях времен  $T_1$  перед регистрацией изображения можно добавить инвертирующий импульс и временную задержку. Последняя подбирается таким образом, чтобы сигнал регистрировали в тот момент, когда намагниченность одной из двух жидкостей в процессе спин-решеточной релаксации проходит через ноль.<sup>92, 100</sup> Путем регистрации набора изображений с разной степенью релаксационного взвешивания и последующего математического моделирования релаксационных кривых для каждого элемента изображения можно построить раздельно карты

времен релаксации и спиновой плотности. Если времена релаксации жидкостей в смеси существенно различаются, это может быть использовано для «расцепления» карт спиновой плотности компонентов смеси.<sup>101</sup> Наличие скалярных взаимодействий неэквивалентных ядер также может быть использовано для разделения вкладов в сигнал ЯМР нескольких жидкостей, например, с помощью создания и регистрации двухквантовой когерентности.<sup>97,102</sup>

При допировании воды парамагнитными ионами ее сигнал ЯМР можно сделать «невидимым» из-за короткого времени  $T_2$ , что может быть использовано для селективного наблюдения сигнала углеводорода в порах, содержащих обе жидкости.<sup>103</sup>

Еще один способ разделения вкладов основан на использовании различных магнитных ядер<sup>104</sup> и их изотопов. Например, применяя комбинацию  $D_2O$ /углеводород или  $H_2O$ /фторуглерод, можно селективно регистрировать сигнал одной из жидкостей.<sup>94,103</sup> Возможность регистрации сигнала ЯМР по другим ядрам позволяет использовать и другие вещества.

В пористых телах имеются многочисленные границы раздела фаз с существенно разными значениями магнитной восприимчивости. При помещении таких образцов в сильное магнитное поле спектрометра ЯМР вблизи границ раздела возникают значительные градиенты поля. При этом время затухания поперечной намагниченности  $T_2^*$  становится значительно меньше времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  в результате дефазирования прецессии спинов, находящихся в разных полях, а также за счет некогерентного движения спинов (например, вследствие диффузии) в неоднородном магнитном поле. В результате на изображениях, полученных с применением метода градиентного эха, дефекты структуры видны значительно более отчетливо. При использовании метода спинового эха на изображении вблизи дефектов часто наблюдаются артефакты в виде ярких точек (вследствие разности магнитных восприимчивостей).<sup>105</sup> В то же время для многих систем метод градиентного эха вообще не дает сигнала из-за субмиллисекундного диапазона времен  $T_2^*$ . Для предотвращения значительного сокращения  $T_2^*$  эксперименты обычно выполняют в сравнительно невысоких полях и/или используют многократное рефазирование намагниченности с помощью набора 180-градусных импульсов<sup>10</sup> (последовательность Garr–Purcell–Meiboom–Gill (CPMG)). Вместе с тем по величинам локальных градиентов можно судить о форме и размерах пор.<sup>106</sup> Для неподвижных спинов время релаксации поперечной намагниченности содержит информацию о распределении квадрата локальных градиентов поля, которое является мерой отличия формы пор от эллипсоида.<sup>107</sup> Величины, получаемые при сопоставлении расчетных и экспериментальных параметров, могут служить полуэмпирическими характеристиками порового пространства, и, в частности, формы и размера пор и соединяющих их каналов.

Помимо этого диффузия во внешних градиентах, прикладываемых для кодирования пространственной информации, приводит также к сокращению  $T_2^*$ . Чтобы получить высокое пространственное разрешение, необходимы большие внешние градиенты, но при этом могут значительно сократиться времена  $T_2^*$ . Для образцов с  $T_2$  ( $T_2^*$ ) субмиллисекундного диапазона можно использовать методы, основанные исключительно на фазовом кодировании пространственной информации (SPI, SPRITE),<sup>30–35</sup> или на регистрации спада свободной индукции с восстановлением изображения по проекциям.<sup>27</sup> Времена релаксации могут зависеть и от механической предыстории образца.<sup>108</sup>

Различные по природе системы имеют свою специфику при исследовании методом МРТ. Так, релаксация спиновых систем в биологических объектах чаще всего немоноэкспо-

ненциальна из-за неоднородности строения на уровне клеток тканей.<sup>109</sup> В тканях растений присутствуют пузырьки воздуха, поэтому магнитное поле может быть существенно неоднородным. Некоторые пористые объекты, содержащие жидкость, например горные породы, обладают электрической проводимостью. Это уменьшает отношение сигнал/шум в результате снижения добротности нагруженного РЧ-контура и приводит к изменению его резонансной частоты, а также может привести к конечной глубине проникновения РЧ- поля в образец в результате скин-эффекта.<sup>86</sup> В этом случае эксперименты выполняют в относительно слабых магнитных полях, соответствующих более низким частотам. Горные породы и синтетические пористые материалы могут содержать парамагнитные примеси, которые вызывают значительное сокращение  $T_2$  для жидкости в порах, что может привести к частичной или полной потере сигнала ЯМР.

## 2. Модельные и синтетические пористые материалы

От внутреннего строения гранул катализаторов зависят их эффективность в гетерогенном катализе, долговечность и другие свойства. Чтобы представить структуру порового пространства гранул катализаторов, авторы работы<sup>110</sup> комбинировали данные МРТ (визуализация пор размером  $> 10 \text{ мкм}$ ) с данными по низкотемпературной адсорбции азота (поры размером  $< 10 \text{ мкм}$ ) и ртутной порометрии, а затем использовали модель с раздельным описанием свойств пористого объекта на соответствующих размерах.<sup>110</sup> Изображения (точнее, карты спиновой плотности) гранул, насыщенных жидкостью, могут быть использованы для выявления локального содержания жидкости, т.е. неоднородности пористости образца. По изображениям сферических гранул оксида алюминия, содержащих смесь воды и этанола, установлено<sup>111</sup> достаточно однородное строение гранул с чередованием сферических слоев твердого материала и жидкости. Такое строение согласуется с технологией производства этих гранул. Построены карты спиновой плотности и  $T_1$  для воды в оксиде алюминия.<sup>112</sup>

Карты  $T_1$  позволяют выявить различия в распределении пор по размерам в пространстве, а карты эффективного коэффициента диффузии — неоднородность транспортных свойств.<sup>113</sup> При этом, как показали исследования, выполненные с набором насыщенных водой гранул оксида алюминия и диоксида кремния, перечисленные выше типы неоднородностей не всегда коррелируют между собой.<sup>114,115</sup> Отметим, что речь идет о неоднородностях структуры с характерным размером, превышающим пространственное разрешение метода. Неоднородности структуры на микроуровне при получении изображения, очевидно, усредняются, причем если для пористости имеет место простое статическое усреднение, то для карт  $T_1$  и коэффициента диффузии процесс динамического усреднения соответствующих параметров нетривиален. Для количественной оценки степени неоднородности образца с использованием его двумерных изображений предложено применять параметр, характеризующий фрактальную размерность изображения.<sup>116</sup> Для насыщенной водой цилиндрической гранулы оксида алюминия, помещенной в ампулу с  $D_2O$ , эффективные коэффициенты диффузии, а значит, и извилистость порового пространства в радиальном и аксиальном направлениях оказались разными. Это согласуется с различием фрактальных размерностей двумерных изображений тех же гранул, в то время как фрактальные размерности двумерных карт  $T_1$  для аксиального и радиального направлений были одинаковы.

Разные способы измерения коэффициента диффузии «чувствительны» к структуре порового пространства на разных характерных размерах. Высказано предположение,<sup>117</sup> что отношение извилистости порового пространства, получен-

ной в эксперименте с  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -обменом, к извилистиоти, найденной методом импульсного градиента поля,<sup>8, 25, 118, 119</sup> дает количественную характеристику извилистиоти, связанной с неоднородностью образца на размерах порядка размера самого образца. Данное предположение подтверждено расчетами коэффициента извилистиоти, выполненными на основе построения решетки порового пространства непосредственно по изображению насыщенной водой пористой гранулы. Это позволило представить коэффициент извилистиоти порового пространства в виде произведения нескольких коэффициентов извилистиоти, полученных для разных масштабов. На основе таких представлений была предпринята попытка построить адекватную модель пористого тела с учетом иерархии структуры микро(мезо)- и макроскопических размеров.<sup>120</sup> Для построения математической модели, описывающей свойства пористого тела на микро(мезо)скопическом уровне, использованы данные о пористости и среднем размере пор, полученные традиционными методами порометрии. Достоверность построенной модели на размерах  $< 10 \text{ мкм}$  проверяли сопоставлением расчетных и экспериментальных значений  $T_1$  для воды, заполняющей поры. Модель для описания макроструктуры в масштабе размеров от 40 мкм (значения, характерного для пространственного разрешения МРТ-изображений) до размеров объекта (несколько миллиметров) строилась таким образом, чтобы фрактальные размерности расчетных двумерных изображений (и/или карт  $T_1$ ) совпадали с размерностями, полученными экспериментально. Достоверность совокупной иерархической модели была подтверждена сравнением расчетных и экспериментально измеренных значений эффективного коэффициента диффузии и коэффициента извилистиоти порового пространства.

Авторами работы<sup>121</sup> выполнены исследования пористого (средний диаметр пор 160 мкм) фильтра из пирексового стекла, содержащего циклогексан. На одномерных профлях, полученных с разрешением 26 мкм, отмечена повышенная флуктуация амплитуды сигнала, свидетельствующая о неупорядоченности структуры на таких размерах. Расстояния между соседними пиками амплитуды несут статистически усредненную информацию о размерах пор и расстояниях между ними. Статистический анализ гистограммы распределения расстояний между соседними пиками и расчет дают близкие оценки среднего межпорового расстояния. При расстояниях от нуля до 2–4 мм функция пространственной корреляции амплитуды флуктуаций сигнала постоянна, при больших расстояниях корреляция быстро падает. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, найденными методом сканирующей электронной микроскопии. В последнем случае, в отличие от МРТ, необходима трудоемкая процедура подготовки образца.

Флуктуация амплитуды сигнала может быть обусловлена и низким отношением сигнал/шум. При увеличении времени накопления сигнала дефекты в насыщенной водой образце пористого стекла в форме диска значительно легче идентифицировать.<sup>105</sup> Если пространственное разрешение в плоскости сопоставимо со средним размером пор, то для образцов с относительно низкой пористостью может быть выгодно использовать слой большой толщины. При более высоком разрешении в плоскости наилучшее качество изображения достигается при одинаковом разрешении по всем трем пространственным координатам. При этом изображения, полученные с изотропным пространственным разрешением 100 мкм для разных дисков со средним размером пор от 5 до 200 мкм, принципиально не различаются. Экспериментально показано, что в порах размером 5–200 мкм времена релаксации воды уменьшаются при уменьшении размера поры.<sup>105</sup> Получены изображения воды и в засыпке из стеклянных шариков.<sup>122</sup> Метод МРТ применен<sup>123</sup> для изучения

пористых систем в реакторах с неподвижным зернистым слоем.

Для определения фрактальных свойств пористых систем модели дву- и трехмерных пористых структур (полученные методом математического моделирования) были выгравированы на слоях полистирола, которые затем складывались в стопку для получения дву- или трехмерных переколяционных кластеров. После этого кластер насыщали водой для получения МРТ-изображения. Измеренная фрактальная размерность совпала с размерностью заложенной модели. Возможность различать движущуюся и неподвижную жидкости<sup>25, 124–127</sup> при течении по переколяционному кластеру позволяет исключить тупиковые поры и определить фрактальную размерность переколяционного остова, которая для модельных объектов была меньше размерности кластера. Для реальных пористых систем, таких как природная губка, пемза, кварцевый песок и агломерат из стеклянных шариков, поровое пространство значительно более связно и остов практически не отличается от всего кластера.<sup>128</sup>

Времена релаксации флюидов, находящихся в контакте с твердой поверхностью, в значительной степени зависят от свойств этой поверхности. В частности, наличие парамагнитных атомов или молекул на поверхности приводит к сокращению времен релаксации жидкости в порах. Так, вследствие образования слабопарамагнитного кокса в поровом пространстве катализатора могут меняться времена релаксации флюидов, а также частично блокироваться поры. Это обстоятельство было использовано для визуализации в оксиде алюминия макрораспределений кокса, образующегося в результате реакции дегидрирования этанола.<sup>129</sup> После снижения конверсии до определенной величины в интервале от 100 до 50% гранулу удаляли из реактора и насыщали водой. Исследования методом МРТ показали, что образование кокса в грануле происходило крайне неравномерно и во многом зависело от положения гранулы в реакторе. Аналогичные исследования выполнены для цеолита HY с использованием 2,3-диметилпентана или ксенона.<sup>130</sup> Химический сдвиг последнего меняется при контакте с коксом. По результатам измерения времен релаксации 2,3-диметилпентана установлен неоднородный состав кокса по образцу.

Диамагнитные адсорбаты также могут изменять времена релаксации флюидов в порах, например за счет стерического экранирования парамагнитных ионов в стенках пор от молекул флюида.<sup>131</sup> Так, при нанесении гексахлорида платины ( $\text{PtCl}_6^{2-}$ ) на разветвленную поверхность пористого носителя увеличиваются времена ядерной спиновой релаксации протонов жидкостей, заполняющих поровое пространство подложки.<sup>131, 132</sup> Это обстоятельство использовано<sup>132</sup> для определения типа пространственного макроскопического распределения активного компонента по подложке, являющегося важной характеристикой нанесенных катализаторов. Выполнены эксперименты с гранулами  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , пространственное распределение гексахлорида платины в которых имело различный характер. Полученные изображения подтвердили хорошее согласие карт  $T_1$  жидкостей в поровом пространстве с распределениями платины, полученными с использованием традиционных методов визуализации. С помощью метода МРМ удалось впервые проследить динамику перераспределения адсорбированного гексахлорида платины в реальном времени на одной грануле в ходе его конкурентной адсорбции из раствора совместно с щавелевой кислотой.<sup>132</sup> Аналогичные эксперименты выполнены с палладием ( $\text{PdCl}_4^{2-}$ ), адсорбция которого на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  также приводит к увеличению времен релаксации жидкостей в порах.<sup>133</sup>

Противоположное влияние диамагнитных и парамагнитных адсорбатов на времена релаксации жидкостей в порах использовано для изучения динамики перераспределения  $\text{PtCl}_6^{2-}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  при совместном нанесении на гранулу оксида

алюминия. Полученные результаты показали, что медь постепенно вытесняется в глубь гранулы.<sup>133, 134</sup>

### 3. Горные породы

В ряде работ с использованием метода МРТ получены изображения, а также карты спиновой плотности и времен релаксации спиновых систем образцов (кернов) песчаника, насыщенных солевым раствором.<sup>86, 112, 135</sup> Удалось выявить сланцевые прослойки с малыми размерами пор и большим содержанием глины, которые существенно уменьшают амплитуду сигнала воды. На изображениях хорошо различимы напластования толщиной ~1 мм.<sup>135</sup> На аналогичном изображении для известняка прослеживаются крупные полости и заметны изменения пористости по образцу. Гистограммы распределения амплитуды сигнала и времен релаксации для частично подсущенных образцов показали значительно более неоднородную структуру известняка по сравнению со структурой оксида алюминия.<sup>86</sup> Трехмерные изображения воды или солевого раствора в образцах горных пород позволяют выявить неоднородность пористой структуры или неравномерное насыщение образца водой.<sup>136</sup> Для кернов из песчаника, насыщенных солевым раствором, проведено сравнение данных, полученных с использованием методов МРТ и компьютерной рентгеновской томографии.<sup>103</sup>

Различия в химических сдвигах воды и додециана использованы для разделения их изображений в образце, состоящем из двух кернов из песчаника, поставленных друг на друга, один керн содержал воду, а другой — *n*-додекан,<sup>95</sup> а также для их смеси в одном керне.<sup>96</sup> Аналогичным способом получены двухмерные изображения воды и углеводорода в известняке после введения под давлением определенного количества углеводорода (воды) в насыщенный водой (углеводородом) образец.<sup>94</sup> Полного вытеснения одной жидкости другой не происходило. В экспериментах по вытеснению H<sub>2</sub>O дейтерированной водой наблюдалась резкая граница раздела двух жидкостей. Двумерные изображения распределения керосина в керне представлены на рис. 7.

Авторами статьи<sup>100</sup> с использованием различий во временах релаксации получены раздельные трехмерные изображения распределения воды и моторного масла в образце песчаника.<sup>100</sup> Биэкспоненциальный анализ релаксационных

кривых для каждого элемента изображения применен при исследовании керна из рыхлого известняка, содержащего воду и сырую нефть.<sup>101</sup> На полученных гистограммах времен T<sub>1</sub> найдены два хорошо разделенных пика конечной ширины, отвечающих спин-решеточной релаксации воды и нефти. Это обстоятельство позволило реконструировать двумерные изображения отдельно для воды и для нефти и установить, что области высокого содержания воды соответствуют низкому содержанию нефти, и наоборот, а также обнаружить трещины внутри керна, заполненные водой. Аналогичные изображения были получены и с использованием селекции по химическому сдвигу. Для образца, насыщенного только водой, на гистограмме времен релаксации наблюдается только один пик, сдвинутый в сторону более длинных времен T<sub>1</sub> по сравнению с пиком воды для предыдущего образца. Такой сдвиг объясняется увеличением объема воды в поре (при сохранении площади контакта воды с поверхностью поры) в результате удаления нефти.

Для кернов из доломита, которые после сушки в мягких условиях насыщали маслом,<sup>92</sup> методом МРТ удалось выявить наличие трещин, полостей и микропористых областей. С учетом различия в химических сдвигах и временах релаксации воды и масла были обнаружены заметные остаточные количества воды в образце. Результаты сопоставлены с данными, полученными методом рентгеновской томографии.

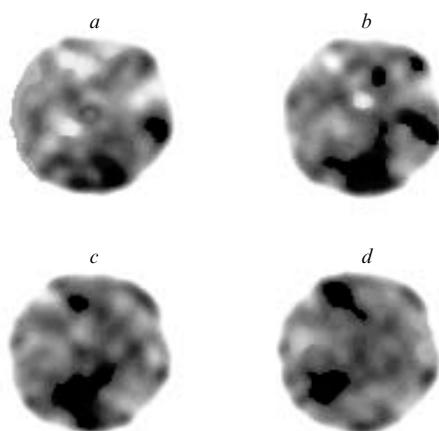
Авторами статьи<sup>104</sup> продемонстрирована перспективность применения метода многоядерного ЯМР для разделения вкладов в сигнал органической и водной фаз при исследовании нефтяных кернов, заполненных жидкостью.<sup>104</sup> С этой целью керн из песчаника, в котором были сделаны четыре отверстия диаметрами от 0.5 до 2.9 мм, поочередно насыщали водным раствором LiCl и чистым трифтортолуолом, и по ядрам <sup>7</sup>Li и <sup>19</sup>F регистрировали трехмерные изображения.

Земля — самый большой образец, который можно исследовать с помощью ЯМР-томографии, и одновременно самый неэффективный магнит, который применяется в ЯМР. Для проведения МРТ в геомагнитном поле<sup>61, 137, 138</sup> создано устройство «гидроскоп», которое применяют для поиска, определения глубин залегания и оценки объемов залежей протонсодержащих жидкостей на глубинах до 200 м. Для создания РЧ-импульсов и приема сигнала ЯМР на поверхности Земли размещают виток проводника диаметром ~100 м. Чрезвычайно низкое отношение сигнал/шум компенсируется многократным накоплением сигнала.

### 4. Полимеры, гели

Полимеры с точки зрения ЯМР относятся к переходному (между жидкостями и твердыми телами) классу объектов, что определяет выбор методик их исследования. Набухание полимеров в растворителе позволяет использовать сигнал ЯМР жидкости для получения изображений. Помимо этого, набухание повышает подвижность макромолекул полимера, что в ряде случаев позволяет использовать стандартные подходы, применяемые к жидкостям, и для регистрации изображения самого полимера.<sup>139, 140</sup> К тому же увеличение размеров в результате набухания позволяет лучше визуализировать морфологию образца.

В работе<sup>141</sup> получены изображения образца насыщенного водой полимерного композита, армированного углеродным волокном, на которых отчетливо видны дефекты, заполненные водой. Впоследствии наличие дефектов подтверждено секционированием образца. Для дефектов и микротрещин, размер которых меньше пространственного разрешения изображения, амплитуда сигнала на элементе изображения может быть использована для оценки размера



**Рис. 7.** Последовательные двухмерные МРТ-изображения слоев керна, содержащего керосин. Более темные области изображения соответствуют более интенсивному сигналу ЯМР. Толщина каждого слоя составляет 1.2 мм, пространственное разрешение в плоскости изображения  $0.16 \times 0.16 \text{ mm}^2$ .

дефекта. Регистрация сигнала ЯМР жидкости, очевидно, не может быть использована для визуализации замкнутых пустот, для этого необходимо получить изображение по сигналу ЯМР полимера.

Измерение времен спиновой релаксации для полимеров и гелей особенно информативно. Время  $T_1$  чувствительно к быстрым движениям групп атомов в мегагерцовом диапазоне частот, а времена  $T_2$  и  $T_{1\rho}$  характеризуют медленные низкочастотные кооперативные движения и зависят от степени поперечного сшивания и переплетения цепей.<sup>139, 140, 142</sup> Времена релаксации растворителя также несут полезную информацию, поскольку поведение молекул растворителя в значительной степени определяется их взаимодействиями с молекулами полимера.

Бутадиеновый каучук<sup>140</sup> и *цис*-1,4-полиизопрен<sup>142</sup> различных исходных составов с разной плотностью поперечных сшивок после набухания в циклогексане исследованы путем регистрации сигнала ЯМР растворителя, а при использовании циклогексана-d<sub>12</sub> — путем регистрации сигнала ЯМР самого полимера.<sup>139, 140</sup> На полученных изображениях хорошо различимы неоднородности образцов, дефекты структуры и пустоты; с помощью таких изображений установлены изменения структуры в зависимости от времени вулканизации каучука. Меньшее количество растворителя соответствует областям с большей степенью сшивания. Вблизи поверхности, контактировавшей с формой, наблюдалась повышенная степень поперечного сшивания, а при больших временах вулканизации — разрушение поперечных сшивок в результате обращения процесса вулканизации. Гистограммы интенсивности сигнала, построенные по изображениям с регистрацией сигнала растворителя, могут быть использованы для характеристики степени сшивания и однородности образцов. По результатам измерения  $T_2$  можно судить об изменении подвижности молекул. Авторами работы<sup>139</sup> получены карты  $T_2$  растворителя, анализ которых показал, что  $T_2$  зависит от взаимодействий полимер — растворитель и от плотности поперечных сшивок. С уменьшением расстояния между поперечными сшивками в результате вулканизации замедляются движения молекул и уменьшается  $T_2$  самого полимера, что ослабляет его сигнал ЯМР. Это позволило установить неравномерность распределения плотности поперечных сшивок по образцу. По полученным картам  $T_2$  построены гистограммы, из которых следует, что с повышением времени вулканизации распределение  $T_2$  сужается, а его максимум смешается в сторону меньших значений. При этом имеются два времени  $T_2$ , соответствующие группам в цепи полимера, находящимся далеко и близко по отношению к поперечным сшивкам.<sup>139, 142</sup> При использовании триарилцианурата в качестве вулканизирующего агента (при температуре вулканизации это жидкость с подвижностью, достаточной для образования доменов) получают менее однородные образцы по сравнению с образцами, содержащими диакрилат цинка.

Состояние полимеров и гелей может меняться под внешними воздействиями. Например, при изменении температуры может происходить фазовый переход с изменением объема. Так, набухший в воде гель поли-*N*-изопропилакриламида находится в равновесном состоянии при температуре ниже нижней критической температуры растворения (31–32°C) и в сжатом состоянии — выше этой температуры, причем переход является обратимым. Методом МРТ получены<sup>143</sup> изображения этого геля в разных состояниях (с использованием релаксационного и диффузионного контрастов), по которым можно составить представление об изменении состояния воды и подвижности молекул полимера.

В работе<sup>144</sup> приведены двумерные карты спиновой плотности и времени  $T_2$  воды для гидрогеля сетчатой полиметакриловой кислоты. Анализ этих карт показал равномерное

распределение молекул воды в геле, и их высокую подвижность.<sup>144</sup> Под действием механического напряжения содержание воды в геле в области сжатия уменьшается за счет ее миграции в недеформированные области. Кроме того, подвижность молекул воды в результате деформации геля уменьшается, что приводит к сокращению  $T_2$ . Таким образом, методом МРТ можно получить данные о распространении деформации в образце приложении механического напряжения. Гидрополиэлектролитные гели могут уменьшаться в объеме под действием электрического поля. При напряжении 3 В между платиновыми электродами, находящимися в контакте с гелем, наблюдается его сжатие, которое больше вблизи положительного электрода.<sup>145</sup> По полученным двумерным изображениям геля и картам  $T_2$  можно проследить изменение формы исходно цилиндрического образца, определить содержание в нем воды и ее подвижность в различных частях геля. Аналогичные эксперименты выполнены для образца, приготовленного с использованием водного раствора MnSO<sub>4</sub> и состоящего из двух частей, характеризующихся различной степенью поперечного сшивания полимера.<sup>146</sup> Карты  $T_2$  воды были пересчитаны в карты концентрации ионов Mn<sup>2+</sup>, которые показали, что происходит миграция ионов марганца в сторону катода, и вследствие этого появляются градиенты их концентрации.

Метод МРТ применен для количественного исследования свойств растворов и гелей полисахаридов.<sup>147</sup> Гели получали десаливацией раствора альгината натрия в контакте с раствором, содержащим ионы кальция. Полученные изображения образцов показали неоднородность геля: концентрация геля в центре образца более высокая, чем по краям. Более однородные образцы получали при наличии NaCl в обоих растворах. Исследовано влияние концентрации геля (1–4%) и степени *o*-ацетилирования на времена релаксации, коэффициент диффузии и параметры переноса намагниченности с учетом обмена молекул между объемной водой и водой в хемисорбированном состоянии.

Для свежих агарозных гелей поперечная релаксация подчиняется моноэкспоненциальному закону, а ее скорость пропорциональна концентрации агарозы. Это объясняют малыми размерами неоднородностей структуры геля (<0.3 мкм). Однако после цикла «медленное замораживание — оттаивание» релаксация описывается полиэкспоненциальной зависимостью. Рост кристаллов при медленном замораживании приводит к существенному изменению морфологии геля: образуются неоднородности структуры с характерным размером в несколько микрометров, которые сохраняются и после оттаивания. Диффузия воды не может приводить к усреднению на таких размерах, что и обуславливает полиэкспоненциальный спад поперечной релаксации. В то же время продольная релаксация моноэкспоненциальна для всех образцов. Результаты экспериментов согласуются с расчетами на основе модели, учитывающей релаксацию за счет протонного обмена с гидроксильными группами и физического взаимодействия молекул воды с агрегатами из спиралей агарозы.<sup>148</sup> Получены также карты  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_2^*$  для агарозного геля, допированного Mn(II), и полиэтилена.<sup>149</sup>

## 5. Суспензии, эмульсии, компакты

Метод МРТ может быть полезен для неразрушающего исследования процессов изготовления керамики, например шлифовального литья. Так, авторами работы<sup>150</sup> получены двумерные изображения поперечного сечения гипсовой формы, в которую была помещена водная суспензия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, изначально содержащая 30 мас.% воды. На этих изображениях отчетливо различимы суспензия, область твердых отложений на стенках формы и сами стенки формы, через которые происходило удаление влаги. Влагосодержание суспензии и

твёрдых отложений было одинаковым, однако времена релаксации воды в них заметно различались. С течением времени наблюдалось утолщение слоя твёрдых отложений.

Иной способ изготовления керамики состоит в формировании под давлением. В этом случае может быть исследовано распределение по образцу органических компонентов (связующего, пластификатора, антиадгезивов), которое в значительной мере определяет качество керамики. Визуализация распределения полимерного связующего в необожжённой керамике дает возможность отбраковывать некондиционные изделия до стадий депарафинирования и обжига. Различные стратегии получения изображения и спектров ЯМР связующего с пространственным разрешением сопоставлены<sup>108, 151</sup> для компактов, спрессованных из порошка оксида алюминия с полимерным связующим (2.5 или 15 мас. %). Влияние среднего размера частиц на распределение связующего не обнаружено, однако при уменьшении отношения длины компакта к диаметру до 0.17 наблюдалась повышенная концентрация полимера по периферии образца, что связано с механикой процесса прессования. Гистограммы интенсивности сигнала, построенные по двумерным изображениям компактов, могут быть использованы для контроля равномерности распределения связующего.<sup>108</sup> Получено также изображение образца  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , спрессованного в форме диска с отверстиями различного диаметра, содержащего 15 мас.% органического связующего.<sup>151</sup> Отметим, что для низкомолекулярных полиэтиленоксида, поливинилового спирта и полиэтилентерефталата, используемых в качестве связующих при изготовлении керамики, времена  $T_2$  составляют  $\sim 1$  мс, а  $T_2^*$  — порядка 300 мкс.<sup>108</sup>

Важной характеристикой при выращивании крупных кристаллов цеолитов является степень перемешивания исходных компонентов. Авторы работы<sup>152</sup> использовали метод ЯМР для определения качества перемешивания двух исходных растворов в реакторе периодического действия. Процесс исследовали в лабораторных условиях. При синтезе цеолита A одним из компонентов был раствор алюмината натрия с добавлением триэтаноламина (ТЭА) в качестве ингибитора зародышеобразования, вторым компонентом — взвесь диоксида кремния либо раствор силиката натрия. Сигнал ЯМР регистрировали по протонам ТЭА, все остальные реагенты использовали в дейтерированной форме. Анализ полученных изображений показал, что при использовании взвеси диоксида кремния после первого цикла смешивания компонентов в системе появляется резкий градиент концентрации ТЭА, возрастающей по направлению сверху вниз (вследствие более высокой плотности смеси ТЭА — алюминат натрия по сравнению с плотностью взвеси диоксида кремния). При дальнейшем смешивании распределение ТЭА в смеси становилось более равномерным; после одиннадцати циклов смесь была практически однородной. На изображениях образцов перемешанной смеси, полученных методом МРТ, отчетливо видны пузырьки воздуха, захваченные вязкой смесью. При использовании в качестве второго компонента силиката натрия получение однородной смеси еще более затруднено, поскольку через несколько секунд после приведения компонентов в контакт начинается процесс гелеобразования, и вязкость смеси возрастает. Дальнейшие циклы смешивания§ приводят к образованию комков алюмоシリкатного гидрогеля. Комки разного состава хорошо различимы на изображениях. Аналогичные исследования выполнены при синтезе цеолита X. Попытки применить тот же подход при синтезе

§ Эффективность смешивания существенно зависит от конструкции реактора-смесителя. Изображения образцов, полученных с использованием четырех различных конструкций смесителей, специально разработанных для синтеза цеолитов на борту космического челнока, помогли определить лучшую конструкцию.

морденита оказались неудачными. В этом случае вместо ТЭА использовали тетраэтиламмонийбромид, являющийся структурирующим агентом. В отличие от ТЭА, он не участвует в комплексообразовании с алюминием или кремнием, поэтому по его распределению нельзя судить о степени смешивания реагентов.

Размер и распределение пустот и газовых пузырьков во вторичных взрывчатых веществах (ВВВ) существенно влияют на инициирование и распространение процесса детонации. Под действием ударной волны происходит адиабатическое «схлопывание» пустот, и тем самым инициируется процесс взрывообразного горения. Пустоты могут быть внедрены в образец путем добавления к взрывчатому веществу полых частиц либо в результате протекания химической реакции с участием нитрата аммония и нитрита натрия с выделением азота. Примерами ВВВ могут служить концентрированные водомасляные эмульсии. В работе<sup>153</sup> исследованы два образца водомасляных эмульсий. Один из них практически не имел пустот, а при подготовке другого для образования пузырьков азота добавляли водный раствор нитрита натрия. На двумерных МРТ-изображениях второго образца были видны пустоты размером до 0.5 мм, а на аналогичных изображениях первого образца пустот не было замечено. Этот результат согласуется с данными сканирующей электронной микроскопии.

Исследован<sup>154</sup> процесс расслоения эмульсии подсолинечного масла в  $\text{D}_2\text{O}$ . Были изучены образцы объемной эмульсии, а также образец эмульсии в виде пленки толщиной  $< 600$  мкм. Установлено, что с течением времени происходит гравиметрическое отделение диспергированной фазы от сплошной фазы эмульсии. Во всех образцах наблюдался градиент концентрации масла в приповерхностном слое, а также повышение его концентрации с течением времени. Оба факта, вероятно, связаны с полидисперсностью размера капель, «упаковка» которых со временем уплотняется в результате действия сил со стороны нижних слоев.

## 6. Пищевые продукты и растения

Возможность с помощью метода МРТ выявлять внутреннюю структуру и распределение воды в продуктах питания, содержащих небольшие количества влаги, продемонстрирована<sup>155</sup> на примере изучения строения печенья и мягкой карамели с шоколадно-сливочным наполнителем, а также смеси кукурузного крахмала и воды.

Получены двумерные изображения и карты распределения воды и  $T_2$  в плодах и стеблях растений (рис. 8).<sup>109</sup> Карты распределения времени релаксации дают хорошее представление о морфологических особенностях строения образцов. Для яблока ширина сигнала ЯМР в поле 4.7 Тл в 2 раза превышает ширину сигнала в поле 2.35 Тл. Этот факт свидетельствует о наличии локальных градиентов поля, обусловленных различием магнитных восприимчивостей тканей и микропузырьков воздуха.<sup>156</sup> Получены двумерные карты распределения коэффициента диффузии ( $1.08 - 1.66 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ) и среднеквадратичного локального градиента поля ( $8.6 - 17.9 \text{ Гс} \cdot \text{см}^{-1}$  в поле 2.35 Тл). С целью выявления мучнистости яблок и персиков исследованы фрукты, хранившиеся в разных условиях.<sup>157</sup> На основе карт пространственного распределения  $T_2$  построены гистограммы  $T_2$ . Развитие мучнистости в яблоках приводит к более выраженной асимметрии гистограмм, а в персиках — к переходу от гауссового к широкому распределению с плоской вершиной. Это свидетельствует о различии соответствующих физиологических процессов. Результаты сопоставлены с данными традиционных (механических) методов определения качества фруктов.



Рис. 8. Двумерное МРТ-изображение фрагмента плода огурца.

Для выявления пустот в арбузах регистрировали<sup>158</sup> их одномерные проекции на два ортогональных направления в плоскости слоя толщиной 20 мм. Полученные профили сравнивали с аналогичными профилями для идеального шара. В результате 28 из 30 исследованных арбузов были правильно классифицированы как имеющие или не имеющие полости, что было подтверждено регистрацией двумерных изображений.

Под действием высоких температур созревание многих плодов может замедляться. При исследовании плодов помидора при температуре 42°C не было замечено изменения размера и общего содержания в них воды.<sup>159</sup> Времена релаксации  $T_1$  и  $T_2$  воды в течение 36 ч стали короче во всех полостных тканях, а в околоплоднике остались неизменными. Последующее выдерживание плода при 25°C в течение суток не привело к увеличению  $T_2$  до исходного значения. Вероятно, при нагревании часть свободной воды ассоциируется с денатурированными белками. В течение суток после теплового воздействия не происходило полного регенерирования структуры, что, вероятно, и вызывает задержку изменения окраски на 5 дней, хотя уровни выделения этилена и углекислого газа восстанавливаются практически сразу после возвращения к нормальной температуре.

Метод МРТ применен для получения изображения, карт распределения спиновой плотности и времен релаксации для сигареты.<sup>160</sup> Применение метода спинового эха дало возможность наблюдать более подвижные компоненты (воду и табачный воск), а использование метода SPI — твердые компоненты (полимеры клеточных стенок). В частности, отмечено, что на кончике сигареты табак более плотно упакован и содержит меньше воды, у боковой поверхности содержание воды в табаке более высокое, и происходит частичное перераспределение воды из табака в фильтр.

Знание внутренней морфологии древесины важно для специалистов деревообрабатывающей промышленности. Например, возможность выявить внутренние дефекты бревна позволяет заранее определить оптимальный вариант его распиловки. На поперечных двумерных изображениях образцов белого дуба и черемухи диаметром 15–25 см хорошо различимы ядревая древесина и заболонь, сердцевина, сердцевинные лучи и годичные кольца.<sup>161</sup> Кроме того, эксцентрикситет годичных колец на изображении указывает на наличие тяговой древесины, которая неразличима нево-

оруженным глазом. Участок с высоким содержанием воды, плохо поддающийся сушке, на МРТ-изображении имеет вид яркой полосы. При длительном хранении древесины без упаковки часть влаги испаряется через трещины в коре, в результате чего в заболони наблюдаются области с низкой интенсивностью сигнала ЯМР. Для черемухи сердцевина и сердцевинные лучи неразличимы на МРТ-изображении из-за малого размера, но наблюдаются скопления смолы, которые плохо поддаются полировке при обработке изделий. Видны также скрытые сучки и рубцы, червоточины и гнилые участки. Кора на изображениях не видна из-за низкого содержания в ней воды. В ряде работ с помощью метода МРТ выполнены исследования корней растений.<sup>162, 163</sup>

## 7. Другие материалы

Получены трехмерные изображения распределения мобильных компонентов в угле при температурах 25–475°C, которое оказалось неравномерным и было различным для углей разных сортов.<sup>164</sup> Количество подвижной фракции и равномерность ее распределения повышаются с увеличением температуры до 450°C, после чего доля подвижной протонсодержащей фракции резко падает в результате спекания и закоксовывания.

Лед, заключенный в оболочку из газогидратата, тает при комнатной температуре. При этом образуется жидккая вода, заключенная в твердую оболочку, и визуально образец представляет собой белое порошкообразное твердое тело. Газогидратная оболочка формируется при реакции кристаллов воды с CD<sub>4</sub> или ксеноном при высоком давлении.<sup>165, 166</sup> Гиперполяризованный ксенон<sup>167–170</sup> использован для изучения процесса образования клатратного гидрата, измерения константы скорости этого процесса и подтверждения отрицательного значения энергии активации.<sup>171</sup>

Исследовано распределение воды в пене, взбитой из белка куриного яйца с водой.<sup>172</sup> Содержание воды в нижней части образца со временем увеличивается (под действием силы тяжести она стекает вниз), а в верхней — уменьшается. Одновременно происходит увеличение времени  $T_2$ , что может быть связано с ростом размера пузырей. Для пены, приготовленной встряхиванием воды с добавлением ПАВ, полимера и спиртов, в верхней части образца наблюдается пониженная спиновая плотность; визуально это соответствует значительно более крупным пузырям по сравнению с пузырями в остальных частях образца.<sup>173</sup> Трансформация существенно непрямоугольных профилей распределения воды во времени сопоставлена с результатами модельного расчета, с учетом стекания жидкости под действием силы тяжести. Модель плохо описывает процесс на начальной стадии и удовлетворительно — на больших временах. Получены также одномерные профили, показывающие разделение фаз для критической бинарной смеси анилина и циклогексана после охлаждения ниже верхней критической температуры равновесия.<sup>121</sup>

## IV. ЯМР-Порометрия

### 1. Общие замечания

В разделе рассмотрены методы определения размеров пор, основанные на влиянии этих размеров на времена ядерной спиновой релаксации или температуру замерзания жидкостей в пористых телах. Помимо этого, многие другие ЯМР-измерения в той или иной степени чувствительны к размерам пор и иным характеристикам порового пространства. Для пор более 10 мкм размеры могут быть определены путем прямой визуализации жидкости в поровом пространстве. Информация о размерах пор и извилистости порового про-

странства может быть получена, в частности, из измерений коэффициентов диффузии флюидов в порах.<sup>25, 174–179</sup> К размерам пор чувствительны химические сдвиги веществ, адсорбированных из раствора на поверхность,<sup>180</sup> а также химические сдвиги адсорбированных газов, и в первую очередь ксенона.<sup>181–185</sup> От распределения пор по размерам зависят формы профилей влагосодержания, зарегистрированные в ходе сушки пористых тел, насыщенных жидкостью.<sup>186–188</sup> Локальные градиенты магнитного поля также могут отражать форму и размер пор.<sup>189, 190</sup>

Свойства молекул жидкости, находящейся в контакте с твердым телом, могут существенно отличаться от свойств жидкости в объеме. Например, свойства воды, адсорбированной на поверхности кварцевого стекла, из-за образования водородных связей с поверхностными гидроксильными группами существенно отличаются от свойств объемной воды.<sup>191</sup> Это приводит в частности к снижению плотности поверхностного слоя воды, значительному снижению вращательной подвижности молекул, анизотропии подвижности и снижению температуры замерзания. Изменяются и ЯМР-свойства молекул, взаимодействующих с поверхностью.

Большая часть экспериментов по ЯМР-порометрии выполнена без пространственного разрешения, однако данный метод может быть использован в комбинации с МРТ. В последнем случае для каждого элемента изображения можно определить средний размер пор или даже их распределение по размерам, а также объем этих пор, отражающий локальную пористость образца.<sup>110</sup> Отметим, что изменение  $T_1$  и  $T_2$  из-за взаимодействия с поверхностью может приводить к относительному усилению или подавлению сигнала на релаксационно-взвешенных изображениях вблизи макроскопических границ раздела, а жидкость в самых мелких порах может иметь очень короткие времена  $T_2$  и не давать вклада в сигнал.

## 2. Релаксационная порометрия

Спиновая релаксация ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_2^*$ ,  $T_{1p}$ ) жидкости или газа, находящихся в контакте с твердой поверхностью, часто происходит значительно быстрее, чем в объеме. Детальные исследования поверхностной релаксации с использованием ЯМР выполняют в течение многих лет. Результаты ранних работ по исследованию релаксации жидкостей, находящихся в контакте с твердой поверхностью диоксида кремния (силикагеля), оксида алюминия, угля и цеолитов, обобщены в работе<sup>192</sup>.

Одной из причин ускорения релаксации ядерных спинов молекул флюидов при контакте с поверхностью является существенное изменение времени корреляции движения в результате изменения подвижности молекул, находящихся на стенке или вблизи нее. Кроме того, за счет взаимодействия протонов жидкости со спинами атомов водорода поверхностных гидроксильных групп или протонного обмена могут возникать дополнительные флуктуирующие магнитные поля.<sup>148, 193</sup> Наиболее существенное влияние на релаксацию флюидов оказывают парамагнитные ионы или иные парамагнитные центры, которые могут содержаться в твердом материале на поверхности или вблизи нее.

Релаксация жидкостей в горных породах, состоящих в основном из диоксида кремния (песчаниках), преимущественно связана с наличием парамагнитных ионов, таких как ионы железа или марганца.<sup>194, 195</sup> Их содержание может достигать нескольких процентов, причем преобладают ионы железа.<sup>196</sup> Релаксация в этом случае обусловлена дипольным и скалярным взаимодействиями электронного и ядерного спинов, модулированными за счет релаксационного переворота электронного спина и ограничения времени пребывания

молекулы на поверхности твердого тела. Возможно, что последний процесс несуществен ввиду отсутствия заметного температурного эффекта.<sup>194</sup> Кроме того, песчаники иногда содержат частицы магнитных минералов, таких как магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ускоряющих релаксацию.<sup>197</sup> Часто они содержат глины, обладающие значительной удельной поверхностью, но слабее влияющие на релаксационные характеристики.<sup>196</sup> В породах, состоящих из карбоната кальция и сходных минералов, релаксация обычно продолжительнее, чем в песчаниках.<sup>197</sup>

В системах, содержащих несколько жидкостей, времена релаксации могут существенно зависеть от смачиваемости поверхности пор и от процедуры приготовления образца, например от порядка введения жидкостей в поры. Так, углеводороды имеют большие времена релаксации в порах горных пород по сравнению с водой, что, вероятно, связано с наличием монослоя воды на поверхности пор даже в предварительно высущенных образцах.<sup>194</sup>

Наличие обмена между поверхностным слоем и объемом жидкости или газа в поре обуславливает конечное время пребывания молекул на поверхности. Скорость обмена в значительной степени определяет результаты измерений. Авторы ранних работ подробно исследовали вопрос об эволюции намагниченности для жидкости, находящейся в изолированной поре.<sup>198, 199</sup> В случае медленного обмена амплитуда релаксирующей намагниченности будет различна на разных расстояниях от поверхности поры, и релаксационное поведение будет полизэкспоненциальной суперпозицией амплитуд намагниченности разных участков поры. В случае промежуточных скоростей обмена интерпретация релаксационного поведения затруднена. Для двухкомпонентной системы с двумя временами  $T_1$  релаксация намагниченности описывается суммой двух экспонент, однако значения  $T_1$  и вкладов двух компонент могут существенно отличаться от истинных. Более того, при  $T_1 > T_2$  возможно биэкспоненциальное поведение  $T_2$ -релаксации и моноэкспоненциальное  $T_1$ -релаксации.<sup>192</sup> Для молекул на поверхности времена  $T_1$  и  $T_2$  могут преимущественно определяться разными движениями (такими, как вращение молекулы и переориентация оси вращения).

Наиболее простая ситуация имеет место при быстром обмене молекул между пристеночным слоем и объемом поры (режим быстрой диффузии или медленной поверхностной релаксации). При быстром обмене происходит моноэкспоненциальная релаксация всей жидкости в поре, даже если релаксация молекулы на стенке во времени неэкспоненциальная. Такой режим реализуется при условии<sup>200</sup>

$$T_1 > \frac{r^2}{6D}, \quad (8)$$

где  $r$  — радиус поры,  $D$  — коэффициент диффузии молекул жидкости. Это условие выполняется для  $r < 10–100$  мкм, например, для многих песчаников. В этом случае простейшей моделью, описывающей релаксацию жидкости в поре, является двухпозиционная модель с быстрым обменом, в которой<sup>201</sup>

$$\frac{1}{T_1} = \frac{a}{T_{1v}} + \frac{b}{T_{1p}}, \quad (9)$$

где  $a$  и  $b$  — доля жидкости в объеме и на поверхности соответственно,  $T_{1v}$  и  $T_{1p}$  — соответствующие времена  $T_1$ . Объем поверхностного слоя часто считают равным произведению площади поверхности поры  $S$  на толщину слоя  $\lambda$ , хотя для наиболее мелких пор это может быть не справедливо из-за кривизны поверхности.<sup>202</sup> Тогда<sup>194</sup>

$$\frac{1}{T_1} = \left(1 - \frac{\lambda S}{V}\right) \frac{1}{T_{1v}} + \frac{\lambda S}{V} \frac{1}{T_{1p}} \approx \frac{1}{T_{1v}} + \rho_1 \frac{S}{V}, \quad (10)$$

где  $V$  — объем поры,  $\rho_1$  — коэффициент поверхностной релаксации ядерных спинов.

Причины, вызывающие сокращение времен  $T_1$ , приводят и к сокращению времен  $T_2$  жидкости в порах. Помимо этого поперечная релаксация ускоряется также за счет диффузии молекул при наличии локальных градиентов полей, которые могут возникнуть из-за искажения внешнего поля вблизи границ раздела фаз, имеющих разную магнитную восприимчивость.<sup>86, 203</sup> Поэтому распределение по временам  $T_2$  может характеризовать размеры пор только при проведении экспериментов в относительно слабых ( $< 500$  Гц) полях и/или при использовании многократной рефокусировки сигнала с помощью последовательности CPMG. В этом случае для  $T_2$  может быть записано выражение, аналогичное уравнению (10):

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2v}} + \rho_2 \frac{S}{V}. \quad (11)$$

Во многих случаях первый член в правой части выражений (10) и (11) мал и может быть опущен.<sup>194</sup>

Интерпретировать измеренные значения  $T_2$  непросто,<sup>204</sup> тем не менее релаксационную порометрию на основе измерения  $T_2$  применяют на практике. Для учета влияния локальных градиентов поля на  $T_2$  в ряде случаев считают, что  $\rho_2$  зависит от приложенного магнитного поля. При этом неявно предполагается, что форма пор отлична от сферической, поскольку в последнем случае при наложении внешнего поля не возникли бы локальные градиенты. Однако поверхность поры не является идеально гладкой, поэтому даже для сферической поры непосредственно вблизи поверхности следует ожидать значительных локальных градиентов.<sup>205</sup>

Если форма пор одинакова, то отношение  $V/S$  является мерой размера поры, при этом для существенно несферических пор (длинные цилиндры, щелевые поры) релаксационная порометрия будет чувствительна к меньшему размеру.<sup>204</sup> Для нахождения размера поры необходимо знать параметр поверхностной релаксации. Для этого используют калиброчки, полученные с применением независимых способов определения размеров пор. На практике поверхность порового пространства имеет фрактальный характер, т.е. измеренное значение площади поверхности зависит от масштаба расстояний, на котором проводят измерение. Поэтому коэффициенты поверхностной релаксации существенно зависят от характера независимого метода, используемого для калиброчки. В частности,  $V/S$  и параметры поверхностной релаксации могут быть определены измерением эффективного коэффициента диффузии молекул газа или жидкости в порах, что было использовано, например, при исследовании горных пород.<sup>174</sup> Другой способ определения величин  $\rho_1$  и  $\rho_2$  состоит в измерении времен релаксации для образцов, в которых поверхность покрытаmonoслоем адсорбированного вещества.<sup>206</sup> Для модельных сред, например засыпок из шариков, отношение  $V/S$  может быть рассчитано.<sup>207</sup>

Значения параметров поверхностной релаксации изменяются в широком диапазоне — от  $10^{-7}$  до  $10^{-3}$  м·с<sup>-1</sup>. Для воды в синтетических материалах  $\rho_1$  обычно составляет  $(1-20) \cdot 10^{-4}$  м·с<sup>-1</sup> (см.<sup>196</sup>). Для воды в песчаниках характерные значения  $\rho_1 \sim 2.5 \cdot 10^{-6}$ ,  $\rho_2 \sim 5 \cdot 10^{-6}$  м·с<sup>-1</sup>, в карбонатных породах  $\rho_1 \sim 0.8 \cdot 10^{-6}$ ,  $\rho_2 \sim 1.7 \cdot 10^{-6}$  м·с<sup>-1</sup>. Экспериментально установлено, что для разных образцов горных пород  $\rho_1$  меняется слабо несмотря на то, что количество и тип парамагнитных примесей, вероятно, существенно варьируют от образца к образцу (см. ниже). Для воды в кернах из известняка, мела и песчаника в статье<sup>207</sup> при-

ведена область изменения значения  $\rho_1$  от  $\sim 7 \cdot 10^{-6}$  до  $23 \cdot 10^{-6}$  м·с<sup>-1</sup>.

В ряде исследований подробно изучено влияние парамагнитных ионов на времена релаксации жидкостей. Например, авторы работы<sup>195</sup> готовили упаковки из частиц кальцита с известным содержанием марганца центрифугированием взвеси частиц кальцита (10 или 30 мкм) в воде с добавлением водного раствора MnCl<sub>2</sub>, после чего поверхностный слой жидкости удаляли. Спин-решеточная релаксация оказалась моноэкспоненциальной для всех образцов. Удельную поверхность упаковки измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота. Высокие концентрации марганца увеличивают параметр  $\rho_1$  в ~50 раз (до значения  $2.4 \cdot 10^{-5}$  м·с<sup>-1</sup>), причем с увеличением исходной концентрации марганца происходит насыщение параметра  $\rho_1$ . Этим, по-видимому, и можно объяснить относительное постоянство значений  $\rho_1$  в природных образцах. Более того, при больших временах контакта кальцита с марганцем  $\rho_1$  начинает уменьшаться, несмотря на то, что количество адсорбированного марганца растет. Очевидно, часть адсорбированного марганца оказывается под поверхностью в результате осаждения шпата из раствора на поверхность частиц. По всей видимости, ионы, находящиеся на глубине хотя бы одного атомарного слоя под поверхностью, не влияют на релаксацию. Аналогичные эксперименты с ионами Co<sup>2+</sup> показали, что они практически не влияют на времена релаксации воды, в то время как ионы железа уменьшают  $T_1$  воды, но значительно слабее, чем ионы Mn<sup>2+</sup>. Таким образом, релаксация за счет присутствия марганца доминирует в известняках и, вероятно, играет важную роль в песчаниках. При прокачивании 4 мкМ раствора соли двухвалентного марганца через образец известняка в результате адсорбции ионов Mn<sup>2+</sup> на поверхности  $T_1$  воды уменьшается в ~6 раз. В результате частичной десорбции марганца и растворения образца под действием водного раствора этилендиаминетрауксусной кислоты происходит частичное восстановление первоначального значения  $T_1$  воды.

Авторы работы<sup>196</sup> получали порошки  $\alpha$ -модификации силиката кальция с известным содержанием железа (или марганца) центрифугированием взвеси в воде. Измерены времена  $T_1$  и  $T_2$  в зависимости от содержания Mn, Fe; показано, что значения  $T_1$  и  $T_2$  практически не зависят от температуры в диапазоне 25–175°C. Следовательно, диффузия, молекулярные движения и времена оседлости несущественны, а релаксация на поверхности не может быть вызвана термически активируемыми процессами, такими как адсорбция, трансляционные и вращательные движения. Получены линейные зависимости  $\rho_1$  и  $\rho_2$  от концентрации марганца и железа, причем углы наклонов графиков этих зависимостей для Fe и Mn оказались сравнимы. В пределе нулевой концентрации этих элементов величины  $\rho_1$  и  $\rho_2$  могут зависеть от концентрации точечных дефектов на поверхности кристаллов. Вода, связанная с глиной, не смешивается с водой, находящейся в порах, и дает отдельный пик в распределении по временам  $T_2$ .

Очевидно, что в реальных пористых материалах поры связаны между собой, а пустые изолированные поры не заполняются жидкостью. Поэтому модель, рассматривающая эволюцию намагниченности в изолированных порах,<sup>198, 199</sup> является частным случаем более общей модели, рассматривающей систему заполненных жидкостью пор, связанных узкими каналами.<sup>208</sup> В отсутствие транспорта жидкости между порами распределение по временам релаксации отвечает суперпозиции времен релаксации для индивидуальных пор. При слабой связи распределение уширяется и смещается в сторону меньших времен. При очень сильной связи распределение вновь сужается и имеет максимум при значениях, определяемых отношением суммарной поверхности всех пор образца к их объему. Если поры соединены

очень узкими каналами, последние могут быть эффективными релаксационными барьерами, что с точки зрения измерения релаксации жидкости приводит к изолированности пор.<sup>201,209</sup> Отметим, что если поверхностная релаксация доминирует, то скорость изменения намагниченности на самых коротких временах пропорциональна отношению полной поверхности к полному объему порового пространства независимо от связности системы пор.

Для синтетических пористых материалов размеры неоднородностей образцов относительно невелики, и молекулы успевают «исследовать» поры всех размеров за время ЯМР-эксперимента, что часто приводит к моноэкспоненциальному релаксации. В то же время в горных породах релаксация неэкспоненциальна, поскольку молекулы за время наблюдения не успевают перемещаться на расстояния порядка размера неоднородностей структуры.

Итак, если на временах ЯМР-эксперимента поры можно считать изолированными, то релаксация намагниченности будет представлять собой суперпозицию вкладов от пор различного размера, а распределение по временам релаксации будет соответствовать распределению пор по размерам. Для анализа релаксационных данных используют среднее значение  $T_1$  либо моделируют данные суммой нескольких (1–3) экспонент, либо представляют в виде

$$M_{xy}(t) = M_0 \exp\left[-\left(\frac{t}{T_2}\right)^\alpha\right], \quad (12a)$$

$$M_z(t) = M_0 \left\{ 1 - 2 \exp\left[-\left(\frac{t}{T_1}\right)^\alpha\right] \right\}. \quad (12b)$$

Моделирование релаксации намагниченности на основе метода случайных блужданий показало, что выражение вида (12) имеет физическое обоснование. Однако у такой модели есть существенный недостаток: при  $\alpha < 1$  невозможна экстраполяция к нулевому времени, т.е. невозможно правильно оценить спиновую плотность (количество жидкости). Предложена модифицированная модель<sup>210</sup> в виде

$$M_{xy}(t) = M_0 \exp\left[-\frac{t}{\tau_0} \left(1 + \frac{t}{\tau_c}\right)^{\beta-1}\right], \quad (13)$$

где  $\tau_0$ ,  $\tau_c$ ,  $\beta$  — эмпирические параметры.

На коротких временах эта функция описывает моноэкспоненциальный спад, который соответствует взвешенной сумме начальных скоростей для каждого из времен релаксации в распределении. На больших временах функция трансформируется в выражение вида (12a). С использованием такой модели исследованы 50 образцов горных пород, содержащих различные жидкости, в разных магнитных полях. Продемонстрированы преимущества модели (13) при определении содержания жидкости экстраполяцией к нулевому времени, особенно для частично насыщенных образцов после центрифугирования. Обсуждена связь параметров модели с петрофизическими свойствами образцов. Показано, что модель применима и для описания  $T_1$ -релаксации.<sup>210</sup> Достоинством моделей (12) и (13) является их компактность.

Для изучения релаксации широко применяют подходы с использованием дискретных или непрерывных распределений  $f(T_1)$ . В этом случае релаксация намагниченности описывается выражением вида

$$M(t) = M_0 \left[ 1 - 2 \int_0^{\infty} f(T_1) \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) dT_1 \right]. \quad (14)$$

Используя соответствующие модели, распределения  $f(T_1)$  можно затем пересчитать в распределения по размерам пор. Для горных пород ширина диапазона величин  $T_1$  обычно

составляет 1.5–3 порядка. Восстановление из экспериментальных данных функции распределения по временам релаксации является некорректной задачей и для ее решения требуются соответствующие подходы, например регуляризация.<sup>203,207</sup>

Для многих образцов реализуется режим быстрой диффузии в пределах поры. Это подтверждается, в частности, отсутствием заметного влияния температуры (25–75°C) на времена релаксации, свидетельствующим о том, что диффузия не является лимитирующим процессом.<sup>194</sup> В этом случае каждая пора определенного размера характеризуется экспоненциальной релаксацией со своим временем  $T_1$ . Более сложные модели рассматривают многопозиционную модель с набором значений  $T_1$  при произвольной скорости обмена между компонентами внутри каждой поры. Это существенно для пор среднего и большого размеров, в которых предел быстрой диффузии может не достигаться. Например, для моделирования релаксации продольной намагниченности распределение пор по размерам выбрано в виде суммы трех логнормальных распределений. Для проверки процедуры использован синтетический набор данных с известным распределением пор по размерам, рассмотрены факторы, влияющие на достоверность восстановленного распределения пор по размерам.<sup>201</sup> На основе моделирования экспериментальных данных по измерению  $T_1$  получены распределения пор по размерам для образцов песчаника и известняка, насыщенных солевым раствором.<sup>209</sup> Величина  $\rho_1$  принималась равной 10<sup>-4</sup> м·с<sup>-1</sup>. Отмечено, что для больших пор размером в сотни микрометров метод ненадежен, так как утрачивает чувствительность к точной форме распределения пор по размерам.

Для (квази)непрерывных распределений  $f(T_1)$  значения этой функции часто восстанавливают<sup>211</sup> на дискретном наборе значений аргумента (~100 точек). Эта задача является некорректной и осложняется наличием шума в экспериментальных данных, но ее решению уделяется значительное внимание.<sup>212</sup> Основной недостаток большинства алгоритмов — уширение узких пиков в  $f(T_1)$  и замена широких распределений  $f(T_1)$  набором более узких пиков. Предложен алгоритм, свободный от этих недостатков,<sup>212,213</sup> который протестирован на наборе синтетических данных и использован для восстановления  $f(T_1)$  для образцов керамики, содержащих воду, и кернов из песчаника, содержащих водный раствор соли.

Исследованы времена ядерной спиновой релаксации воды в образцах толченого пористого стекла с различными по размерам порами и разными количествами адсорбированной влаги.<sup>191,214</sup> Во всех экспериментах наблюдалась практически моноэкспоненциальная релаксация ( $T_1$ ,  $T_{1\rho}$ ,  $T_2$ ). Измененные времена релаксации проанализированы в рамках модели быстрого протонного обмена между поверхностным слоем и объемом воды. Для первого монослоя получены<sup>214</sup> значения  $T_1 = 150$  и  $T_2 = 0.5$  мс. Релаксация (по крайней мере,  $T_1$ ) вызвана модуляцией диполь-дипольного взаимодействия спинов ядер, что позволяет оценить времена корреляции  $\tau$  вращательного движения молекул. Для первого монослоя  $\tau \sim 20\tau_0$ , для второго  $\tau \sim (6-10)\tau_0$ , а для остальной адсорбированной воды  $\tau \sim \tau_0$ , где  $\tau_0$  — время корреляции объемной воды (порядка 10<sup>-11</sup> с), причем время жизни молекул в каждом состоянии не превышает 0.5 мс.<sup>214</sup> По результатам измерения дисперсии (зависимости от амплитуды РЧ-поля в экспериментах по спин-локингу) для  $T_{1\rho}$  установлено, что наряду с быстрыми вращательными движениями с характерным временем корреляции 10<sup>-8</sup> с имеют место значительно более медленные — переориентация оси вращения молекулы через каждые 10<sup>-5</sup> с.<sup>191</sup>

Подтверждением правильности релаксационной модели могут служить исследования процессов релаксации при

систематическом изменении количества жидкости в порах. Варьирование степени насыщения пор жидкостью достигается либо за счет адсорбции известного количества жидкости сухим образцом, либо путем центрифугирования насыщенного образца.<sup>194, 204</sup> В последнем случае повышение скорости центрифугирования приводит к удалению жидкости из более мелких пор. Для воды в пористом стекле показано, что поры меньшего размера сильнее влияют на времена релаксации,<sup>191</sup> которые уменьшаются с уменьшением влагосодержания,<sup>191, 214</sup> что согласуется с релаксационной моделью.

При постепенном повышении содержания воды в образцах оксида кремния с различными размерами пор наблюдается биэкспоненциальная релаксация  $T_2$ .<sup>202</sup> С учетом зависимости вкладов и индивидуальных времен релаксации двух компонент предложена следующая модель заполнения пор водой. Вначале повышение влагосодержания приводит к увеличению площади поверхности, покрытой монослоем воды, и к росту числа капель минимального размера в углах пор. Затем на поверхности образуется второй слой молекул воды, а капли начинают расти и сливаться до окончательного заполнения пор. Иная картина наблюдается для циклогексана в обычном оксиде кремния и для воды в гидрофобном оксиде кремния, к поверхности которого были присоединены метильные группы. В этих случаях заполнение пор происходило равномерно, начиная с наиболее мелких. По экспериментальным данным найдены отношения площади поверхности жидкости к ее объему, а также число капель в углах пор для разных заполнений.<sup>202</sup>

Исследованы керны из различных горных пород при систематическом варьировании степени их насыщения водой или водным солевым раствором. Для моделирования релаксации использовали сумму трех экспонент,<sup>200</sup> выражение вида (12a), (12b)<sup>206</sup> или непрерывные распределения времен релаксации и размеров пор.<sup>92, 207</sup> Во всех случаях отмечено согласование изменения времен релаксации с заполнением пор, начиная с наиболее мелких, и с удалением влаги в первую очередь из наиболее крупных пор. Происходило также смещение пиков в распределении в сторону меньшего размера пор, что может быть связано с наличием частично заполненных пор.<sup>207</sup> Для воды в песчанике<sup>206</sup> времена релаксации не зависят от температуры в диапазоне 13–60°C, а отношение  $T_1/T_2$  лежит в интервале 1.4–3.2. Отношение наибольшего значения  $T_1$  к наименьшему равно 1800 и примерно соответствует отношению радиусов наибольших и наименьших пор в образце.<sup>200</sup> По результатам измерений при различных насыщенных можно определить диапазон размеров пор без определения отношения  $S/V$  для всего образца при полностью заполненных порах. Установлено, что среднее время релаксации связано со степенью насыщения ( $C$ ) зависимостью вида

$$\langle T_1 \rangle = 1.29 C^{1.26}. \quad (15)$$

Такая связь может быть полезна при определении абсолютных значений насыщения образца из релаксационных измерений.

Значительного улучшения согласования расчетных и экспериментальных данных удается достичь при введении в модель узких межпоровых каналов, которые заполняются в первую очередь и определяют релаксацию при низких степенях насыщения.<sup>206</sup> Это позволяет оценить объем (~4.5%) и диаметр каналов (0.75 мкм). Размер каналов согласуется с наблюдаемым порогом перколяции пара, который наступает при толщине адсорбированного слоя, равной радиусу канала. Метод ртутной порометрии дает размеры пор на порядок меньше (с помощью этого метода преимущественно находят размеры межпоровых каналов).<sup>207</sup> Для мелких пор сигнал ЯМР может искажаться вследствие межпорового транспорта. Остаточное влагосодержание связано с нали-

чием капиллярной воды и, возможно, воды в замкнутых полостях.<sup>92</sup>

Эксперимент по релаксационной порометрии может быть выполнен и с пространственным разрешением. В этом случае получают карты, отражающие содержание жидкости и размеры пор для каждого элемента изображения. Подобные исследования выполнены, например, для гранул катализаторов.<sup>110</sup> Изучены также насыщенные водой керны из песчаника. Часть образцов была модифицирована путем присоединения силеновой цепи к поверхности порового пространства.<sup>90</sup> Измеренные для этих образцов значения пористости согласуются с данными, полученными методом ртутной порометрии. Показано, что модификация поверхности приводит к двукратному увеличению  $T_1$  и  $T_2$  воды в порах, что делает возможным исследование смачиваемости поверхности порового пространства. Для модифицированного образца  $T_1$  воды, находящейся на поверхности, равно  $T_1$  объемной воды, т.е. поверхность не оказывает влияния на спин-решеточную релаксацию.

Метод релаксационной порометрии можно применять и для исследования других материалов. Так, при удалении льда из замороженных пищевых продуктов и гелей путем сублимации при пониженном давлении остаются поры, размеры которых характеризуют размеры исходных кристаллов. Зная эти размеры, можно оптимизировать процесс сублимации, например с целью улучшения качества продуктов после оттаивания. Так, гель из кукурузного крахмала замораживали и подвергали сублимации при пониженном давлении, после чего насыщали ацетоном.<sup>205</sup> Исследованы образцы различного состава при разной скорости замораживания. В экспериментах определяли распределение по временам  $T_2$ , которые изменялись в диапазоне от 55 мс до 2.5 с. Измерениями в различных полях установлены значительные локальные градиенты поля. При замораживании цилиндрического образца образовывались кристаллы (поры), размер которых увеличивался в радиальном направлении от центра образца к поверхности. При этом размеры пор в образцах 10- и 15%-ных гелей различны. В предположении сферических пор получены значения  $\rho_2 = (1.2-4.2) \cdot 10^{-5} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ , одного порядка с параметром поверхностной релаксации для границы вода/стекло ( $3.5 \cdot 10^{-5} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ ). Экспериментальные данные сопоставлены с результатами сканирующей электронной микроскопии.

Одним из ярких примеров практического использования ЯМР-порометрии является ЯМР-каротаж. Каротаж буровых скважин используют для изучения свойств пород на глубине. Одним из наиболее важных его применений является исследование свойств месторождений нефти и газа, в частности, определение содержания нефти, газа и воды и изучение их взаимодействия с породой. Для ЯМР-каротажа в скважину опускают устройство, содержащее источник магнитного поля (магнит или катушку) и РЧ-катушку для создания РЧ-поля и приема сигнала ЯМР. В этом случае сигнал ЯМР поступает из области, находящейся вне устройства<sup>197, 215–218</sup> и расположенной в толще породы на глубине до нескольких сантиметров от стенки скважины. (Для сравнения напомним, что в ЯМР-спектрометре образец находится внутри датчика.) Существует несколько разных конструкций устройств для ЯМР-каротажа.<sup>197</sup> Во всех конструкциях используют относительно низкие магнитные поля, поэтому достаточную чувствительность можно получить только для измерений по ядрам  $^1\text{H}$ ; слабое неоднородное поле препятствует разделению вкладов в сигнал ЯМР углеводородов и воды на основе химических сдвигов.<sup>197</sup> В то же время амплитуда сигнала ЯМР характеризует содержание жидкости, а времена релаксации — размеры пор и тип жидкости в них. Это позволяет получать такие характеристики скважин, как индекс свободного флюида, пористость,

проницаемость породы.<sup>219</sup> Из-за низкой чувствительности предпочтение обычно отдают измерению  $T_2$ , которое может быть выполнено значительно быстрее, чем измерение  $T_1$ . Для свободной жидкости  $T_2$  обычно существенно больше, чем для связанной, поэтому при анализе результатов измерений распределения по  $T_2$  можно разделять вклады свободной и капиллярно связанной жидкости.<sup>197,219</sup> Большинство пород гидрофильтры, поэтому углеводород находится в центре поры и не контактирует с поверхностью. В этом случае времена релаксации маловязких углеводородов значительно больше времен релаксации воды, что позволяет разделять их вклады в сигнал ЯМР.<sup>197</sup> С помощью эмпирических соотношений между вязкостью углеводородов и их  $T_2$  можно определять свойства залежей и тип углеводородов.<sup>219</sup> Данные о распределении пор по размерам позволяют оценивать проницаемость и капиллярное давление в пористых материалах. Для насыщенных водой песчаников эмпирически найдено, что их проницаемость пропорциональна квадрату времени релаксации.<sup>197</sup> Это согласуется с выражениями (10) и (11), если проницаемость породы пропорциональна величине  $(S/V)^{-2}$ .

Даже при одинаковых временах релаксации воды и углеводородов их вклады в сигнал ЯМР могут быть разделены.<sup>219</sup> Бурение скважин ведут под давлением во избежание взрывоопасных выбросов, что приводит к проникновению жидкости из скважины в породу. Поэтому в пристеночной области, где проводят измерения ЯМР, содержится смесь природных и привнесенных жидкостей. Допирая жидкость, нагнетаемую в скважину, водорасторимыми парамагнитными добавками, можно значительно уменьшить времена релаксации воды в породе, не изменяя скорость релаксации углеводородов. На практике в скважину одновременно опускают набор каротажных устройств разного типа. Сопоставление результатов, полученных разными методами, позволяет наиболее полно охарактеризовать скважину.

### 3. Криопорометрия

Используя метод ЯМР, можно легко идентифицировать жидкость и твердое тело на основе значительно различающихся времен релаксации. Так, для воды замерзание приводит к сокращению времени  $T_2$  от 1.8 с до 6 мкс (см.<sup>220</sup>). Короткое время  $T_2$  означает быстрый спад поперечной намагниченности (сигнала ЯМР). Поэтому использование задержки порядка 20 мкс перед регистрацией спада свободной индукции или регистрация сигнала эха позволяет исключить вклад замерзшей жидкости в сигнал ЯМР. Кроме того,  $T_1$  для льда ( $\sim 900$  с при 263 К в поле 7.05 Тл)<sup>221</sup> многократно превышает  $T_1$  для жидкой воды (2.7 с). Поэтому при проведении эксперимента сигнал ЯМР льда дополнительно подавлен за счет насыщения. Это позволяет селективно регистрировать сигнал жидкой фазы (см. рис. 6).

Для жидкости, находящейся в порах, температура фазового перехода жидкость – твердое тело понижается. Такой эффект аналогичен капиллярному эффекту и отражает изменение свободной энергии вследствие кривизны поверхности жидкости. Понижение температуры фазового перехода жидкость – твердое тело может быть описано уравнением Гиббса – Томсона (Кельвина) в виде<sup>222,223</sup>

$$\Delta T = T_0 - T_c = \frac{2\sigma T_0}{R\Delta H\rho} = \frac{K}{R}, \quad (16a)$$

или в виде<sup>221</sup>

$$\Delta T = T_0 - T_c = \frac{K}{R - d}, \quad (16b)$$

где  $T_0$  — температура фазового перехода для жидкости, находящейся в объеме;  $T_c$  — температура фазового перехода

для жидкости в поре;  $\sigma$  — поверхностная энергия на границе раздела жидкость – твердое тело;  $R$  — радиус кристалла;  $\Delta H$  — молярная теплота плавления;  $\rho$  — плотность твердого тела;  $d$  — толщина поверхностного слоя, который замерзает при более низкой температуре по сравнению с остальной жидкостью в поре радиуса  $R$ . Параметры  $K$  и  $d$  зависят от исследуемой системы. Поверхностный слой ведет себя как составная часть поверхности,<sup>224</sup> поэтому радиус поры будет равен  $R - d$ . В некоторых случаях для  $d$  получены отрицательные значения, и такая интерпретация теряет смысл. Предложено<sup>225</sup> переписать выражение (16b) в ином виде

$$\Delta T = T_0 - T_c = K^* \frac{R}{R - d} \frac{1}{R}. \quad (16c)$$

Данное выражение приобретает новую физическую интерпретацию: молярная теплота плавления, входящая в выражение для  $K$ , зависит от размера поры.

Параметр  $K$  может быть определен из сопоставления данных, полученных методом ЯМР, с данными традиционных методов, например низкотемпературной адсорбции азота. Для воды найдены значения  $K_w = 495 \text{ K} \cdot \text{\AA}$ ,  $d_w = 3.5 \text{ \AA}$ ,<sup>224</sup> и  $K_w \approx 515 \text{ K} \cdot \text{\AA}$ ,  $d_w \approx 3 \text{ \AA}$ .<sup>225</sup> Для крупных пор вместо воды используют бензол ( $T_0 = 278.5 \text{ K}$ ) или циклогексан ( $T_0 = 279.5 \text{ K}$ ), которые более чувствительны к малым изменениям температуры. Для циклогексана  $K_c \approx 1800 \text{ K} \cdot \text{\AA}$  (см.<sup>222,226</sup>) и  $K_c \approx 870 \text{ K} \cdot \text{\AA}$ ,  $d_c \approx -1.4 \text{ \AA}$ ,<sup>225</sup> для бензола  $K_b \approx 1100 \text{ K} \cdot \text{\AA}$ ,  $d_b \approx 7 \text{ \AA}$ .<sup>225</sup> Для любой жидкости  $K$  слабо зависит от материала пористого тела.<sup>224</sup> Формулы (16b) и (16c) теряют смысл при  $R \leq d$ ; кроме того, заполнение микропор существенно зависит от свойств флюида и микропористого материала. Поэтому вопрос о применимости данного метода к микропористым объектам требует дальнейшего исследования. Тем не менее экспериментально можно определить долю объема, соответствующую микропорам.<sup>224</sup>

В экспериментах по ЯМР-порометрии при медленном охлаждении жидкости в порах или нагревании предварительно замороженного образца получают графики зависимостей интегральной амплитуды сигнала ЯМР от температуры ( $IT$ -кривые) или от обратной температуры  $I(1000/T) = I(X)$ . Для некоторых образцов циклы охлаждение – нагрев демонстрируют гистерезис в несколько градусов. Часто измерения проводят только при повышении температуры образца во избежание эффектов переохлаждения жидкости. При обработке результатов измерений необходимо учитывать температурные зависимости параметров, влияющих на сигнал ЯМР, таких как больцмановский фактор (закон Кюри), добротность РЧ-катушки и времена релаксации. Точность определения интегральной интенсивности сигнала ЯМР обычно составляет несколько процентов.

В экспериментах часто используют избыточные количества жидкости, чтобы не было сомнений в заполнении всех пор. Жидкость на внешней поверхности материала вымерзает при обычной температуре и различима на  $IT$ -кривых, что позволяет определить отношение  $S/V$  для исследуемого образца.

Кривая  $I(X)$  описывается выражением<sup>224</sup>

$$I(X) = \sum_{i=1}^N \frac{I_{0i}}{\sqrt{\pi}} \int_0^{(X-X_{ci})/\sqrt{2\Delta_i}} \exp(-u^2) du. \quad (17)$$

Производная

$$\frac{dI}{dX} = \sum_{i=1}^N \frac{I_{0i}}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(X-X_{ci})^2}{2\Delta_i}\right) \quad (18)$$

представляет собой сумму гауссовых кривых с температурами перехода  $T_{ci} = 1/X_{ci}$ , ширинами  $\Delta_i$  и весом  $I_{0i}$ . Пред-

полагается, что распределение времен корреляции движения молекул является логнормальным.

Дифференциальное распределение пор по размерам может быть представлено с учетом уравнения (16а) следующим образом:<sup>225</sup>

$$\frac{dI}{dR} = -\frac{K}{R^2} \frac{dI}{dT}. \quad (19)$$

Диапазон размеров пор, измеряемых методом ЯМР-криопорометрии, составляет от  $\sim 10$  до  $2000 \text{ \AA}$ .<sup>221–223, 225</sup>

Авторами работ<sup>224, 225</sup> выполнены измерения *IT*-кривых для воды в диоксиде кремния. Широкая компонента, соответствующая наибольшему значению  $X$  ( $T = 210 \text{ K}$ ), приписана фазовому переходу в поверхностном слое, разделяющем поверхность поры и лед в объеме.<sup>224</sup> Одновременное математическое моделирование данных для образцов с разными размерами пор позволяет избежать необходимости независимого определения параметров  $K$  и  $d$ . Отмечено,<sup>225</sup> что силанольные группы вносят вклад в сигнал ЯМР. Сигнал ЯМР бензола в диоксиде кремния и цеолите-Y (размер пор  $7.4 \text{ \AA}$ ) при  $227 \text{ K}$  состоит из нескольких широких перекрывающихся линий. В предположении быстрого обмена протонами между жидкостью на стенке и в объеме поры среднее значение химического сдвига зависит от толщины поверхностного слоя  $d$ . Оценки по положению сигналов ЯМР дают то же значение, что и анализ *IT*-кривых. Химический сдвиг сильно изменяется при изменении  $R$  в мезопорах (при  $R > 10 \text{ \AA}$ ), но практически перестает изменяться в микропорах ( $R < 10 \text{ \AA}$ ), что может быть использовано для определения объемной доли микропор в образце. Полученные результаты хорошо согласуются с данными метода низкотемпературной адсорбции азота.

Для модельных исследований удобно использовать мезопористый материал МСМ-41 с массивом гексагональных одномерных мезопор одинакового размера в диапазоне от 18 до  $100 \text{ \AA}$ . На *IT*-кривых для воды при охлаждении и нагревании в ряде случаев проявляется гистерезис; а результаты для нескольких циклов охлаждения – нагревания одинаковы, т.е. фазовый переход не приводит к механическим повреждениям порового пространства.<sup>224</sup> Для МСМ-41 с порами размером  $26 \text{ \AA}$  на *IT*-кривых отмечен<sup>193</sup> узкий фазовый переход при  $226 \text{ K}$ . Помимо этого наблюдается<sup>193, 227</sup> широкий (без гистерезиса) переход в области  $200$ – $207 \text{ K}$ , который соответствует<sup>227</sup> более 60% всей воды и не может быть приписан жидкости в микропорах ввиду их отсутствия. Высказано<sup>227</sup> предположение о наличии в поре слоя жидкости толщиной  $\sim 5 \text{ \AA}$ , который постепенно замерзает при более низкой температуре, чем объемная жидкость в поре. Это согласуется со значительным увеличением ширины сигнала ЯМР при понижении температуры за счет уменьшения подвижности молекул и возрастания эффектов, связанных с различием магнитных восприимчивостей.<sup>227</sup>

Однако возможно, что фазовый переход в низкотемпературной области является лишь кажущимся переходом. Отмечено,<sup>192</sup> что при наличии широкого распределения времен корреляции движения молекул понижение температуры может приводить к наблюдению в ЯМР при измерении  $T_2$  видимого фазового перехода, который связан с замедлением подвижности молекул и переходом от экспоненциальной релаксации к режиму жесткой решетки с гауссовым релаксационным спадом. Такой переход не сопровождается изменением фазового состояния, он проявляется только в ЯМР-эксперименте. Так, при исследовании воды, адсорбированной на силикагеле и пористом стекле с размером пор  $60$ – $240 \text{ \AA}$ , наряду с фазовыми переходами при  $273 \text{ K}$  для избыточной воды и при  $265 \text{ K}$  (с гистерезисом) для воды в порах наблюдается и кажущийся переход в диапазоне  $120$ – $255 \text{ K}$ , происходящий плавно без гистерезиса.<sup>220</sup> Он

соответствует слою воды толщиной в два–три монослоя, для которого характерно распределение времен корреляции, увеличивающихся при понижении температуры. При этом происходит замедление обмена протонами между молекулами с различными  $T_2$ . Исследование образцов с варьируемым заполнением пор показало, что с увеличением количества адсорбированной воды количество незамерзающей воды сначала растет, а затем выходит на предел, соответствующий двум–трем монослоям. Незамерзающая вода не приобретает структуру льда при понижении температуры и отличается от жидкой воды при высоких температурах.

Одновременный анализ температурных зависимостей  $\Delta T$  и  $1/T_1$  позволяет определить энталпию замерзания связанный воды и ширину распределения времен корреляции для молекул воды.<sup>193, 220</sup> Величины  $\Delta T$  и  $1/T_1$  обратно пропорциональны размеру пор, поэтому для воды в МСМ-41 с порами  $19$ – $38 \text{ \AA}$  наблюдается<sup>228</sup> линейная взаимосвязь между  $\Delta T$  и  $1/T_1$  при  $263 \text{ K}$ .

Результаты, полученные для воды в МСМ-41, хорошо согласуются с данными методов низкотемпературной адсорбции азота и электронной микроскопии высокого разрешения.<sup>224</sup> В то же время для микропористого материала (алюмофосфатные молекулярные сита VPI-5) выражение (18) не описывает экспериментальные данные.

Варьируя насыщение пор, можно изучать характер процесса заполнения пористых материалов жидкостью. Исследован пористый диоксид кремния (силикагель) с порами  $60 \text{ \AA}$ , частично (10–100%) насыщенный водой или циклогексаном.<sup>226</sup> Образцы первоначально охлаждали до  $173 \text{ K}$  (циклогексан) или  $223 \text{ K}$  (вода), а измерения проводили при повышении температуры. Установлено, что циклогексан заполняет поры целиком, начиная с наименьших, в то время как из воды образуются капли, размер которых намного меньше размера самых маленьких пор в образце, а размер капель растет с увеличением степени насыщения образца водой. Установлено, что поровое пространство не меняется в результате циклов замораживания – оттаивания жидкостей. Отмечено, что времена релаксации циклогексана таковы, что получаемые распределения пор по размерам содержат ложные пики.<sup>226</sup> Кроме того, в твердом циклогексане при  $186 \text{ K}$  наблюдается фазовый переход от моноклинной кристаллической структуры к пластическому кристаллу с гранецентрированной кубической структурой.<sup>229</sup> Измерение времен релаксации  $T_2$  и  $T_{1\rho}$  в диапазоне температур  $77$ – $295 \text{ K}$  для циклогексана в силикагеле с порами  $60$ ,  $200$  и  $500 \text{ \AA}$  показало наличие фазового перехода в твердом циклогексане для образцов с порами  $200$  и  $500 \text{ \AA}$ .

В работах<sup>222, 223</sup> продемонстрирована возможность получения *IT*-кривых с пространственным разрешением (1М, 2М и 3М) для воды и циклогексана в пористом диоксиде кремния с различным размером пор. В качестве эталона сравнения для калибровки сигнала ЯМР был использован изопентан, имеющий низкую температуру замерзания. С помощью полученных данных можно находить распределение пор по размерам в любой точке образца,<sup>223</sup> а также получать изображения лишь тех частей объекта, которые содержат поры в выбранном интервале размеров.<sup>222</sup> Для твердого циклогексана время  $T_2$  составило  $\leq 2 \text{ мс}$ .

Метод ЯМР-криопорометрии с пространственным разрешением применен для определения размера заполненных пор в частично высущенном бетоне из белого цемента и кварцевого наполнителя.<sup>230, 231</sup> При понижении температуры замерзание начинается из центра образца, где больше воды и заполнены более крупными поры.<sup>230</sup> При дальнейшем понижении температуры замерзание жидкости происходит равномерно по длине образца. В гелевых порах вода не замерзает даже при  $-53^\circ\text{C}$ . Наблюдаются также кажущийся фазовый переход в виде медленного (без гистерезиса) изменения

амплитуды сигнала ЯМР. Получены одномерные профили по сигналу воды одновременно для цилиндрических образцов бетона и строительного раствора и прослежено их изменение при понижении температуры до 223 К. Такой эксперимент позволяет определить размер заполненных пор по длине цилиндрического образца.<sup>232</sup> Для полностью насыщенного водой образца наблюдали фазовый переход при ~273 К, соответствующий широкому диапазону мезопор. Для образцов бетона и раствора, не полностью насыщенных водой, распределения заполненных пор по размерам одинаковы; большая часть воды содержится в порах размером менее 6 нм. Для всех образцов наблюдается резкое падение сигнала ЯМР при температуре ~223 К. Это связано с процессами десорбции воды и последующего образования льда в других областях образца. При 218 К примерно 50–55% воды находится в виде льда. Построены карты времен релаксации ( $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_2^*$ ), по которым видно, что при понижении температуры  $T_2$  и  $T_2^*$  уменьшаются, а  $T_1$  увеличивается.

\* \* \*

Специфика формирования контраста изображения позволяет использовать метод ЯМР-томографии для получения разнообразной информации об объектах исследования. В настоящем обзоре авторы попытались отразить принципиальные особенности данного метода и проиллюстрировать возможности их использования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 02-03-32770 и 00-15-97450) и Сибирского отделения Российской академии наук (интеграционный грант № 46).

## V. Приложение

В табл. П.1 приведена некоторая дополнительная информация об исследованиях структуры и свойств материалов, содержащих жидкость.

**Таблица П.1.** Примеры использования метода МРТ (сигналы ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ).

Поле, Тл	Объект, процесс	Метод	Размерность	Параметры, характеризующие пространственное разрешение <sup>a</sup>	Время регистрации	Ссылки
1.4	Вода + 0.1% CuSO <sub>4</sub> в трубке с резким сужением (расширением)	Спиновое эхо + ВИПП	2М	64 × 64, слой 0.33 мм	—	19
0.73	Изделия из пластика или резины	Градиентное эхо с осциллирующими градиентами	3М	64 × 64 × 64, (0.5 мм) <sup>3</sup>	3 ч 38 мин	26
4.7	Вулканизированная резина, импрегнированная алюминием и кристаллами сульфата натрия, фенольформальдегидная смола с наполнителем, трехдневная табачная гусеница ( <i>Manduoa sexta</i> )	Спиновое эхо или ВИПП	2М	180 ССИ, (35 мкм) <sup>2</sup> (ВИПП), 128 × 128, слой 1 мм или без селекции слоя	2–17 ч	27
0.7	Композитный слоистый модельный образец, пленка из алкидной смолы с кобальтовым катализатором	Спиновое эхо	1М	256, 512; 13, 6.5 мкм	17 мин	83
0.4	Различные твердые материалы	То же	—	БПР	—	84
2.0	Вода в Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , вода + NaCl в песчанике или известняке	»	2М, 3М	128 × 128, (200 мкм) <sup>2</sup> , слой 5 мм (2М); 128 × 128 × 256, (300 мкм) <sup>3</sup> (3М)	—	86
0.1	Вода в кернах из песчаника	»	1М, 3М	1 мм (1М); 2.4 × 2.4 × 7 мм (3М)	3 мин (1М); 1 ч (3М)	90
2.0	Масло + вода, солевой раствор в кернах из доломита	—	2М	—	—	92
4.7	H <sub>2</sub> O/D <sub>2</sub> O или H <sub>2</sub> O/углеводород в известняке	Спиновое эхо	2М	128 × 128, (0.94 мм) <sup>2</sup> , слой 5 мм	35 мин	94
1.9	Вода или <i>n</i> -додекан в песчанике	То же	2М	256 × 256	—	95
2.0	Водный раствор KCl и додекан в песчанике	»	2М	128 × 128, (0.44 мм) <sup>2</sup> , слой 5 мм	43 мин	96
2.0	Течение воды, подсолнечного масла, водной эмульсии масла в трубке	Градиентное эхо	2М, 3М	64 × 64, (850 мкм) <sup>2</sup> , (780 мкм) <sup>2</sup> , слой 2 мм или 2.5 мм (2М); 64 × 64 × 64, (710 мкм) <sup>3</sup> (3М)	20–60 с (2М); 23 мин (3М)	97
0.5	Декан в пероксидном вулканизате природного каучука	Градиентное эхо с осциллирующими градиентами поля	2М	250 (400) мкм для декана, 600 мкм для каучука, слой 5 мм	20 мин	98, 99
1.89	Вода или моторное масло/H <sub>2</sub> O/D <sub>2</sub> O в песчанике	Спиновое эхо с инверсией–восстановлением	3М	256 × 256 × 256, 20 × 19 × 930 мкм	—	100

Таблица П.1 (продолжение).

Поле, Тл	Объект, процесс	Метод	Размер- ность	Параметры, характери- зующие пространствен- ное разрешение <sup>a</sup>	Время регистрации	Ссыл- ки
2.0	Вода + соль и нефть в керне из рыхлого известняка	—	2M	(800 мкм) <sup>2</sup> , слой 3 или 5 мм	—	101
2.0	Ацетон + бензол в цилиндре из вулканизированного каучука	Спиновое эхо с селекцией по химическому сдвигу	2M	Слой 4 мм	2 мин	102
2.0	Изооктан в цилиндре из вулканизо- ванного каучука, насыщенного циклогексаном	Градиентное эхо для двух- квантовой когерентности	2M	Слой 8 мм	8 мин	102
Солневой раствор в песчанике	—	2M	—	—	—	103
4.7	Водный раствор LiCl или трифтортолуол в песчанике <sup>b</sup>	—	3M	64 × 64 × 16, 1 × 1 × 5 мм ( <sup>7</sup> Li); 128 × 128 × 16, 0.4 × 0.4 × 3 мм ( <sup>1</sup> H, <sup>19</sup> F)	546 мин ( <sup>7</sup> Li); 273 мин ( <sup>19</sup> F); 17 мин (вода); 273 мин ( <sup>1</sup> H трифтортолуол)	104
1.5, 4.7	Вода в дисках из пористого стекла	Спиновое или градиент- ное эхо	2M, 3M	256 × 128, 128 × 128, (0.1–1 мм) <sup>2</sup> , слой 80 мкм–3 мм (2M)	4 мин–9 ч	105
9.4	Метан в засыпке из диоксида циркония	ССИ или спиновое эхо	—	БПР	—	107
2.0	Брикеты из порошка оксида алюми- ния с полимерным связующим	Спиновое эхо	2M	128 × 128, (552 мкм) <sup>2</sup> , 64 × 64, (652 мкм) <sup>2</sup> , 128 × 128, (326 мкм) <sup>2</sup>	3.5–28 мин	108
0.47	Водный раствор MnCl <sub>2</sub> (1.5–25 мМ), вода в плодах и стеблях растений	Спиновое эхо	2M	128 × 128, (0.23 мм) <sup>2</sup> , 256 × 256, (0.1 мм) <sup>2</sup> , слой 2 или 5 мм	—	109
4.7	Вода в оксиде алюминия или диоксиде кремния	То же	2M	128 × 128, (40 мкм) <sup>2</sup> , слой 0.3–1 мм	—	110
7.05, 9.4	Вода + этанол в гранулах из оксида алюминия	»	2M, 3M	256 × 256, (39 мкм) <sup>2</sup> , слой 200 мкм (2M); 128 × 128 × 128 (3M)	30 мин (2M)	111
2.0	Вода в оксиде алюминия, солевой раствор в кернах из песчаника	»	2M	128 × 128, (0.5 мм) <sup>2</sup> , слой 5 мм	2.5 ч	112
4.7	Вода в оксиде алюминия или диоксиде кремния	Стимулированное эхо	—	БПР	—	113
		Спиновое или градиентное эхо	2M	128 × 128, 64 × 64, (30–100 мкм) <sup>2</sup> , слой 0.2–1 мм	< 30 мин	114
4.7	Вода или H <sub>2</sub> O/D <sub>2</sub> O в оксиде алюминия или диоксиде кремния	То же	2M	128 × 128, 64 × 64, (30–190 мкм) <sup>2</sup> , слой 0.2–1 мм	1.7 или 3.4 мин	115
4.7	H <sub>2</sub> O/D <sub>2</sub> O в оксиде алюминия	Спиновое эхо	1M, 2M	128 × 128, (100 мкм) <sup>2</sup> , слой 1 мм (2M)	40 с (1M), 3.4 мин (2M)	116
4.7	Вода или H <sub>2</sub> O/D <sub>2</sub> O в оксиде алюминия или диоксиде кремния	То же	2M	128 × 128, (40 мкм) <sup>2</sup> , слой 0.3–1 мм	—	117
4.7	Вода или H <sub>2</sub> O/D <sub>2</sub> O в оксиде алюминия или силикагеле	»	2M	128 × 128, (40 мкм) <sup>2</sup>	—	120
7.05	Циклогексан или анилин + циклогексан в стеклянном фильтре	»	1M	2048; 26 мкм	—	121
4.7	Вода в засыпке из стеклянных шариков	Спиновое эхо (EPI или PEPI)	2M, 3M	128 × 128, (94 мкм) <sup>2</sup> , слой 0.5 мм (2M); 128 × 128 × 128, (117 мкм) <sup>3</sup> (3M)	51 мин или 24 с (2M); 9 ч или 15 мин (3M)	122

Таблица П.1 (продолжение).

Поле, Тл	Объект, процесс	Метод	Размер- ность	Параметры, характери- зующие пространствен- ное разрешение <sup>a</sup>	Время регистрации	Сыл- ки
—	Вода в засыпке из латексных микросфер	Спиновое эхо	2M	128 × 128, (31.5 мкм) <sup>2</sup> , слой 200 мкм, 64 × 64, (63.5 мкм) <sup>2</sup> , слой 1 мм	—	125
—	Вода в пористом полистироле, природной губке, пемзе или агломерате из стеклянных шариков	Спиновое или градиентное эхо	3M	—	—	128
4.7	Вода в оксида алюминия с коксом	Градиентное эхо	2M	128 × 128, (40 мкм) <sup>2</sup> , слой 0.5 мм	4 ч	129
7.05, 9.4	Бензол (+ Xe) в порошке цеолита, 2,3-диметилпентан, Xe в цеолите с коксом <sup>c</sup>	Спиновое эхо	1M, 2M	—	—	130
0.84	Водный раствор NaCl в кернах из песчаника	Спиновое эхо + ВИПП	2M	256 × 256, слой 1.5 см	5 мин	135
0.5	Вода или 3%-ный водный раствор NaCl в доломите, песчанике и керне из нефтяной скважины	Спиновое эхо (PEPI)	2M, 3M	64 × 64 × 128, (1.5 мм) <sup>3</sup>	1.5 мин	136
7.05	Вулканизированный <i>cis</i> -1,4-полибутадиен + циклогексан-d <sub>12</sub>	Спиновое эхо	2M	256 × 256, (37 мкм) <sup>2</sup> , (58 мкм) <sup>2</sup> , слой 1 мм	—	139
7.05	Вулканизированный полибутадиено-ый каучук + дейтероциклогексан или циклогексан-d <sub>12</sub>	То же	2M	256 × 256, (39 мкм) <sup>2</sup> , (32 мкм) <sup>2</sup>	—	140
2.0	Вода в полимерном композите, армированном углеродным волокном	»	3M	256 × 256 × 16, 0.25 × 0.25 × 7 мм	2.5 ч	141
7.05	Циклогексан в сетчатом <i>cis</i> -1,4-полиизопрене + триарилцианурат + диакрилат цинка	»	2M	256 × 256, (78 мкм) <sup>2</sup> , слой 1 мм	—	142
7.05	Вода + поли-N-изопропилакриламидный гель	»	1M, 2M	Слой 1 мм	—	143
6.34	Вода или вода + MnSO <sub>4</sub> в геле сетчатой полиметакриловой кислоты	Спиновое эхо	2M	Слой 2 мм	144, 145 146	
2.35	Альгинат натрия + NaCl + вода, диализ в контакте с водным раствором CaCl <sub>2</sub>	То же	2M	256 × 128 (135 мкм) <sup>2</sup> , слой 3 мм	147	
0.47	Агаровый гель	»	—	БПР	—	148
2.35	Агаровый гель, допированный Mn(II), строительный раствор, бетон, полиэтилен	SPRITE	2M	64 × 64, (1.25 – 1.5 мм) <sup>2</sup>	—	149
1.0	Водная суспензия Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CuSO <sub>4</sub> в гипсовой форме Органические компоненты в Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> в Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Спиновое эхо	2M	128 × 128, (200 мкм) <sup>2</sup> , слой 8 мм	64 с	150
2.0	Алюмосиликатная смесь + триэтаноламин или тетраэтиламмонийбромид в смесителе	»	2M	128 × 128, (470 мкм) <sup>2</sup> , слой 2 мм или 4 мм	—	152
7.05	Водоэмulsionное взрывчатое вещество	»	2M	128 × 128 (63 мкм) <sup>2</sup> , слой 3 мм	—	153
5.3	Эмульсия подсолнечного масла в D <sub>2</sub> O	STRAFI	1M	—	1, 7 мин	154
0.35	Вода в пищевых продуктах	SPRITE, спиновое эхо	1M, 2M; 2M	64 × 64 (2M)	4 мин, 15 мин	155
2.35, 4.7	Яблоко	Спиновое эхо	2M	128 × 128, слой 2 мм	—	156

Таблица П.1 (продолжение).

Поле, Тл	Объект, процесс	Метод	Размер- ность	Параметры, характери- зующие пространствен- ное разрешение <sup>a</sup>	Время регистрации	Сыл- ки
—	Яблоко, персик	Спиновое эхо	2М	128 × 128 (0.78 мм) <sup>2</sup> , 64 × 64 (1.56 мм) <sup>2</sup> , слой 5 мм	0.9 с	157
0.5	Арбуз	То же	1М, 2М	256, слой 20 мм (1М)	—	158
7.05	Помидор	»	2М	128 × 128 (0.2 мм) <sup>2</sup> , слой 1 мм	—	159
4.7 2.4	Сигарета	Спиновое эхо, SPI, SPRITE	1М, 2М, 3М	32 × 32, (300 мкм) <sup>2</sup>	—	160
0.5	Бревна белого дуба или черемухи	Спиновое эхо	2М	(1.2 мм) <sup>2</sup> , (1.95 мм) <sup>2</sup>	7.5 мин	161
9.45	Уголь или уголь + пиридин-d <sub>5</sub>	SPI, спиновое эхо	2М, 3М	128 × 128, (50 мкм) <sup>2</sup> (2М); 128 × 128 × 128, (50 мкм) <sup>3</sup> (3М)	8 мин (2М); 16 ч (3М)	164
9.4	Вода внутри газогидрата CD <sub>4</sub> + лед	Спиновое эхо	2М	128 × 128 (80 мкм) <sup>2</sup> , слой 0.5 мм	—	165
4.3	Xe (80% <sup>129</sup> Xe) (1 – 3 атм) во вложен- ных трубках или в пучке капилляров <sup>d</sup>	Градиентное эхо (FLASH)	2М	128 × 64, 0.1 мм	—	168
4.3	Xe (80% <sup>129</sup> Xe) (1 – 3 атм) в аэрогеле <sup>d</sup>	То же	1М	0.1 мм	—	168
9.4	Xe (70% <sup>129</sup> Xe) в легких мыши <i>in vitro</i> в ампуле <sup>d</sup>	»	2М	128 × 128, (0.37 мм) <sup>2</sup>	600 мс	169
2.0	Взбитый белок куриного яйца с водой	Спиновое эхо	1М	—	—	172
1.89	Пена из воды + ПАВ + полимер + спирт	То же	1М	—	—	173
2.0	Солевой раствор в кернах из песча- ника или известняка	Стимулированное эхо	—	БПР	7 ч	174
1.9	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> или C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> в керамике (оксид циркония, стабилизованный иттрием) <sup>e</sup>	Спиновое эхо	3М	—	2 ч	175
2.0	Вода в зазоре между стеклянными пластинами	То же	—	БПР	—	176
178	Различные жидкости в горных породах или оксида алюминия	Стимулированное эхо	—	»	—	
7.05	Ацетонитрил, бензол, дихлорметан и CCl <sub>4</sub> в углеродистом адсорбенте	ССИ	—	»	—	180
0.7	Вода в пористом стекле	»	—	»	—	191
7.05	Вода в MCM-41	»	—	»	—	193
0.23	Вода в слое карбоната каль- ция + Mn, Fe или Co	—	—	БПР	—	195
0.05	Вода в слое силиката каль- ция + Mn или Fe	Спиновое эхо	—	»	7 мин, 2 ч	196
2.0	Вода в керне из песчаника	—	1М	»	—	200
0.47	Вода или циклогексан в оксиде кремния	Спиновое эхо	—	БПР	—	202
2.0	Бентонит + вода + NaOH + лигно- сульфонатный дисперсант (+ барит) в кернах из песчаника или известняка	То же	1М	128	—	203
7.05, 0.55	Ацетон в геле из кукурузного крахмала	»	—	БПР	—	205
0.7	Вода в кернах из песчаника	ССИ, градиентное или спиновое эхо	1М	БПР, 0.2 мм	—	206

Таблица П.1 (окончание).

Поле, Тл	Объект, процесс	Метод	Размер- ность	Параметры, характери- зующие пространствен- ное разрешение <sup>a</sup>	Время регистрации	Сыл- ки
2.0	Вода в засыпке из стеклянных шариков или в кернах из известняка, мела или песчаника	Инверсия – восстановление, стимулированное эхо	–	БПР	–	207
1.0	3%-ный водный раствор NaCl в кернах из песчаника или известняка	ССИ	–	»	45 – 60 мин	209
0.66, 2.35	Водный раствор соли, додекан или циклооктан в песчанике и карбонатных породах	ССИ, спиновое эхо	–	»	–	210
0.78	Вода в толченом пористом стекле	То же	–	»	–	214
2.1	Вода в силикагеле, пористом стекле, активированном угле	ССИ	–	»	–	220
7.05	Вода в диокside кремния (аморфный силикат)	То же	–	»	–	221
0.5, 2.5	Вода или циклогексан в пористом диокside кремния	Спиновое эхо	1М, 2М, 3М	64 × 64 (2М), 64 × 64 × 32 (3М)	4.3 мин (2М), 1 ч (3М)	222
0.5, 2.5	То же	То же	1М, 2М, 3М	64 × 64, слой 20 мм (2М); 64 × 64 × 32 (3М)	4.3 мин (2М); 60 мин (3М)	223
7.05	Вода в МСМ-41, алюмофосфатных молекулярных ситах VPI-5 и аморфном силикате	ССИ	–	БПР	–	224
7.05	Вода, бензол, циклогексан в пористом диокside кремния	Спиновое эхо или ССИ	–	»	–	225
	Вода, циклогексан в пористом диокside кремния	Спиновое эхо	–	»	–	226
7.05	Вода в МСМ-41, диокside кремния, цеолите-Y и промышленном катализаторе	ССИ	–	»	–	227
7.05	Вода в МСМ-41	»	–	»	–	228
0.5	Циклогексан в пористом диокside кремния	ССИ или спиновое эхо	–	»	–	229
2.35	Вода в бетоне (белый цемент + кварцевый наполнитель)	SPRITE	1М	64; 1.6 мм	–	230
2.4	Вода в строительном растворе или бетоне	»	1М	64; 2.2 мм	–	231, 232

**Примечание.** Приняты следующие обозначения: ВИПП — восстановленное изображение по проекциям; БПР — без пространственного разрешения; ССИ — спад свободной индукции; ЕПИ (echo-planar imaging) — эхо-планарная томография; ЕППИ (echo-planar imaging with pi-pluses) — эхо-планарная томография с 180-градусными импульсами; СТРАФИ (stray field imaging) — томография в поле рассеяния (сверхпроводящего магнита); FLASH (fast low-angle shot) — быстрое повторение (последовательности) с малым углом поворота.

<sup>a</sup> Приведены: количество элементов в изображении, пространственное разрешение, толщина исследуемого слоя. <sup>b</sup> Сигналы ЯМР на ядрах <sup>7</sup>Li, <sup>19</sup>F, <sup>1</sup>H. <sup>c</sup> Сигналы ЯМР на ядрах <sup>1</sup>H и <sup>129</sup>Xe. <sup>d</sup> Сигналы ЯМР на ядрах <sup>129</sup>Xe. <sup>e</sup> Сигналы ЯМР на ядрах <sup>19</sup>F.

## Литература

1. W.Kuhn. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **29**, 1 (1990)
2. S.L.Talagala, I.J.Lowe. *Concepts Magn. Reson.*, **3**, 145 (1991)
3. Дж.П.Хорнак. *Основы МРТ*. 1996 – 1999; <http://www.cis.rit.edu/~htbooks/mri/inside-r.thm>
4. A.C.Kak, M.Slaney. *Principles of Computerized Tomographic Imaging*. IEEE Press, 1988; <http://www.slaney.org/pct/pct-toc.html>
5. Е.Завойский. *Журн. физики*, **9**, 245 (1945)
6. F.Bloch, W.W.Hansen, M.Packard. *Phys. Rev.*, **69**, 127 (1946)
7. E.M.Purcell, H.C.Torrey, R.V.Pound. *Phys. Rev.*, **69**, 37 (1946)
8. E.L.Hahn. *Phys. Rev.*, **80**, 580 (1950)
9. R.R.Ernst, W.A.Anderson. *Rev. Sci. Instrum.*, **37**, 93 (1966)
10. Т.Фаррар, Э.Беккер. *Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР*. Мир, Москва, 1973
11. Э.Дероум. *Современные методы ЯМР для химических исследований*. Мир, Москва, 1992
12. J.P.Hornak. *The Basics of NMR*. 1996 – 2002; <http://www.cis.rit.edu/~htbooks/mri/inside.htm>
13. Р.Эрнст, Дж.Боденхаузен, А.Вокаун. *ЯМР в одном и двух измерениях*. Мир, Москва, 1990
14. Э.Бакс. *Двумерный ядерный магнитный резонанс в жидкости*. Наука, Новосибирск, 1989
15. H.Kessler, M.Gehrke, C.Griesinger. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **27**, 490 (1988)
16. R.R.Ernst. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **31**, 805 (1992)
17. A.Kumar, D.Welti, R.R.Ernst. *J. Magn. Reson.*, **18**, 69 (1975)
18. P.C.Lauterbur. *Nature (London)*, **242**, 190 (1973)
19. Y.Xia, P.T.Callaghan, K.R.Jeffrey. *AICHE J.*, **38**, 1408 (1992)
20. T.Hou, J.Smith, E.MacNamara, M.MacNaughtan, D.Raftery. *Anal. Chem.*, **73**, 2541 (2001)

21. *Chem. Eng. Sci. (Special issue on process tomography)*, **52**, 13 (1997)
22. J.-M.Nuzillard, R.Freeman. *J. Magn. Reson. A*, **107**, 113 (1994)
23. E.Kupce, R.Freeman. *J. Magn. Reson. A*, **112**, 134 (1995)
24. S.McDonald, W.S.Warren. *Concepts Magn. Reson.*, **3**, 55 (1991)
25. P.T.Callaghan. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*. Clarendon Press, Oxford, 1991
26. M.J.D.Mallett, S.L.Codd, M.R.Halse, T.A.P.Green, J.H.Strange. *J. Magn. Reson. A*, **119**, 105 (1996)
27. J.M.Listerud, S.W.Sinton, G.P.Drobny. *Anal. Chem.*, **61**, 23A (1989)
28. G.T.Herman. *Image Reconstruction from Projections. Implementation and Applications*. Springer-Verlag, Berlin, 1979
29. J.C.Sharp, R.W.Bowtell, P.Mansfield. *Magn. Reson. Med.*, **29**, 407 (1993)
30. S.Chi, X.-W.Tang, D.G.Cory. *Int. J. Imaging Syst. Technol.*, **8**, 263 (1997)
31. S.Gravina, D.G.Cory. *J. Magn. Reson. B*, **104**, 53 (1994)
32. B.J.Balcom, R.P.MacGregor, S.D.Beyea, D.P.Green, R.L.Armstrong, T.W.Bremner. *J. Magn. Reson. A*, **123**, 131 (1996)
33. I.V.Mastikhin, B.J.Balcom, P.J.Prado, C.B.Kennedy. *J. Magn. Reson.*, **136**, 159 (1999)
34. C.B.Kennedy, B.J.Balcom, I.V.Mastikhin. *Can. J. Chem.*, **76**, 1753 (1998)
35. B.J.Balcom. In *Spatially Resolved Magnetic Resonance. Methods, Materials, Medicine, Biology, Rheology, Geology, Ecology, Hardware*. (Eds B.Blümich, P.Blümler, R.Botto, E.Fukushima, eds.). Wiley-VCH, Weinheim, 1998
36. J.Hennig, A.Nauerth, H.Friedburg. *Magn. Reson. Med.*, **3**, 823 (1986)
37. J.Hennig. *J. Magn. Reson.*, **78**, 397 (1988)
38. A.Haase, J.Frahm, D.Matthaei, W.Haenische, K.-D.Merbolt. *J. Magn. Reson.*, **67**, 258 (1986)
39. A.Haase. *Magn. Reson. Med.*, **13**, 77 (1990)
40. M.T.Vlaardingerbroek, J.A.den Boer. *Magnetic Resonance Imaging*. Springer-Verlag, Berlin, 1996
41. P.Mansfield, A.M.Blamire, R.Coxon, P.Gibbs, D.N.Guilfoyle, P.Harvey, M.Symms. *Philos. Trans. R. Soc. London A*, **333**, 495 (1990)
42. R.Mulkern. *Concepts Magn. Reson.*, **4**, 307 (1992)
43. D.Yang, T.Kodama, S.Tamura, K.Watanabe. *Magn. Reson. Imaging*, **17**, 171 (1999)
44. T.Scaeffer, V.Rasche, P.Bornert, G.Mens. *Magn. Reson. Imaging*, **19**, 677 (2001)
45. N.G.Papadakis, A.A.Wilkinson, T.A.Carpenter, L.D.Hall. *Magn. Reson. Imaging*, **15**, 567 (1997)
46. A.A.Савелов, Р.З.Сагдеев. *Мед. физика*, (11), 108 (2001)
47. F.O.Zelaya, W.U.Roffmann, S.Crozier, S.Teed, D.Gross, D.M.Doddrell. *Magn. Reson. Imaging*, **15**, 497 (1997)
48. A.A.Maudsley, H.E.Simon, S.K.Hilal. *J. Phys. E*, **17**, 216 (1984)
49. D.Tomas, H.Panepucci, E.L.Vidoto, E.R.Azevedo. *J. Magn. Reson.*, **131**, 310 (1998)
50. D.Tomas, H.Panepucci. *Magn. Reson. Imaging*, **17**, 157 (1999)
51. G.N.Chmurny, D.I.Hoult. *Concepts Magn. Reson.*, **2**, 131 (1990)
52. B.J.Balcom, M.Bogdan, R.L.Armstrong. *J. Magn. Reson. A*, **118**, 122 (1996)
53. R.E.Wysong, I.J.Lowe. *Magn. Reson. Med.*, **29**, 119 (1993)
54. M.Terpstra, P.M.Andersen, R.Gruetter. *J. Magn. Reson.*, **131**, 139 (1998)
55. I.Sersa, O.Jarh, F.Demsar. *J. Magn. Reson. A*, **111**, 93 (1994)
56. G.C.Scott, M.L.G.Joy, R.L.Armstrong, R.M.Henkelman. *J. Magn. Reson.*, **97**, 235 (1992)
57. G.C.Scott, M.L.G.Joy, R.L.Armstrong, R.M.Henkelman. *Magn. Reson. Med.*, **28**, 186 (1992)
58. P.Maffei, P.Mutzenhardt, A.Retournard, B.Diter, R.Raulet, J.Brondeau, D.Canet. *J. Magn. Reson. A*, **107**, 40 (1994)
59. K.K.Woelk, J.W.Rathke, R.J.Klinger. *J. Magn. Reson. A*, **109**, 137 (1994)
60. R.Raulet, J.-M.Escanye, F.Humbert, D.Canet. *J. Magn. Reson. A*, **119**, 111 (1996)
61. D.V.Trushkin, O.A.Shushakov, A.V.Legchenko. *Appl. Magn. Reson.*, **5**, 399 (1993)
62. R.Kimmich, B.Simon, H.Kostler. *J. Magn. Reson. A*, **112**, 7 (1995)
63. K.Woelk, R.E.Gerald II, R.J.Klinger, J.W.Rathke. *J. Magn. Reson. A*, **121**, 74 (1996)
64. B.Blumich. *Concepts Magn. Reson.*, **10**, 19 (1998)
65. B.Blumich, P.Blumler, L.Gasper, A.Guthausen, V.Gobbels, S.Laukemper-Ostendorf, K.Unseld, G.Zimmer. *Macromol. Symp.*, **141**, 83 (1999)
66. P.Blumler, B.Blumich. *NMR Basic Princip. Prog.*, **30**, 209 (1994)
67. P.Blumler, B.Blumich. *Rubber Chem. Technol.*, **70**, 468 (1997)
68. P.Jezzard, J.J.Attard, T.A.Carpenter, L.D.Hall. *Prog. NMR Spectr.*, **23**, 1 (1991)
69. J.B.Miller. *Prog. NMR Spectr.*, **33**, 273 (1998)
70. S.-C.Lee, K.Kim, J.Kim, S.Lee, J.H.Yi, S.W.Kim, K.-S.Ha, C.Cheong. *J. Magn. Reson.*, **150**, 207 (2001)
71. R.Verhagen, A.Wittlin, C.W.Hilbers, H.van Kempen, A.P.M.Kentgens. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1588 (2002)
72. K.Wago, D.Botkin, C.S.Yannoni, D.Rugar. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2757 (1998)
73. D.Rugar, C.S.Yannoni, J.A.Sidles. *Nature (London)*, **360**, 563 (1992)
74. D.Rugar, O.Zuger, C.S.Hoen, S.Yannoni, H.-M.Vieth, R.Kendrick. *Science*, **264**, 1560 (1994)
75. S.Singh, R.Deslauriers. *Concepts Magn. Reson.*, **7**, 1 (1993)
76. I.Sersa, S.Macura. *J. Magn. Reson.*, **143**, 208 (2000)
77. I.Sersa, S.Macura. *J. Magn. Reson. B*, **111**, 186 (1996)
78. I.Sersa, S.Macura. *J. Magn. Reson.*, **135**, 466 (1998)
79. I.Sersa, S.Macura. *Int. J. Imag. Syst. Technol.*, **10**, 225 (1999)
80. S.W.Gould, A.Darzi. *Br. J. Radiol.*, **70**, S89 (1997)
81. S.Gould, A.Darzi. *Br. J. Surgery*, **84**, 595 (1997)
82. G.M.Lamb, M.G.de Jode, S.W.Gould, E.Spouse, K.Birnie, A.Darzi, W.M.W.Gedroyc. *Br. J. Radiol.*, **73**, 152 (2000)
83. P.M.Glover, P.S.Aptaker, J.R.Bowler, E.Ciampi, P.J.McDonald. *J. Magn. Reson.*, **139**, 90 (1999)
84. G.Eidmann, R.Savelsberg, P.Blumler, B.Blumich. *J. Magn. Reson. A*, **122**, 104 (1996)
85. *Functional MRI*. (Eds C.T.W.Moonen, P.A.Bandettini). Springer-Verlag, Heidelberg, 1999
86. P.A.Osment, K.J.Packer, M.J.Taylor, J.J.Attard, T.A.Carpenter, L.D.Hall, N.J.Herrod, S.J.Doran. *Philos. Trans. R. Soc. London A*, **333**, 441 (1990)
87. S.Chen, X.Yao, J.Qiao, A.T.Watson. *Magn. Reson. Imaging*, **13**, 599 (1995)
88. B.Issa, P.Mansfield. *Magn. Reson. Imaging*, **12**, 213 (1994)
89. J.H.Howard. *Magn. Reson. Imaging*, **12**, 197 (1994)
90. G.Guillot, C.Chardaile-Riviere, S.Bobroff, A.Le Roux, J.C.Roussel, L.Cuiec. *Magn. Reson. Imaging*, **12**, 365 (1994)
91. L.D.Hall, S.Sukumar, S.L.Tagalala. *J. Magn. Reson.*, **56**, 275 (1984)
92. G.C.Borgia, A.Brancolini, A.Camanzi, G.Maddinelli. *Magn. Reson. Imaging*, **12**, 221 (1994)
93. L.D.Hall, S.Sukumar. *J. Magn. Reson.*, **56**, 314 (1984)
94. J.M.Dereppe, C.Moreaux, K.Schenker. *J. Magn. Reson.*, **91**, 596 (1991)
95. L.D.Hall, V.Rajanayagam, C.Hall. *J. Magn. Reson.*, **68**, 185 (1986)
96. M.A.Horsfield, C.Hall, L.D.Hall. *J. Magn. Reson.*, **87**, 319 (1990)
97. B.Newling, S.J.Gibbs, L.D.Hall, D.E.Haycock, W.J.Firth, S.Ablett. *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 2059 (1997)
98. M.R.Halse, H.J.Rahman, J.H.Strange. *Physica B*, **203**, 169 (1994)
99. M.R.Halse. *Magn. Reson. Imaging*, **14**, 745 (1996)
100. L.D.Hall, V.Rajanayagam. *J. Magn. Reson.*, **74**, 139 (1987)
101. S.Davies, A.Hardwick, D.Roberts, K.Spowage, K.J.Packer. *Magn. Reson. Imaging*, **12**, 349 (1994)
102. A.G.Webb, L.D.Hall. *Polym. Commun.*, **31**, 425 (1990)
103. H.J.Vinegar. *J. Petrol. Technol.*, **38**, 257 (1986)
104. S.N.Sarkar, J.J.Dechter, R.A.Komoroski. *J. Magn. Reson. A*, **102**, 314 (1993)
105. S.N.Sarkar, E.W.Wooten, R.A.Komoroski. *Appl. Spectrosc.*, **45**, 619 (1991)
106. H.Van As, D.van Dusschoten. *Geoderma*, **80**, 389 (1997)
107. M.E.Smith, S.N.Stuart. *J. Phys. D*, **28**, 229 (1995)
108. L.Garrido, J.L.Ackerman, W.A.Ellingson. *J. Magn. Reson.*, **88**, 340 (1990)

109. H.T.Edzes, D.van Dusschoten, H.Van As. *Magn. Reson. Imaging*, **16**, 185 (1998)
110. S.Rigby. *J. Colloid Interface Sci.*, **224**, 382 (2000)
111. A.Timonen, L.Alvila, P.Hirva, T.T.Pakkanen, D.Gross, V.Lehmann. *Appl. Catal. A*, **129**, 117 (1995)
112. J.J.Attard, T.A.Carpenter, L.D.Hall, S.Davies, M.J.Taylor, K.J.Packer. *Magn. Reson. Imaging*, **9**, 815 (1991)
113. M.P.Hollewand, L.F.Gladden. *Chem. Engng Sci.*, **50**, 309 (1995)
114. M.P.Hollewand, L.F.Gladden. *J. Catal.*, **144**, 254 (1993)
115. M.P.Hollewand, L.F.Gladden. *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 327 (1995)
116. S.P.Rigby, K.-Y.Cheah, L.F.Gladden. *Appl. Catal. A*, **144**, 377 (1996)
117. S.P.Rigby, L.F.Gladden. *J. Catal.*, **173**, 484 (1998)
118. E.O.Stejskal, J.E.Tanner. *J. Chem. Phys.*, **42**, 288 (1965)
119. J.Karger, D.M.Ruthven. *Diffusion in Zeolites and other Microporous Solids*. Wiley, New York, 1992
120. S.P.Rigby, L.F.Gladden. *Chem. Engng Sci.*, **54**, 3503 (1999)
121. L.Tremblay, S.Lacelle, C.G.Fry. *Can. J. Chem.*, **76**, 1633 (1998)
122. B.Manz, P.S.Chow, L.F.Gladden. *J. Magn. Reson.*, **136**, 226 (1999)
123. S.Sharma, M.D.Mantle, L.F.Gladden, J.M.Winterbottom. *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 587 (2001)
124. E.Fukushima. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **31**, 95 (1999)
125. J.D.Seymour, P.T.Callaghan. *AIChE J.*, **43**, 2096 (1997)
126. J.M.Pope, S.Yao. *Concepts Magn. Reson.*, **5**, 281 (1993)
127. A.Capihan, E.Fukushima. *Phys. Rep.*, **198**, 195 (1990)
128. A.Klemm, H.-P.Muller, R.Kimmich. *Physica A*, **266**, 242 (1999)
129. K.Y.Cheah, N.Chiaranussati, M.P.Hollewand, L.F.Gladden. *Appl. Catal. A*, **115**, 147 (1994)
130. J.-L.Bonardet, T.Domeniconi, P.N'Gokoli-Kekele, M.-A.Springuel-Huet, J.Fraissard. *Langmuir*, **15**, 5836 (1999)
131. B.Boddenberg, B.Beerwerth. *J. Phys. Chem.*, **93**, 1440 (1989)
132. L.Yu.Khitrina, I.V.Koptyug, N.A.Pakhomov, R.Z.Sagdeev, V.N.Parmon. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1966 (2000)
133. И.В.Коптиюк, Л.Ю.Ильина, А.В.Матвеев, В.Н.Пармон, Р.З.Сагдеев. *Хим. физика*, **21**, 68 (2002)
134. I.V.Koptyug, L.Yu.Khitrina, V.N.Parmon, R.Z.Sagdeev. *Magn. Reson. Imaging*, **19**, 531 (2001)
135. W.P.Rothwell, H.J.Vinegar. *Appl. Opt.*, **24**, 3969 (1985)
136. D.N.Guilfoyle, B.Issa, P.Mansfield. *J. Magn. Reson. A*, **119**, 151 (1996)
137. A.V.Legchenko, O.A.Shushakov. *Geophysics*, **63**, 75 (1998)
138. О.А.Шушаков, А.В.Легченко. *Геология и геофизика*, **35**, 140 (1994)
139. S.R.Smith, J.L.Koenig. *Macromolecules*, **24**, 3496 (1991)
140. M.A.Rana, J.L.Koenig. *Macromolecules*, **27**, 3727 (1994)
141. P.Jackson, J.A.Barnes, N.J.Clayden, T.A.Carpenter, L.D.Hall, P.Jezard. *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 1165 (1990)
142. S.J.Oh, J.L.Koenig. *Polymer*, **40**, 4703 (1999)
143. S.Ganapathy, P.R.Rajamohanan, M.V.Badiger, A.B.Mandhare, R.A.Mashelkar. *Polymer*, **41**, 4543 (2000)
144. H.Yasunaga, H.Kurosu, I.Ando. *Macromolecules*, **25**, 6505 (1992)
145. T.Shibuya, H.Yasunaga, H.Kurosu, I.Ando. *Macromolecules*, **28**, 4377 (1995)
146. A.Yamazaki, Y.Hotta, H.Kurosu, I.Ando. *J. Mol. Struct.*, **554**, 47 (2000)
147. A.Degrassi, R.Toffanin, S.Paoletti, L.D.Hall. *Carbohydr. Res.*, **306**, 19 (1998)
148. P.S.Belton, B.P.Hills, E.R.Raimbaud. *Mol. Phys.*, **63**, 825 (1988)
149. S.D.Beyea, B.J.Balcom, P.J.Prado, A.R.Cross, C.B.Kennedy, R.L.Armstrong, T.W.Bremner. *J. Magn. Reson.*, **135**, 156 (1998)
150. K.Hayashi, K.Kawashima, K.Kose, T.Inouye. *J. Phys. D*, **21**, 1037 (1988)
151. W.A.Ellingson, P.S.Wong, S.L.Dieckman, J.L.Ackerman, L.Garrido. *Ceram. Bull.*, **68**, 1180 (1989)
152. E.N.Coker, P.S.Hees, C.H.Sotak, A.G.Dixon, R.W.Thompson, A.Sacco. *Microporous Mater.*, **3**, 623 (1995)
153. V.M.Rao, P.K.Ghosh. *Langmuir*, **16**, 2985 (2000)
154. B.Newling, P.M.Glover, J.L.Keddie, D.M.Lane, P.J McDonald. *Langmuir*, **13**, 3621 (1997)
155. P.Cornillon, L.C.Salim. *Magn. Reson. Imaging*, **18**, 335 (2000)
156. J.Lian, D.S.Williams, I.J.Lowe. *J. Magn. Reson.*, **106**, 65 (1994)
157. P.Barreiro, C.Ortiz, M.Ruiz-Altsent, J.Ruiz-Cabello, M.E.Fernandez-Valle, I.Recasens, M.Asensio. *Magn. Reson. Imaging*, **18**, 1175 (2000)
158. K.Saito, T.Miki, S.Hayashi, H.Kajikawa, M.Shimada, Y.Kawate, T.Nishizawa, D.Ikegaya, N.Kimura, K.Takabatake, N.Sugiura, M.Suzuki. *Cryogenics*, **36**, 1027 (1996)
159. Y.Iwahashi, A.K.Horigane, K.Yoza, T.Nagata, H.Hosoda. *Magn. Reson. Imaging*, **17**, 767 (1999)
160. D.E.Axelson, J.B.Wooten. *J. Agric. Food Chem.*, **48**, 2199 (2000)
161. S.J.Chang, J.R.Olson, P.C.Wang. *Forest Prod. J.*, **39**, 43 (1989)
162. P.A.Bottomley, H.H.Rogers, T.H.Forster. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **83**, 87 (1986)
163. D.P.Brown, T.P.Pratum, C.Bledsoe, E.D.Ford, J.S.Cothern, D.Perry. *Can. J. Forest Res.*, **21**, 1559 (1991)
164. K.Saito, I.Komaki, K.-I.Hasegawa, H.Tsun. *Fuel*, **79**, 405 (2000)
165. I.L.Moudrakovski, C.I.Ratcliffe, G.E.McLaurin, B.Simard, J.A.Ripmeester. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 4969 (1999)
166. L.A.Stern, S.H.Kirby, W.B.Durham. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 1223 (2001)
167. W.Happer, E.Miron, S.Schaefer, D.Schreiber, W.A.van Wijngaarden, X.Zeng. *Phys. Rev. A*, **29**, 3092 (1984)
168. Y.-Q.Song, H.C.Gaede, T.Pietrass, G.A.Barrall, G.C.Chingas, G.C.Ayers, A.Pines. *J. Magn. Reson. A*, **115**, 127 (1995)
169. M.S.Albert, G.D.Cates, B.Driehuys, W.Happer, B.Saam, C.S.Springer, A.Wishnia. *Nature (London)*, **370**, 199 (1994)
170. M.S.Albert, D.Balamore. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **402**, 441 (1998)
171. T.Pietrass, H.C.Gaede, A.Bifone, A.Pines, J.A.Ripmeester. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7520 (1995)
172. M.J.McCarthy. *AIChE J.*, **36**, 287 (1990)
173. R.A.Assink, A.Capihan, E.Fukushima. *AIChE J.*, **34**, 2077 (1988)
174. M.D.Hurlimann, K.G.Helmer, L.L.Latour, C.H.Sotak. *J. Magn. Reson. A*, **111**, 169 (1994)
175. A.Capihan, C.F.M.Clewett, D.O.Kuethe, E.Fukushima, S.J.Glass. *Magn. Reson. Imaging*, **19**, 311 (2001)
176. M.D.Hurlimann, K.G.Helmer, T.M.de Swiet, P.N.Sen, C.H.Sotak. *J. Magn. Reson. A*, **113**, 260 (1995)
177. P.T.Callaghan, D.MacGowan, K.J.Packer, F.O.Zelaya. *J. Magn. Reson.*, **90**, 177 (1990)
178. P.Callaghan, D.MacGowan, K.J.Packer, F.O.Zelaya. *Magn. Reson. Imaging*, **9**, 663 (1991)
179. L.Z.Wang, A.Capihan, E.Fukushima. *J. Magn. Reson. A*, **117**, 209 (1995)
180. R.S.Drago, D.C.Ferris, D.S.Burns. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6914 (1995)
181. M.-A.Springuel-Huet, J.-L.Bonardet, J.Fraissard. *Appl. Magn. Reson.*, **8**, 427 (1995)
182. J.A.Ripmeester, C.I.Ratcliffe. *Anal. Chim. Acta*, **283**, 1103 (1993)
183. P.J.Barrie, J.Klinowski. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **24**, 91 (1992)
184. D.Raftery, L.Reven, H.Long, A.Pines, P.Tang, J.A.Reimer. *J. Phys. Chem.*, **97**, 1649 (1993)
185. J.Demarquay, J.Fraissard. *Chem. Phys. Lett.*, **136**, 314 (1987)
186. I.V.Koptyug, V.B.Fenelonov, L.Yu.Khitrina, R.Z.Sagdeev, V.N.Parmon. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3090 (1998)
187. I.V.Koptyug, R.Z.Sagdeev, L.Yu.Khitrina, V.N.Parmon. *Appl. Magn. Reson.*, **18**, 13 (2000)
188. I.V.Koptyug, S.I.Kabanikhin, K.T.Iskakov, V.B.Fenelonov, L.Yu.Khitrina, R.Z.Sagdeev, V.N.Parmon. *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 1559 (2000)
189. Y.-Q.Song. *J. Magn. Reson.*, **143**, 397 (2000)
190. Y.-Q.Song. *Magn. Reson. Imaging*, **19**, 417 (2001)
191. R.Holly, H.Peemoeller, C.Chi, M.M.Pintar. *J. Chem. Phys.*, **108**, 4183 (1998)
192. K.J.Packer. *Prog. NMR Spectr.*, **3**, 87 (1967)
193. E.W.Hansen, R.Schmidt, M.Stocker, D.Akpriaye. *J. Phys. Chem.*, **99**, 4148 (1995)
194. R.L.Kleinberg, W.E.Kenyon, P.P.Mitra. *J. Magn. Reson. A*, **108**, 206 (1994)
195. W.E.Kenyon, J.A.Kolleeny. *J. Colloid Interface Sci.*, **170**, 502 (1995)

196. I.Foley, S.A.Farooqui, R.L.Kleinberg. *J. Magn. Reson. A*, **123**, 95 (1996)
197. R.L.Kleinberg. In *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*. Vol. 8. (Eds D.M.Grant, R.K.Harris). Wiley, Chichester, 1996. P. 4960
198. K.R.Brownstein, C.E.Tarr. *J. Magn. Reson.*, **26**, 17 (1977)
199. K.R.Brownstein, C.E.Tarr. *Phys. Rev. A*, **19**, 2446 (1979)
200. S.Chen, H.-K.Liaw, A.T.Watson. *J. Appl. Phys.*, **74**, 1473 (1993)
201. S.Davies, K.J.Packer. *J. Appl. Phys.*, **67**, 3163 (1990)
202. S.G.Allen, P.C.L.Stephenson, J.H.Strange. *J. Chem. Phys.*, **106**, 7802 (1997)
203. E.J.Fordham, A.Sezginer, L.D.Hall. *J. Magn. Reson. A*, **113**, 139 (1995)
204. R.L.Kleinberg. *Magn. Reson. Imaging*, **12**, 271 (1994)
205. J.Godward, P.Gunning, B.P.Hills. *Appl. Magn. Reson.*, **17**, 537 (1999)
206. S.P.Roberts, P.J.McDonald, T.Pritchard. *J. Magn. Reson. A*, **116**, 189 (1995)
207. H.-K.Liaw, R.Kulkarni, S.Shen, A.A.Watson. *AIChE J.*, **42**, 538 (1996)
208. K.R.McCall, D.L.Johnson, R.A.Guyer. *Phys. Rev. B*, **44**, 7344 (1991)
209. S.Davies, M.Z.Kalam, K.J.Packer, F.O.Zelaya. *J. Appl. Phys.*, **67**, 3171 (1990)
210. M.Peyron, G.K.Pierens, A.J.Lucas, L.D.Hall, R.C.Stewart. *J. Magn. Reson. A*, **118**, 214 (1996)
211. P.Fantazzini, C.Garavaglia, G.Guglielmi. *Magn. Reson. Imaging*, **19**, 227 (2001)
212. G.C.Borgia, R.J.S.Brown, P.Fantazzini. *J. Magn. Reson.*, **132**, 65 (1998)
213. G.C.Borgia, R.J.S.Brown, P.Fantazzini. *J. Magn. Reson.*, **147**, 273 (2000)
214. E.Almagor, G.Belfort. *J. Colloid Interface Sci.*, **66**, 146 (1978)
215. R.K.Cooper, J.A.Jackson. *J. Magn. Reson.*, **41**, 400 (1980)
216. L.J.Burnett, J.A.Jackson. *J. Magn. Reson.*, **41**, 406 (1980)
217. J.A.Jackson, L.J.Burnett, J.F.Harmon. *J. Magn. Reson.*, **41**, 411 (1980)
218. R.L.Kleinberg, A.Sezginer, D.D.Griffin, M.Fukuhara. *J. Magn. Reson.*, **97**, 466 (1992)
219. R.L.Kleinberg, C.Flaum. In *Spatially Resolved Magnetic Resonance: Methods and Applications in Materials Science, Agriculture and Biomedicine*. (Eds B.Blümich, P.Blümeler, R.Botto, E.Fukushima). Wiley-VCH, Weinheim, 1998
220. K.Overloop, L.Van Gerven. *J. Magn. Reson. A*, **101**, 179 (1993)
221. E.W.Hansen, E.Tangstad, E.Myrvold, T.Myrvad. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 10709 (1997)
222. J.H.Strange, J.B.W.Webber. *Meas. Sci. Technol.*, **8**, 555 (1997)
223. J.H.Strange, J.B.W.Webber. *Appl. Magn. Reson.*, **12**, 231 (1997)
224. R.Schmidt, E.W.Hansen, M.Stocker, D.Akporiaye, O.H.Ellestad. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 4049 (1995)
225. E.W.Hansen, R.Schmidt, M.Stocker. *J. Phys. Chem. A*, **100**, 11396 (1996)
226. S.G.Allen, P.C.L.Stephenson, J.H.Strange. *J. Chem. Phys.*, **108**, 8195 (1998)
227. E.W.Hansen, M.Stocker, R.Schmidt. *J. Phys. Chem. A*, **100**, 2195 (1996)
228. D.Akporiaye, E.W.Hansen, R.Schmidt, M. Stocker. *J. Phys. Chem. A*, **98**, 1926 (1994)
229. H.F.Booth, J.H.Strange. *Mol. Phys.*, **93**, 263 (1998)
230. C.Chi, B.J.Balcom, S.D.Beyea, T.W.Bremner, P.E.Grattan-Bellew, R.L.Armstrong. *J. Appl. Phys.*, **88**, 3578 (2000)
231. P.J.Prado, B.J.Balcom, S.D.Beyea, T.W.Bremner, R.L.Armstrong, P.E.Grattan-Bellew. *Cement Concrete Res.*, **28**, 261 (1998)
232. P.J.Prado, B.J.Balcom, S.D.Beyea, T.W.Bremner, R.L.Armstrong, R.Pishe, P.E.Grattan-Bellew. *J. Phys. D*, **31**, 2040 (1998)

## MODERN APPLICATIONS OF NMR TOMOGRAPHY IN PHYSICAL CHEMISTRY. THE CHARACTERISTIC FEATURES OF THE TECHNIQUE AND ITS APPLICATIONS TO STUDIES OF LIQUID-CONTAINING OBJECTS

**I.V.Koptyug, R.Z.Sagdeev**

*International Tomography Centre, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences  
3A, Ul. Institutskaya, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)233-1399*

This review concerns the state-of-the-art in the field of NMR tomography. The scope and limitations of the method, its capabilities and some of the most widespread applications in physical chemistry are discussed. It is demonstrated that the technique is able to provide a vast variety of information about the state of objects under study and on the physical and chemical processes inside them which can be gained owing to the specific features of the method. The review predominantly covers the studies of the structure and properties of various liquid-containing objects.

Bibliography — 232 references.

*Received 4th April 2002*