A vízkutatásban alkalmazott magmágneses rezonancia (NMR) módszer alapjai

A cikk egy, a vízkutatás témakörében megjelent ígéretes eljárás, a protonrezonanciás módszer fizikai hátterének rövid áttekintésére vállalkozik. Az összefoglalás két részre tagolódik. Az első rész főleg a módszerrel, a második pedig elsősorban a proton eredetű paramágnesség fellépésének és viselkedésének kérdésével foglalkozik, a pórusvíz sajátságait is érintve.

P. SZEMERÉDY: Principles of the nuclear magnetic resonance (NMR) method introduced in water prospecting

According to reports, experiences with nuclear magnetic resonance (NMR) method introduced recently in water prospecting seem to be very promising. This paper presents a short résumé of the physics, which the method is based upon. The review consists of two parts. The first one considers mainly the method, the second one outlines the origin and behaviour of proton paramagnetism in water, and its peculiarities in interstitial water.

Bevezetés

A magmágneses rezonancia (NMR) módszer alkalmazása a vízkutatatásban az utóbbi tíz évben kezdett elterjedni. Az eljárás iránti érdeklődést az indokolja, hogy segítségével „közvetlenül" a víztároló rétegek mutathatók ki, és a mobilis víz mennyisége is megbecsülhető. Az alábbiakban a módszer fizikai hátterét kívánjuk vázlatosan áttekinteni. Az eljárás a protonok ún. szabad precessziójét hasznosítja, a protonmagnetométerhez hasonlóan. Ezért az alapelv lényegének körvonalazásához kézenfekvő az ismertebb protonmagnetométer működési elvéből kiindulni.

1. Megjegyzések a protonmagnetométer működéséről

A protonmagnetométer működésének lényegesebb mozzanatai a következők:

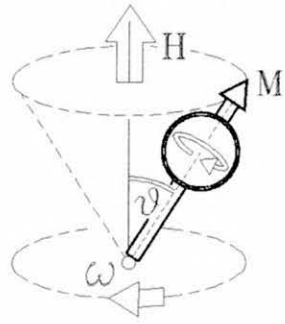
1. a mágnesező fázis,
2. a mágnesező tér nem-adiabatikus megszüntetése,
3. a szondatekercsben fellépő szabad precessziós jel (a protonjel) frekvenciájának megmérése.

A mérőszonda egy tekerccsel körülvett protonmintából áll. Protonmintaként valamilyen nagy hidrogéntartalmú folyadék, esetleg víz szolgál. A néhány másodpercig tartó mágnesező fázis alatt a sokmenetű szondatekercsben egyenáram folyik, a folyadékban az **F** földmágneses térnél lényegesen erősebb $\mathbf{H}_m$ mágneses teret keltve. Ennek következtében a mintafolyadékban a

$$\mathbf{H}_e = \mathbf{F} + \mathbf{H}_m \qquad (1)$$

eredő mágneses tér irányában proton eredetű mágneses nyomaték alakul ki, melynek értéke a térfogategységben $\mathbf{M}_e = \chi \cdot \mathbf{H}_e$, ahol $\chi = 3{,}3 \cdot 10^{-10}$ a víz és a vízzel azonos hidrogénsűrűségű folyadékok *magmágneses szuszceptibilitása.* A térfogategységre eső proton eredetű mágneses nyomatékra a *„nukleáris mágnesezettség"*, vagy a *„magmágneses polarizáció"* elnevezéssel szokás hivatkozni. A $\mathbf{H}_m$ mágnesező tér bekapcsolása után egy ideig várni kell, mert a protonminta $\mathbf{M}_e$ mágnesezettsége a $\mathbf{H}_e$ mágneses tér irányában fokozatosan, *termikus relaxációval* épül fel. Az alkalmazott mintafolyadékok esetében a termikus relaxáció egy-két másodperc alatt megy végbe.

A protonmintában kialakuló makroszkopikus mágneses nyomaték protonok mágneses nyomatékaiból épül fel (ld. később, részletesebben). A protonok mágneses térben mágnestű–pörgettyű kombinációkként viselkednek, vagyis mágneses nyomatékuk és impulzusnyomatékuk együttes precessziós mozgást végez. A precessziós hajlamot a protonok mágneses nyomatékaiból felépülő eredő makroszkopikus mágneses nyomaték, ill. e nyomaték térfogategységre eső hányada, az **M** nukleáris mágnesezettség is „örökli". A precesszió szögsebessége arányos az éppen uralkodó **H** mágneses tér H erősségével: $\omega = \gamma \cdot H$, ahol $\gamma = 2{,}6753 \cdot 10^4$ radián/(gauss·s) a *proton giromágneses aránya.* Az impulzusnyomatékkal csatolt mágnesezettség pörgettyűszerű precesszióját az *1. ábra* érzékelteti. Eltérő viselkedésük miatt érdemes az **M** mágnesezettség-vektort a

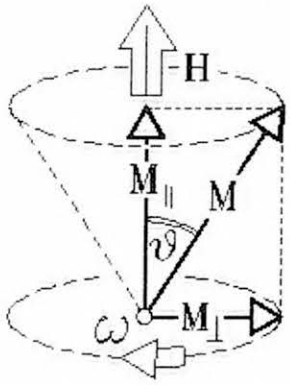


1. ábra. Az **M** mágnesezettség precessziója

Fig. 1. Precession of magnetisation **M**

H mágneses tér menti $\mathbf{M}_{\parallel}$ *longitudinális*, és az erre merőleges $\mathbf{M}_{\perp}$ *transzverzális* komponensre felbontani, a *2. ábra* szerint. Az **M** vektor precessziója az $\mathbf{M}_{\perp}$ *transzverzális mágnesezettség* $\omega = \gamma \cdot H$ szögsebességű forgásának következménye. A rajzokon a precessziós kúpnak az $M_{\perp}/M_{\parallel}$ aránytól függő ϑ fél nyílásszöge is fel van tüntetve. A mágneses energia minimalizálására irányuló tendenciájával a termikus relaxáció a protonminta mágnesezettségét a **H** mágnesező térben az $\mathbf{M}_{\perp} = 0$, és így a $\vartheta = 0$ követelmények teljesülésével hozza létre. Az eredmény: tiszta longitudinális mágnesezettség, melynek pre-

cessziós kúpja zárt, és ezért esedékes $\omega = \gamma \cdot H$ frekvenciájú precessziója „nem látszik". Abból a célból, hogy a precesszió manifesztálódjék, a mágnesezettség tisztán longitudinális (azaz $\mathbf{M}_\perp = 0$) állapota megfelelő beavatkozással megzavarható. A továbbiakban az említett beavatkozásra gyakran a „precessziós kúp kinyitása" kitétellel hivatkozunk. Az igen gyenge nukleáris mágnesezettség vizsgálatának minden módszere arra épül, hogy a **H** mágneses térben forgó $\mathbf{M}_\perp$ komponens — pontosabban, a protonminta e komponenssel összefüggő mágneses nyomatékának rezgő mágneses tere — egy tekercsben ω frekvenciájú váltófeszültséget kelt, mely váltófeszültség erősítéssel megfigyelhető. A megfigyelést mindig a protonminta felmágnesezésével, és a keltett longitudinális mágnesezettség zárt precessziós kúpjának kinyitásával kell bevezetni.

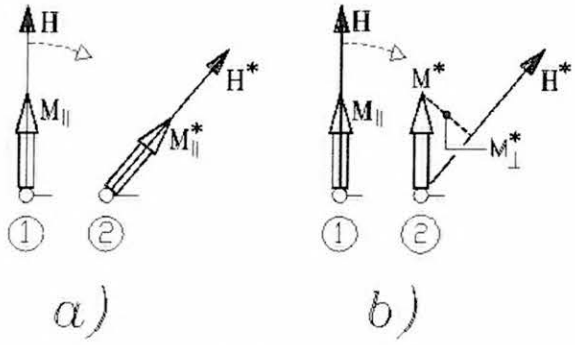


2. ábra. A mágnesezettség komponensei

Fig. 2. Components of magnetisation

A protonmagnetométer tulajdonképpen az **F** földmágneses térben folyó protonprecesszió $\omega_F = \gamma \cdot F$ frekvenciáját méri, és az említett tér erősségét a mért frekvenciából számolja ki. Már a fentiekben is utalás történt arra, hogy a precessziós frekvencia megmérhetőségét két beavatkozással is elő kell készíteni. Egyrészt a protonmintát fel kell mágnesezni. (Ilyen hatású a földmágneses tér is, de a keletkező mágnesezettség az adott célra túl gyenge.) Ezért a mágnesező fázisban erős $\mathbf{H}_m$ mesterséges mágneses teret kell alkalmazni. Az (1) képlettel megadott $\mathbf{H}_e$ mágneses térben képződő mágnesezettség tisztán longitudinális. A földmágneses tér helyi térerősségére jellemző ω_F precessziós frekvencia megmérése az említett longitudinális mágnesezettség precessziós kúpjának kinyitásával és a $\mathbf{H}_m$ mesterséges mágneses tér megszüntetésével válik lehetővé. Az alábbiakból kiderül, hogy a mágnesező tér elegendően gyors megszüntetésével a két követelmény egyidejűleg teljesíthető.

A protonmagnetométer működési elvének tárgyalását egyelőre tartósan megszakítva, a gyors mágnesező tér megszüntetés hatásának tanulmányozásához, pontosabban ennek előkészítése céljából keressük a választ a következő kérdésre: hogyan viselkedik a protonmintában fellépő mágnesezettség akkor, ha a **H** mágnesező tér nagysága végig állandó, de — a felmágnesezést követően — iránya „lassan", ill. „gyorsan" elforog kezdeti „nyugalmi" irányából? A **H** mágneses térben a precessziós frekvencia: $\omega = \gamma \cdot H$. Jelölje $\boldsymbol{\Omega}$ a **H** vektor elforgásának szögsebességét. Lassú az elforgás, ha $\Omega << \omega$ és gyors, amikor $\Omega >> \omega$. A feltételezett lassú és gyors elforgásnak megfelelően a *3. ábra* a *3a)* és a *3b)* ábrarészre tagolódik. Minden ábrarészen két mozzanat figyelhető meg. Az 1. mozzanat a kiinduló állapotot demonstrálja: a protonminta a **H** mágneses térben felmágneseződik. (A szemléltethetőség érdekében a rajzon az $M_\parallel / H$ arány a valóságoshoz képest erősen torzított.) A 2. mozzanat a mágneses tér irányának elbillenését követő állapotokat érzékelteti. A 3a) ábrarészen megfogalmazott állítás a következő: a **H** mágneses tér irányának lassú elfordulása a mágnesezettség kiinduló longitudinális állapotát nem zavarja meg, a precessziós kúp az „új" $\mathbf{H}^*$ mágneses térben is zárt marad. (Most az elforgás adiabatikus változás, melyhez a mágnesezettség precessziójával folyamatosan alkalmazkodni képes.) A 3b) ábrarész a **H** vektor gyors elbillenésének következményét demonstrálja. A mágnesezettség „leszakad" a gyorsan elforgó mágneses térről. A precessziós kúp az „új" $\mathbf{H}^*$ mágneses térben már nyitott. (Az állapotváltozás nem-adiabatikus.) Megjegyzés: a 3. ábra és a hozzá fűzött magyarázat azért érdekes, mert érzékelteti a trükkök egyikének hátterét, melyek révén a protonmintában keltett longitudinális mágnesezettség zárt precessziós kúpja kinyitható a precesszió észlelhetősége végett.

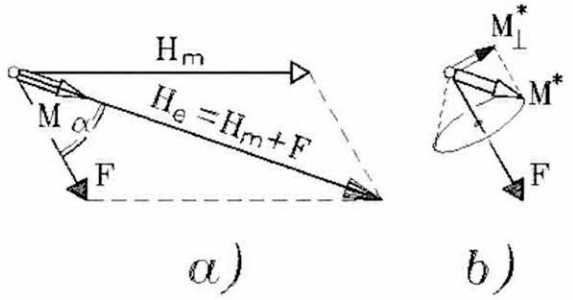


3. ábra. A **H** mágneses tér adiabatikus és nem-adiabatikus elforgásának következménye

Fig. 3. Consequence of changing adiabatically and non-adiabatically the direction of magnetic field **H**

A *4. ábra a)* része a protonmagnetométer működésének 1. fázisát idézi fel. E fázis végén a protonminta az (1) eredő mágneses térben $\mathbf{M} = \mathbf{M}_\parallel = \chi \cdot \mathbf{H}_e$ longitudinális mágnesezettséggel bír, melynek precessziós kúpja zárt. A szondatengely helyes orientálásával a $\mathbf{H}_e$ eredőtér és egyben az **M** iránya valamilyen $\alpha \neq 0, \pi$ szöget zár be az **F** földi tér irányával. A 2. működési fázis célja az, hogy a $\mathbf{H}_m$ mesterséges mágneses tér eltüntetése után az **M** mágnesezettség nyitott precessziós kúppal jelenjék meg az **F** földmágneses térben. A $\mathbf{H}_m$ tér megszüntetése folyamán a $\mathbf{H}_e$ eredő hirtelen csökkenve beforog a földi tér irányába, és végül — irány és nagyság szerint — a földi tér **F** vektorával válik azonossá. A $\mathbf{H}_m$ tér elegendően gyors (nem-adiabatikus) megszüntetése során a $\mathbf{H}_e$ vektor elforgásával bekövetkező állapotváltozás analóg a 3b. ábrán körvonalazottal. A precessziós kúp kinyílik és az $|\mathbf{M}| = |\mathbf{M}_\parallel| = M$ nagyságú $\mathbf{M}^*$ mágnesezettség a 4b. ábrán demonstrált precessziós mozgásba kezd az **F** földi térben. Ez

azt jelenti, hogy — a precessziós kúp kinyitását követően — a protonminta dV térfogatelemei $\mathbf{M}^* dV$ elemi mágneses nyomatékkal rendelkeznek, mely nyomatékok $\omega_F = \gamma \cdot F$ frekvenciával precesszálnak. Az említett mágneses nyomatékok precessziójukkal váltófeszültséget — protonjelet — indukálnak ugyanabban a tekercsben, mely korábban a $\mathbf{H}_m$ mágnesező tér keltésére szolgált. A protonmagnetométer ennek a váltófeszültségnek ω_F frekvenciáját méri meg, és e frekvenciából számolja ki a mérés tárgyát képező F földmágneses térerősséget. (A 4. ábra csupán egynél valamivel nagyobb H_m / F arányt tételez fel. A hitelesség érdekében megjegyzendő, hogy a valóságban az említett arány száz, vagy annál is nagyobb. Más szóval, erős mágnesező teret alkalmaznak abból a célból, hogy a nyert nukleáris mágnesezettség a technikailag megvalósítható lehető legnagyobb legyen. — A protonok $f_F = \omega_F / (2 \cdot \pi) = \gamma \cdot F / (2 \cdot \pi)$ precessziós frekvenciája Magyarország területén 2000 Hz közelébe esik.)



4. ábra. A $\mathbf{H}_m$ mágneses tér nem-adiabatikus megszüntetésének következménye

Fig. 4. Consequence of non-adiabatic elimination of magnetic field $\mathbf{H}_m$

A protonjel feszültségét leíró képlet megszerkesztéséhez abból lehet kiindulni, hogy egy tekercsben folyó i áram által keltett $\mathbf{H}$ mágneses tér energiája a

$$w = \frac{1}{2} \cdot \int_V (\mathbf{H} \cdot \mathbf{B}) \cdot dV = \frac{L \cdot i^2}{2} = \frac{\phi \cdot i}{2} , \qquad (2)$$

alakban fejezhető ki, ahol $\mathbf{B}$ a mágneses indukció, L a tekercs önindukciója, és ϕ a mágneses fluxus. A V térfogat szerinti integrálást az egész háromdimenziós térre kell végrehajtani. A fenti összefüggésből

$$\phi = \int_V \frac{(\mathbf{H} \cdot \mathbf{B})}{i} \cdot dV = \int_V (\mathbf{h} \cdot \mathbf{B}) \cdot dV . \qquad (3)$$

Itt bevezettük az egységnyi áramerősséghez tartozó $\mathbf{h} = \mathbf{H}/i$ mágneses térerősséget. A protonminta esetében a $\mathbf{B} = \mathbf{M}_\perp$ specializálás alkalmazandó. (SI rendszerben számolva $\mathbf{M} = \chi \cdot \mu_0 \cdot \mathbf{H}$ értendő, ahol μ_0 a vákuum permeabilitása.) Most az integrálás a protonminta V_{pm} térfogatára vonatkozik:

$$\phi = \int_{V_{pm}} (\mathbf{h} \cdot \mathbf{M}_\perp) \cdot dV . \qquad (4)$$

Ebből a tekercsben indukált elektromotoros erő (a protonjel, a szabad precessziós feszültség):

$$U = -\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial t} \int_{V_{pm}} (\mathbf{h} \cdot \mathbf{M}_\perp) \cdot dV . \qquad (5)$$

Mivel $(\mathbf{h} \cdot \mathbf{M}_\perp)$ skaláris szorzatot jelent, az ω_F frekvenciával rezgő protonjel (kezdeti) amplitúdója:

$$U_0 = \omega_F \cdot \int_{V_{pm}} h_\perp \cdot M_\perp \cdot dV , \qquad (6)$$

ahol a protonmagnetométer esetében $h_\perp$ a $\mathbf{h} = \mathbf{H}_m / i$ mágneses térerősségnek az $\mathbf{F}$ földmágneses térre merőleges komponensét, pontosabban e komponens nagyságát jelöli. (i a szondatekercsben folyó áram erőssége a mágnesező fázisban.) A később körvonalazandó transzverzális relaxáció miatt a szondatekercsben fellépő protonjel idővel fokozatosan megszűnik, mert lefolyása

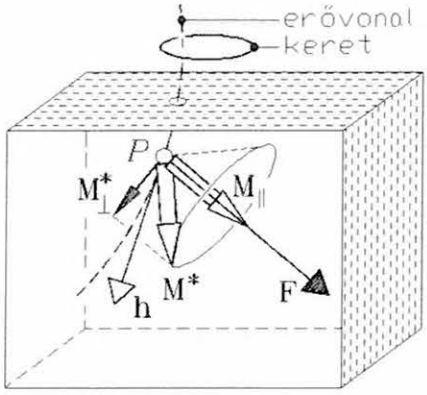
$$U = U_0 \cdot e^{-\frac{t}{T_2^*}} \cdot \cos(\omega_F \cdot t + \varepsilon) \qquad (7)$$

alakú, ahol T_2^* a protonminta anyagi minőségétől és még további tényezőktől függő *transzverzális relaxációs idő.* (A „homogén" földmágneses térben, csapvízre T_2^* értéke 1–2 s. A különlegesen tiszta víz transzverzális relaxációs ideje kb. 3,5 s. A csapvíznél a szennyező (oldott) paramágneses ionok, pl. a levegőből felvett oxigén ionjai ezt lecsökkentik. Tovább csökkentheti a T_2^* időt a mágneses tér inhomogenitása.)

2. A víztároló rétegek kimutatásának elvi lehetősége a magmágneses jelenségek igénybevételével

Az $\mathbf{F}$ térerősségű földmágneses térben a víz állandóan $\mathbf{M}_{||} = \chi \cdot \mathbf{F}$ egyensúlyi (longitudinális) mágnesezettséggel bír. Így földi körülmények között a gondolatkísérlet céljából az *5. ábrán* felvázolt hasáb alakú víztömb — a választott protonminta — is mágnesezett. (Ld. a rajzon az $\mathbf{F}$ vektort és a vele párhuzamos $\mathbf{M}_{||}$ mágnesezettséget a P pontban!) Ha az $\mathbf{M}_{||}$ mágnesezettséget $\mathbf{F}$-fel párhuzamos helyzetéből valamilyen behatással sikerül elfordítani (vagyis $\mathbf{M}_{||}$ zárt precessziós kúpját kinyitni), akkor a nyert $\mathbf{M}^*$ mágnesezettség-vektor az ábrán is érzékeltetett precesszióba kezd az $\mathbf{F}$ földmágneses térben. A precesszáló $\mathbf{M}^*$ mágnesezettség — pontosabban, az $\mathbf{M}^*$ mágnesezettség révén a vízhasáb egészében fellépő proton eredetű mágneses nyomaték rezgő mágneses tere — a hasáb felett elhelyezkedő keretantennában $\omega_F = \gamma \cdot F$ frekvenciájú csillapodó váltófeszültséget kelt. A váltófeszültség U_0 kezdeti amplitúdója megmérhető. Persze, mivel a modell most ismert, (6) alapján U_0 kiszámítására is lehetőség kínálkozik. Nyilvánvaló, hogy a protonjel U_0 kezdeti amplitúdója a vízhasábban foglalt víz térfogatával arányos. Helyettesítsük gondolatban a vízhasábot ugyanolyan mére-

tű, egyenletesen vizesített kőzethasábbal! Jelölje ekkor a mért kezdeti amplitúdót U_0'! Az U_0'/U_0 hányados a víztároló kőzet víztartalmára jellemző egyfajta porozitásának — az ún. szabadvíz porozitásnak — a mértéke. A későbbiekben majd kitérünk arra, hogy a „szabadvíz" megszorítás gyakorlatilag a „mobilis víz" kitétel szinonimája. Lényegileg ezen az alapon merült fel annak a lehetősége, hogy a proton eredetű nukleáris mágnesség viselkedésére alapozva, a víztároló rétegek kimutatására és a rétegekben jelenlévő „mobilis" víz mennyiségének felmérésére felszíni módszer, ill. eszköz szerkeszthető. (A fogalmak pontosítását lásd később!)



5. ábra. A vízhasáb precesszáló mágnesezettsége a keret-antennában elektromotoros erőt kelt

Fig. 5. Precessing magnetization in the water prism induces em. f. in the frame antenna

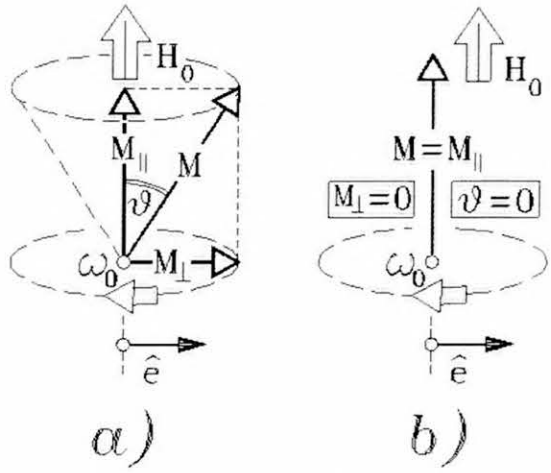
A precessziós kúp kinyitására, tehát az $\mathbf{M}_\parallel \to \mathbf{M}^*$ elforgatás megvalósítására a protonmagnetométernél bevált eljárás a vízkutató módszer esetén több okból sem alkalmazható. Egyebek között azért nem, mert a feltételezett mágnesező tér elvárt nem-adiabatikus megszüntetése nem kivitelezhető a közeg (a rétegek) jelentős elektromos vezetőképessége miatt. Ugyanis a közegben fellépő örvényáramok csillapító hatása túlzottan lelassítaná a mágnesező tér megszűnését. Egy további ok: a formációkban földfelszíni eszközökkel — technikai okokból — nem hozható létre elegendően erős mágnesező tér. A precessziós kúp kinyitására más megoldást kellett keresni. Erre az alább körvonalazandó jelenség, a „protonrezonancia" révén kínálkozik lehetőség.

3. A protonrezonancia

Az $\mathbf{M}$ mágnesezettség $\omega_0 = \gamma \cdot H_0$ frekvenciájú precessziós mozgást végez a $\mathbf{H}_0$ mágneses térben. A precesszió abból adódik, hogy az $\mathbf{M}_\perp$ transzverzális komponens $\mathbf{H}_0$ iránya körül $\omega_0 = \gamma \cdot H_0$ szögsebességű forgást végez. Aszerint, hogy a precessziós kúp nyitott, vagy zárt, a precesszió valóságos, ill. látens. A mágnesezettség említett két állapotát a *6. ábra* érzékelteti. Egy megfelelő irányú és frekvenciájú rezgő mágneses térrel protonrezonanciát kiváltva a két állapot bármelyike drasztikusan megzavarható. Az ábrákon feltüntetett $\hat{\mathbf{e}}$ egységvektor a rezgő mágneses tér irányának kijelölésére szolgál, mely irányra most átmenetileg az $\hat{\mathbf{e}} \perp \mathbf{H}_0$ feltevéssel éltünk. Az $\hat{\mathbf{e}}$ egységvektorral megadott irányú, ω frekvenciával rezgő mágneses tér (a zavarótér) valamilyen

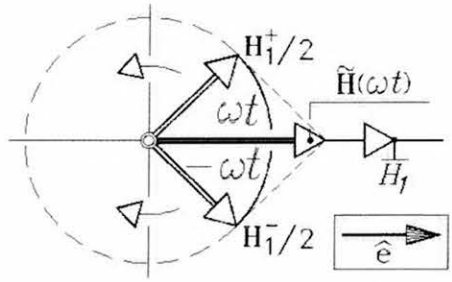
$$\tilde{\mathbf{H}}(\omega t) = \hat{\mathbf{e}} \cdot H_1 \cdot \cos(\omega t + \delta) \qquad (8)$$

alakban írható le, ahol az egyszerűség érdekében a továbbiakban a $\delta = 0$ fázisállandó választható. A *7. ábra* szerint az említett zavarótér a jobbra forgó $\mathbf{H}_1^+/2$ és a balra forgó $\mathbf{H}_1^-/2$, közös $H_1/2$ erősségű két cirkulárpoláros mágneses tér eredőjének fogható fel. Az $\hat{\mathbf{e}} \perp \mathbf{H}_0$ választásnak



6. ábra. A mágnesezettség „precessziója", amikor a precessziós kúp nyitott, ill. zárt

Fig. 6. Precession of magnetisation when cone of precession is opened and closed, resp.

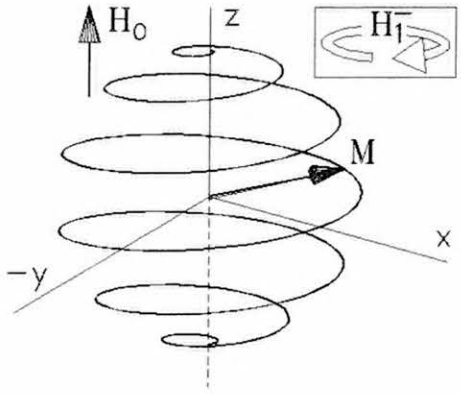


7. ábra. A rezgő tér felbontása

Fig. 7. Decomposition of oscillating field

köszönhetően a terek egyik lehetséges forgási síkja a $\mathbf{H}_0$ mágneses tér irányára merőleges. Vizsgáljuk meg, miként viselkedik ekkor az $\mathbf{M}$ mágnesezettség az $\omega = \omega_0$ rezonancia feltétel teljesülése esetén! A rezonancia kritérium tulajdonképpen szinkronizálási utasítás: azt írja elő, hogy a precesszió irányával azonos irányba forgó $\mathbf{H}_1^-/2$ cirkulárpoláros tér forogjon együtt a mágnesezettség (ω_0 szögsebességgel forgó) $\mathbf{M}_\perp$ komponensével. Az együttforgás következtében az $\mathbf{M}_\perp$ mágnesezettség komponens a $\mathbf{H}_1^-/2$ cirkulárpoláros teret $H_1/2$ intenzitású

állandó mágneses térnek „látja". Így, amikor a zavarótér megjelenik, az $\mathbf{M}_\perp$ komponens — végső sorban maga az $\mathbf{M}$ mágnesezettség — az általa látott újabb állandó mágneses térben is precesszálni kezd, $\omega_1 = \gamma \cdot H_1/2$ frekvenciával. Az $\mathbf{M}$ vektor két különböző — ω_0 és ω_1 frekvenciájú — precessziója kombinálódik, az $\mathbf{M}$ vektor végpontjának a *8. ábrán* érzékeltetett jellegű „pályagörbéjét" eredményezve. Az ellenkező irányba, tehát a hátra forgó $\mathbf{H}_1^+/2$ tér — az előre forgó $\mathbf{M}_\perp$-hez, és egyben a vele forgó $\mathbf{H}_1^-/2$ térhez képest — $2\omega_0$ szögsebességgel bír. Ezért a hátra forgó $\mathbf{H}_1^+/2$ cirkulárpoláros tér gyakorlatilag nem okoz precessziós elmozdulást, hatása elhanyagolható.



8. ábra. A mágnesezettség nutációja

Fig. 8. Nutation of magnetisation

A pályagörbével leírt mozgás röviden így jellemezhető: az $\mathbf{M}$ mágnesezettség a $\mathbf{H}_0$ mágneses térben (ω_0 frekvenciával) precesszál, miközben — a rezgő $\tilde{\mathbf{H}}(\omega_0 t)$ tér hatására — ω_1 frekvenciájú nutációs mozgást is végez. Az idézett ábra (keretbe foglalva) utalást tartalmaz arra is, hogy a nutációt az ω_0 frekvenciájú precesszió irányába forgó $\mathbf{H}_1^-/2$ cirkulárpoláros tér váltja ki. A demonstrált mozgásállapot csak az $\omega = \omega_0$ rezonancia feltétel teljesülése esetén alakul ki. Egyébként, vagyis az ω_0 rezonancia frekvenciától eltérő ω frekvenciájú zavaróteret alkalmazva, vagy zavarótér nélkül, az $\mathbf{M}$ mágnesezettség mozgásállapota a 6. ábrán érzékeltetett ω_0 frekvenciájú „sima" precesszió, nyitott, ill. zárt precessziós kúppal. Jelen írás célkitűzéséhez alkalmazkodva a pályagörbe megszerkesztése során hallgatólagosan feltételeztük a $H_1 << H_0$ megszorítás teljesülését, vagyis azt, hogy a $\tilde{\mathbf{H}}$ „zavaró" mágneses tér gyenge. Ellenkező esetben a protonrezonancia kérdésében körvonalazandó kép a vázoltnál lényegesen bonyolultabb. A fenti magyarázat a zavarótér irányára felvett $\hat{\mathbf{e}} \perp \mathbf{H}_0$ megszorításra, tehát a $\tilde{\mathbf{H}} \perp \mathbf{H}_0$ egyszerűsítő feltevésre támaszkodott. A megszorítás a következő megjegyzéssel oldható fel: belátható, hogy a protonrezonanciát mindig az ω_0 frekvenciájú $\tilde{\mathbf{H}}$ zavarótér $\tilde{\mathbf{H}}_\perp$ komponense váltja ki, és — gyenge zavarótérben — a $\tilde{\mathbf{H}}_{||}$ komponens szerepe elhanyagolható.

A 6. ábrán is hivatkozott ϑ szög a precessziós kúp fél nyílásszögét jelenti. Protonrezonancia állapotában a ϑ szög folyamatosan változik a fellépő nutáció következtében; a Δt időtartamú protonrezonancia folyamán bekövetkező módosulása

$$\Delta\vartheta = \omega_1 \cdot \Delta t \tag{9}$$

értékű. Könnyű észrevenni, hogy a protonrezonancia igénybevételével a precessziós kúp kinyitható: általa a *6.* ábra jobb oldalán megrajzolt „álló" $\mathbf{M}$ vektor — tetszés szerinti ϑ szöggel — a bal oldalon érzékeltetett precesszáló állapotba hozható. (Összehasonlítás céljából: a protonmagnetométernél a precessziós kúp kinyitásának műveleti sémáját a 4. ábra foglalja össze.) A Δt időtartamig kiváltott protonrezonancia az $M_{||}$ nagyságú tiszta longitudinális mágnesezettség

$$\frac{M_\perp}{M_{||}} = \sin(\omega_1 \Delta t) = \sin(\gamma \cdot \frac{H_1}{2} \cdot \Delta t) \tag{10}$$

hányadát konvertálja át $\mathbf{M}_\perp$ transzverzális mágnesezettségbe. Rendeltetésére gondolva, az ω_0 precessziós frekvenciával rezgő $\tilde{\mathbf{H}}$ mágneses tér (a zavarótér) Δt időtartamú impulzusára, a rövidség érdekében, olykor kényelmes a *„fordítóimpulzus"* elnevezéssel hivatkozni, függetlenül a tér irányától.

4. Az NMR módszer

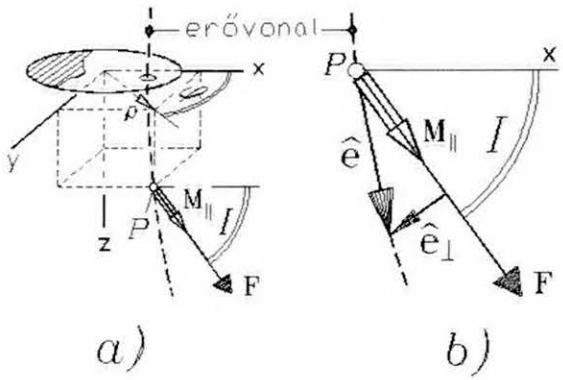
A protonrezonanciás vízkutató módszernél egy, a földfelszínre fektetett körvezető (keretantenna) szolgál mind a fordítóimpulzus keltésére, mind pedig a protonjel vételére. Helyezkedjék el a derékszögű koordinátarendszer origója a vízszintes síkú körvezető középpontjában! Mutasson az x tengely a földmágneses észak irányába, és legyen a függőleges z tengely lefelé irányított, a *9a. ábra* szerint! Az egyszerűség kedvéért átmenetileg tegyük fel, hogy az egész $z \geq 0$ félteret víz tölti ki! Ha a körvezető elektromos áramtól mentes, akkor az egyeduralkodó, I inklinációjú $\mathbf{F}$ földmágneses térben a víz minden térfogateleme — így az ábrán kijelölt (ρ, φ, z) polárkoordinátájú P ponthoz tartozó is — $\mathbf{M} = \mathbf{M}_{||} = \chi \cdot \mathbf{F}$ értékű (egyensúlyi) longitudinális mágnesezettséggel rendelkezik. Bár az $\mathbf{F}$ mágneses térben a víz hidrogénjének magjai — tehát az egyedi protonok — $\omega_F = \gamma \cdot F$ frekvenciájú precessziós mozgást végeznek, az $\mathbf{M}$ longitudinális mágnesezettség ezt nem tükrözi, mert precessziós kúpja zárt. A precesszió észlelhetősége végett a zárt precessziós kúpot ki kell nyitni, ami fordítóimpulzus alkalmazásával történik. Az impulzus megfelelő Δt ideig a körvezetőbe táplált ω_F frekvenciájú, kellő i_0 amplitúdójú

$$i = i_0 \cdot \cos\omega_F t \tag{11}$$

váltóárammal hozható létre. A körvezető körül megjelenő

$$\tilde{\mathbf{H}}(\omega_F t) = \hat{\mathbf{e}} \cdot H_1 \cdot \cos(\omega_F t + \delta) = \mathbf{H}_1 \cdot \cos(\omega_F t + \delta) \quad (12)$$

rezgő mágneses tér (a zavarótér) iránya és nagysága a hely függvényében változik. Az ábrán a (12) térnek a P ponton áthaladó erővonala is fel van tüntetve. A fordítóimpulzus



9. ábra. A protonrezonanciát a zavarótérnek az **F** földmágneses térre merőleges komponense kelti

Fig. 9. The resonance of protons is related to the component of perturbing field, perpendicular to geomagnetic field **F**

alatt uralkodó viszonyok a kiszemelt P pontban a *9b. ábrán* tanulmányozhatók részletesebben. A rajz a zavarótér $\hat{\mathbf{e}}$ irányvektorát és annak az **F** földmágneses térre merőleges $\hat{\mathbf{e}}_\perp$ komponensét is demonstrálja. A protonrezonanciát a fordítóimpulzussal keltett zavarótér **F** -re merőleges

$$\tilde{\mathbf{H}}_\perp(\omega_F t) = \hat{\mathbf{e}}_\perp \cdot H_1 \cdot \cos(\omega_F t + \delta) = \mathbf{H}_{1\perp} \cdot \cos(\omega_F + \delta) \quad (13)$$

komponense váltja ki. A (12) figyelembevételével, a *9a. ábrán* részben szereplő jelölésekkel a zavarótér e hatékony komponensének nagysága a P pontban

$$H_{1\perp} = \frac{\|[\mathbf{F} \times \mathbf{H}_1]\|}{F} = \sqrt{\left(H_{1,\rho} \cdot \cos\varphi \cdot \sin I - H_{1,z} \cdot \cos I\right)^2 + H_{1,\rho}^2 \cdot \sin^2 \cdot \varphi} \quad (14)$$

ahol $H_{1,\rho}$ és $H_{1,z}$ a fordítóimpulzus P pontbeli $\mathbf{H}_1$ mágneses térerősségének radiális, ill. vertikális komponense. Ezzel, a (10) alapján, a P ponthoz tartozó dV térfogatelemben fellépő transzverzális mágnesezettség nagysága a Δt hosszúságú fordítóimpulzust követően

$$M_\perp = M_{||} \cdot \sin\left(\gamma \cdot \frac{H_{1\perp}}{2} \cdot \Delta t\right) = M_{||} \cdot \sin\left(\gamma \cdot \frac{h_\perp}{2} \cdot m\right), \quad (15)$$

ahol

$$h_\perp = H_{1\perp}/i_0 \ , \quad (16)$$

és — a szakirodalmi gyakorlattal összhangban — bevezettük a fordítóimpulzus időtartamától és az i_0 áramerősség amplitúdótól függő

$$m = i_0 \cdot \Delta t \quad \text{„momentumot".} \quad (17)$$

A (6) és a (15) felhasználásával, a most még a gondolatban vízzel teljesen kitöltött $V/2$ féltérből eredő protonjel kezdeti amplitúdója

$$U_0^{z\geq 0} = \omega_F \cdot M_{||} \cdot \int_{V/2} h_\perp \cdot \sin\left(\frac{\gamma \cdot h_\perp}{2} \cdot m\right) \cdot dV \ . \quad (18)$$

nagyságú. A kutatott víz a valóságban porózus kőzetekből álló víztároló rétegekben helyezkedik el. Ezért a mérések folyamán kapott protonjel kisebb a fentinél, mégpedig

$$U_0 = \omega_F \cdot M_{||} \cdot \int_{V\to\infty} \Phi_f \cdot h_\perp \cdot \sin\left(\frac{\gamma \cdot h_\perp}{2} \cdot m\right) \cdot dV = \int_{V\to\infty} \Phi_f(\mathbf{r}\ ) \cdot S(\mathbf{r}; m) \cdot dV = U_0(m) \quad (19)$$

értékű, ahol $\Phi_f = \Phi_f(\mathbf{r})$ az $\mathbf{r}$ helyvektortól függő ún. *szabadfolyadék porozitás.* Lényegessége miatt a nyert összefüggés alakját is hangsúlyoztuk. Nyilvánvaló, hogy az U_0 amplitúdó összefügg a víztároló rétegek geometriájával és a bennük foglalt szabadvíz mennyiségével. (Az új fogalmak magyarázatát lásd később!) Gondoljuk át a (19) képletben a Φ_f porozitás mellett fellépő — a mérőelrendezés paraméterei alapján kiszámítható, tehát ismert — S súlyfüggvény viselkedését! E függvény jellege a (17) szerinti m momentum változtatásával — pl. a fordítóimpulzus Δt időtartamának módosításával — szabályozható. Ezért a méréssel letapogatott $U_0(m)$ karakterisztika információt hordoz a víztároló rétegek geometriájára és szabadvíztartalmára vonatkozóan. A megfelelő „inverz feladat megoldásával" az említett rétegadatok a mért $U_0(m)$ karakterisztika alapján megbecsülhetők. A kiértékelés során számolni kell azzal a körülménnyel, hogy mind a fordítópulzus maga, mind pedig a pórusvíz „válasza", tehát a keretantennában protonjelet indukáló mágneses tér is a közegben VLF elektromágneses hullámként, csillapodással terjed. A szükséges korrekciók elvégzéséhez ismerni kell a mérési pont vertikális ellenállásszelvényét.

KIEGÉSZÍTÉS

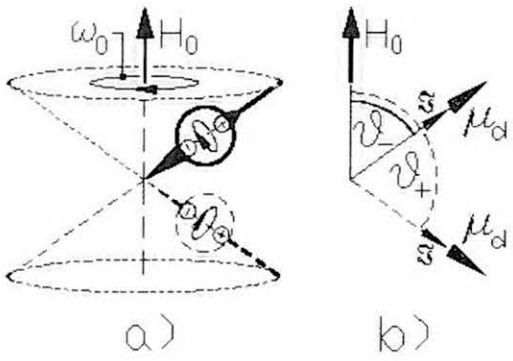
A protonprecesszió

A proton egy kicsiny mágnestű–pörgettyű kombinációnak tekinthető, melynek az a tulajdonsága, hogy mágneses térben precessziós mozgást végez (*10a. ábra).* Lévén ½ spinű részecske, $\boldsymbol{\mu}_d$ mágneses dipólusnyomatékának és $\mathfrak{I}$ spinvektorának precessziója csak két precessziós kúpon mehet végbe. A *10b. ábra* ismét hangsúlyozza, hogy a proton $\mathfrak{I}$ spinvektora és ezzel közös irányú $\boldsymbol{\mu}_d$ mágneses nyomatéka számára csupán két stabil precessziós kúp létezik. Ennek megfelelően a $\boldsymbol{\mu}_d$ nyomaték bármilyen $\mathbf{H}_0$ mágneses tér irányába eső stabil vetülete csupán a *11. ábrán* bejelölt μ_-, ill. μ_+ diszkrét értéket veheti fel. Az említett precesszió szögsebessége arányos a $\mathbf{H}_0$ mágneses tér erősségével:

$$\omega_0 = \gamma \cdot H_0 \ , \quad (20)$$

ahol $\gamma = 2{,}6753 \cdot 10^4$ radián/(gauss · s) a proton giro-

mágneses aránya. A precesszió az $\mathfrak{J}$, ill. a $\boldsymbol{\mu}_d$ vektor $\mathbf{H}_0$ mágneses térre merőleges irányú — ω_0 szögsebességgel forgó — $\boldsymbol{\mu}_\perp$ és $\mathfrak{J}_\perp$ komponensének következménye.



10. ábra. A proton precessziója mágneses térben

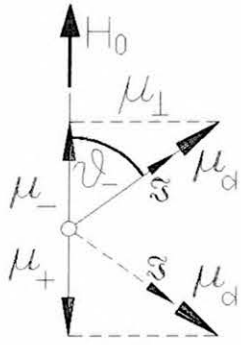
Fig. 10. Precession of proton in magnetic field

Egy $\mathbf{p}$ mágneses nyomaték energiáját a $\mathbf{H}$ mágneses térben az

$$E = -(\mathbf{p} \cdot \mathbf{H}) = -p \cdot H \cdot \cos\vartheta \qquad (21)$$

képlet fejezi ki, ahol ϑ a $\mathbf{p}$ és $\mathbf{H}$ vektorok közötti szög. A proton $\boldsymbol{\mu}_d$ mágneses nyomatékának energiája a $\mathbf{H}_0$ mágneses térben csupán két értéket vehet fel, melyek a *11. ábra* alapján, $|\mu_+| = |\mu_-| = \mu$ jelöléssel, a következők:

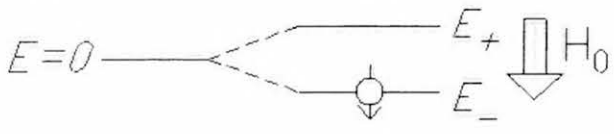
$$E_\pm = \pm\mu \cdot H_0 \ . \qquad (22)$$



11. ábra. $\boldsymbol{\mu}_d$ vetületei

Fig. 11. Projections of $\boldsymbol{\mu}_d$

A két lehetséges energiaszintet a *12. ábra* érzékelteti. (A $\mathbf{H}_0$ vektort a 11. ábrán felfelé, az energiaszinteket demonstráló 12. ábrán pedig lefelé irányítottuk!) A körrel szimbolizált proton energiája a 10a. ábrán feltüntetett pörgettyű helyzetére vonatkozik. Nyilvánvaló, hogy mágneses tértől mentes állapotban az $E_\pm$ energia zérus, és értelmetlen mágneses nyomaték-, ill. spinvektor vetületekről beszélni.



12. ábra. A proton két energiaszintje mágneses térben

Fig. 12. Energy levels of proton in magnetic field

A termikus relaxáció, a T_1 idő és a longitudinális mágnesezettség

Eddig a mágneses tér hatásának kitett egyedi protonok tulajdonságait vizsgáltuk. Foglalkozzunk most a vízbe ágyazott protonok együttesének viselkedésével. Mint már említettük, mágneses tér nélkül nincs értelme a spinek irányáról beszélni. Protonsokaság esetében ésszerű úgy fogalmazni, hogy mágneses tér nélkül a spinek iránya rendezetlen. A mágneses tér megjelenésének pillanatában a spinek (az $\mathfrak{J}$ spinvektorok és a $\boldsymbol{\mu}_d$ nyomatékvektorok vetületei) egyenlő valószínűséggel állnak be a mágneses térrel parallel és antiparallel irányba. Ezért, ha a spinvektorok kezdőpontjait egy pontba összetolhatnánk, az $\mathfrak{J}$ és a $\boldsymbol{\mu}_d$ vektorok a *13. ábrán* látható elrendeződési tendenciát mutatnák. A precessziós mozgások fázisszögei (egyenletesen) véletlen eloszlásúak, és a két mágneses energianívó egyenlő betöltöttségű (ld. a *16a. ábrát*). Természetesen homogén $\mathbf{H}_0$ mágneses térben az összes spin precessziója ugyanazzal az ω_0 frekvenciával folyik. A spinek felsorakozásával egyidejűleg megkezdődik a termikus relaxáció, amely a két energianívó betöltési arányát — a $\mathbf{H}_0$ mágneses térben esedékes termikus egyensúly követelményének megfelelően — fokozatosan átrendezi. Ugyanis kimutatható, hogy a mágneses tér megjelenésével a spinhőmérséklet megnövekszik, és ezért a spinrendszer és annak környezete — a „rács" — közötti termikus egyensúly megbomlik.

A vízben a kisebb-nagyobb elektromos töltésaszimmetriával bíró vízmolekulák hőmozgást végeznek, minek folytán szomszédságukban fluktuáló mágneses tereket keltenek. (A mozgó elektromos töltés mágneses teret keltő elektromos áramnak felel meg.) A rövidség kedvéért a protonokat beágyazó, hőmozgást végző molekulák összességére a *„rács"* kitétellel szokás hivatkozni. A fluktuáló terek a két mágneses energianívó között olyan spin átmeneteket gerjesztenek, melyek révén a spinrendszer és a rács közötti hőmérsékletkülönbség fokozatosan kiegyenlítődik. (Termikus egyensúlyban a spinrendszer hőmérsékletét csökkentő és növelő spin átmenetek száma egyenlővé válik. A *14. ábrán* érzékeltetett spin átmenet a spinrendszert fűti, a rajzként mellőzött ellenkező irányú pedig hűti.) Az irodalomban a fluktuáló terek említett közvetítő szerepére gyakran a *„spin–rács kölcsönhatás"* kitétellel utalnak. A spin–rács kölcsönhatás által előidézett spin átrendeződési folyamatot, vagy ami ezzel egyenértékű, a spinrendszer és a rács hőmérséklet-különbségének kiegyenlítődési folyamatát nevezzük *termikus* vagy *longitudinális relaxációnak.* Ahogyan ezt a *15.* és a *16b. ábra* is érzékelteti, a mágneses térben lefolyó termikus relaxáció miatt az E_- alsó energiaszint betöltöttsége, a felső rovására, fokozódik. Így a vízben — a μ_- mágneses nyomaték vetületek többletéből — a $\mathbf{H}_0$ mágneses tér irányába proton eredetű makroszkopikus mágneses nyomaték alakul ki. A 15. ábrán e makroszkopikus mágneses nyomatéknak a térfogategységre vonatkoztatott vektora, az $\mathbf{M}_{||}$ mágnesezettség van bejelölve. A termikus relaxáció folyamán az $\mathbf{M}_{||}$ mágnesezettség nagysága — a $\mathbf{H}_0$ mágneses tér megjelenésétől számított t idő függvényében az

$$M_{\parallel} = M_{\parallel 0} \cdot (1 - e^{-\frac{t}{T_1}}) \qquad (23)$$

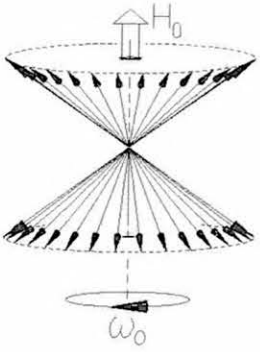
összefüggést követve — addig növekszik, amíg el nem éri $M_{\parallel 0} = \chi \cdot H_0$ egyensúlyi értékét. A termikus relaxáció sebességét a — a spin–rács kölcsönhatás erősségére is jellemző — T_1 termikus relaxációs idő szabja meg. Ha a spin–rács kölcsönhatás gyenge, akkor a termikus relaxáció, ill. a spinrendszer és a rács hőcseréje lassú, mely esetben T_1 értéke nagy. A termikus relaxációval kialakult egyensúlyi állapotban a két energiaszint betöltési arányát a *Boltzmann*-statisztika írja le:

$$\frac{N_+}{N_-} = \frac{e^{-\frac{E_+}{k \cdot T}}}{e^{-\frac{E_-}{k \cdot T}}} = e^{-\frac{\Delta E}{k \cdot T}} = \beta, \qquad (24)$$

ahol N_+ az E_+ és N_- az E_- energiájú spinek száma a térfogategységben; k a *Boltzmann*-állandó, továbbá T a spinrendszer és a rács közös — tehát egyensúlyi — abszolút hőmérséklete. ΔE az energiaszintek energiakülönbsége. A *Planck*-féle h hatáskvantum felhasználásával, ill. a $\hbar = h/2\pi$ szokásos jelöléssel

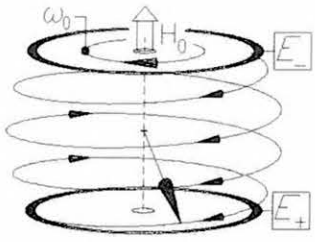
$$\Delta E = \omega_0 / 2\pi \cdot h = \gamma \cdot H_0 \cdot \hbar \qquad (25)$$

a precessziós frekvenciával azonos ω_0 frekvenciájú foton energiája. (A h jelölést most más jelentéssel használjuk, mint korábban!) Belátható, hogy a (24) képletben szereplő $\Delta E/(k \cdot T)$ hányados — szokásos körülmények között — nagyon kicsi, következésképpen, a β betöltési arány majdnem jelentéktelen eltéréssel egységnyi. Ennek megfelelően a *16b. ábra*, hasonlóan a 15. ábrához, csupán arra szolgál, hogy hangsúlyozza a betöltési arány módosulását és a módosulás irányát, a módosulás mértékét nagyon eltúlozva a ténylegeshez képest. Lényegileg a $\Delta E/(k \cdot T)$ hányados szélsőségesen kis értékének következménye a magmágneses szuszceptibilitás „kellemetlenül" alacsony értéke. (Vízre $\chi = 3{,}3 \cdot 10^{-10}$.) Érdemes a termikus relaxációról elmondottakat egy rövid megjegyzéssel kiegészíteni: a termikus relaxációt valójában a spin–rács kölcsönhatást létesítő fluktuáló mágneses mező frekvenciaspektrumának ω_0 frekvenciájú komponense váltja ki. Ez úgy is megfogalmazható, hogy a spin–rács kölcsönhatás az említett fluktuáló terek ω_0 frekvenciájú fotonjainak következménye.



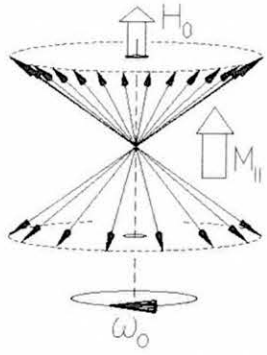
13. ábra. A spinek elrendeződése a $\mathbf{H}_0$ mágneses tér megjelenésekor

Fig. 13. Grouping of spins at the moment the magnetic field $\mathbf{H}_0$ is switched on



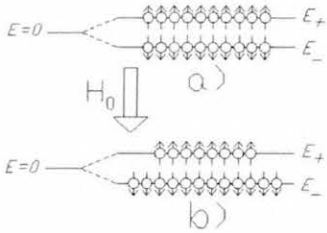
14. ábra. A két lehetséges spinátmenet egyikének illusztrálása

Fig. 14. Illustration of one of the two possible spin transitions



15. ábra. A spinek elrendeződése a termikus relaxáció hatására

Fig. 15. Grouping of spins resulted by thermal relaxation



16. ábra. A 13., ill. a 15. ábrához tartozó mágneses energiaszintek

Fig. 16. Magnetic energy levels belonging to Fig. 13 and Fig. 15, resp.

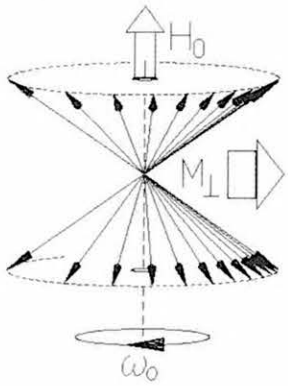
A T_1 idő kérdésének tanulmányozásához terjesszük ki érdeklődésünket általában a hidrogéntartalmú folyadékokra, melyeknek a víz csupán egyike! Ez azért érdekes, mert kiderült, hogy T_1 a folyadék viszkozitásának függvénye, mégpedig a viszkozitás növekedésével T_1 csökken. A jelenség okára szemléletes magyarázat is adható. A protonokat hordozó molekulák hőmozgást végeznek, és ezért — az említett fluktuáló mágneses mezőben — rendezetlenül ide-oda vándorolnak. Ha a precesszió egy periódusára egy-egy molekulának sok helyváltoztatása esik és a helyváltoztatások jelentékenyek, akkor a fluktuáló tér zavaró hatása a protonok precessziós mozgására tendenciájában „kiegyenlítődik", más szóval, a zavaró hatás átlagosan alig érvényesül. Ez esetben tehát a spin–rács kölcsönhatás gyenge. Mikor lehet gyakori és jelentős a molekulák helyváltoztatása? Akkor, ha a molekulák transzlációs hőmozgása eléggé akadálymentes, vagyis amikor a folyadék viszkozitása kicsi. Következésképpen, kis viszkozitású folyadékoknál a spin–rács kölcsönhatás gyenge, vagyis T_1 nagy. A megállapítás fordítva is igaz: a nagy viszkozitású folyadékok T_1 ideje kicsi. (Vegyük észre, hogy nagyrészt a molekulák mobilitása szabályozza be a T_1 időt! Persze a T_1 termikus relaxációs idő alakításában más tényezők is szerepet játszanak, mely tényezők áttekintésétől itt eltekintünk.) Érdemes hangsúlyozni, hogy a spinrendszer minden változásra termikus és/vagy a később körvonalazandó transzverzális relaxációval reagál. Tegyük fel például, hogy a $\mathbf{H}_0$ mágneses térben $\mathbf{M}_{\parallel 0} = \chi \cdot \mathbf{H}_0$ mágnesezettség alakult ki a protonmintában és a $\mathbf{H}_0$ tér a $t = 0$ időpontban megszűnik! Következmény: működésbe lép a mágnesezettség felszámolására irányuló termikus relaxáció. A folyamatot az

$$\mathbf{M}_{\parallel} = \mathbf{M}_{\parallel 0} \cdot e^{-\frac{t}{T_1}} \qquad (26)$$

összefüggés írja le.

A transzverzális mágnesezettség, a transzverzális relaxáció és a T_2, ill. T_2^* transzverzális relaxációs idő

Transzverzális mágnesezettség az által alakul ki, hogy valamilyen okból a spinek precessziójának fázisszögei a *17. ábrán* érzékeltetett módon rendeződnek. (Vesd össze a 13. és 15. ábrával!) Nyilvánvaló, hogy a rendeződés következménye egy, a $\mathbf{H}_0$ mágneses térre merőleges makroszkopikus mágneses nyomaték megjelenése, mely nyomaték



17. ábra. A transzverzális mágnesezettség eredete

Fig. 17. Origin of transverse magnetisation

a precessziós frekvenciával forog. A rajzon e nyomaték térfogategységre eső hányadának vektora, az $\mathbf{M}_{\perp}$ transzverzális mágnesezettség van bejelölve. A fázisszögek rendezett állapota nem stabil. Ugyanis a szomszédos spinek (a szomszédos $\boldsymbol{\mu}_d$ mágneses nyomatékok) egymás mozgását mágneses terükkel kölcsönösen zavarják. Ez a *spin–spin kölcsönhatás*, a már említett *spin–rács kölcsönhatással* közösen, a precessziós szögek természetes véletlen-eloszlását igyekszik helyreállítani. A folyamatot, melynek eredményeként a transzverzális mágnesezettség fokozatosan megszűnik, *transzverzális relaxációnak* nevezzük. A transzverzális relaxáció sebességét a T_2 *transzverzális relaxációs idő* méri. Eddig a $\mathbf{H}_0$ mágneses teret homogénnek vettük. A homogén térben minden egyes spin precessziója ugyanazzal az ω_0 frekvenciával folyik. Legyen most $\mathbf{H}_0$ inhomogén! Következmény: mágneses térben a spinek precessziós frekvenciája helyről helyre valamelyest változik, mely körülmény a transzverzális mágnesezettség megszűnését felgyorsítja. Az elemi mágneses nyomatékok kissé eltérő precessziós frekvenciája miatt a fázisszögek *17. ábrán* demonstrált rendezettsége hamarabb szétesik, mint ahogyan ez magából a T_2 időből következne. E felgyorsult transzverzális relaxáció ütemének jellemzésére vezették be a T_2^* transzverzális relaxációs időt.

Magától értetődik, hogy homogén mágneses térben $T_2^* = T_2$. Érdemes még egyszer említeni: a T_2 időt a spin–rács kölcsönhatás és a spin–spin kölcsönhatás együttesen szabja meg. Víznél a spin–rács kölcsönhatás szerepe dominál, így — homogén mágneses térben — T_2^* csak nagyon kicsivel rövidebb T_1-nél. Persze inhomogén mágneses térben a két idő jelentősen különbözhet. Látni fogjuk, hogy a pórusvízben a T_1 idő több okból is leeshet. Az NMR eljárás szempontjából is lényeges a következő körülmény: a T_1 idő módosulása a T_2^* idő megváltozását vonja magával, továbbá, hogy T_2^* megváltozása T_1 módosulásával azonos értelmű. Következtetés: akár homogén, akár pedig inhomogén, sztatikus mágneses térben T_1 viselkedését — kvalitatív értelemben — T_2^* viselkedése is tükrözi.

A pórusvíz magmágneses „szerkezete"

Mint általában a molekulák, a kőzetpórusokban lévő víz molekulái is hőmozgást végeznek. A vízzel nedvesített pórusokban a pórusfal a molekulák szabad mozgását korlátozza. Különösen erős ez a hatás a pórusfalhoz tapadó vízfilmben, melynek makroszkopikus kihatása úgy értelmezendő, hogy e rétegben a víz viszkozitása látszólag megnő. Következmény: a termikus relaxáció sebességének fokozódása, vagyis a termikus relaxációs idő lecsökkenése a zavartalan víz — megkülönböztető jelöléssel — T_1^0 idejéhez képest. A vízfilmben a termikus relaxáció felgyorsulásához hozzájárulhat még egy másik körülmény is. Egyes ásványok kristályhibáihoz ún. paramágneses centrumok társulnak. Más szóval, a kristályrácsban kompenzálatlan (páratlan) elektronspinnel bíró hibahelyek lépnek fel, melyek környezetében a magányos elektronok „erős" mágneses nyomatékának mágneses terei közvetlenül érvényesülhetnek. Jelen esetben csupán a pórusfalon elhelyezkedő paramágneses centrumok szerepe érdekes. E centrumok a megnövekedett viszkozitású vízfilmben fokozottan zavarják a vízmolekulákba ágyazott protonok precessziójét, és ezáltal itt a termikus relaxációt szélsőségesen felgyorsítják. Persze a felgyorsulás mértéke függ a pórusfalon fellépő paramágneses centrumok felületi sűrűségétől. (Amíg pl. homokoknál, homokköveknél ez a sűrűség jelentős, addig mészkövek esetében elhanyagolható.)

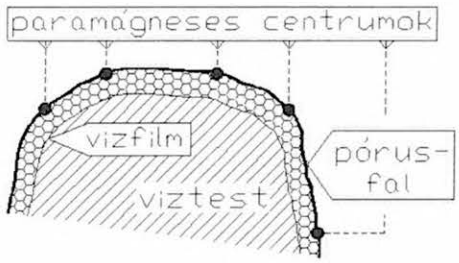
Összegezve a vízfilm kérdésében eddig elmondottakat: a vízzel nedvesített pórusokban, amikor a pórusfal mentén vízfilm alakul ki, a pórusfal hatást gyakorol a vízfilm termikus relaxációjára. E *„felületi hatás"* az eredetileg T_1^0 termikus relaxációs idejű víz relaxációját felgyorsítja. A felgyorsulás mértékét a felületi hatás nagysága szabja meg. Ez pedig főleg a pórusfalon fellépő paramágneses centrumok felületi sűrűségének függvénye; a felületi sűrűség növekedésével a felületi hatás fokozódik.

A vízzel nedvesített pórusokban a víz egy része — tapadóvízként — a vízfilmben foglal helyet, a másik része pedig — nyomással kiszorítható mobilis víz formájában — (a többnyire) a pórusvíz zömét magában foglaló víztestben van jelen (*18. ábra.*) A diffúzió folyamatos molekulacserét létesít a vízfilm és a víztest molekulái között. Azon elvi esetben, ha a molekulacsere nem működne, a víztest termikus relaxációs ideje azonos lenne a zavartalan víz T_1^0 idejével. A diffúziós keveredés következtében azonban a víz-

film erős termikus relaxációja a víztestben is érezteti hatását: a víztest egy részének vagy teljes egészének termikus relaxációja felgyorsul. Ahhoz, hogy a felgyorsulás az egész víztestre kiterjedjen, a víztest mérete kisebb kell legyen, mint a vízmolekulák

$$\lambda = \sqrt{D \cdot T_1^0} \approx 10^{-3} \text{ cm} \qquad (27)$$

rendű diffúziós úthosszúsága, ahol D a vízmolekulák öndiffúzió együtthatója. Ez esetben a vízfilm-molekulák a teljes víztestet még azelőtt elárasztathatják, mielőtt annak T_1^0 időállandójú zavartalan relaxációja lefolyhatna, ill. előrehaladott állapotba jutna. Nyilvánvaló, hogy a vázolt feltétel mellett a vízfilm–víztest kölcsönhatás következménye (a víztest eredeti T_1^0 idejének lecsökkenése valamilyen T_1-re) annál markánsabb lesz, minél erősebb a felületi hatás. Amennyiben a víztest a diffúziós úthossznál terjedelmesebb, az elárasztás (azaz a vízfilm- és a víztest-molekulák bizonyos hányadának kicserélődése) csak részleges lehet. Ilyenkor a következő tendencia érvényesül: a víztest egy T_1 idejű „érintett" és egy T_1^0 idejű „érintetlen" zónára tagolódik. (A termikus relaxáció szempontjából a víztest kétkomponensűvé válik.)



18. ábra. A pórusvíz szerkezete

Fig. 18. Structure of interstitial water

Eltekintve az igen kis pórusoknál fennálló viszonyoktól, a pórusokban lévő víz zöme a víztestben foglal helyet. Ezért rendszerint a víztest- és a pórusméret — kis elhanyagolással — azonosnak vehető. (A vízfilm térfogata a víztest térfogatához képest jelentéktelen.) Pusztán szemléleti alapon is ésszerű arra számítani, hogy a víztest teljes elárasztása esetén és adott felületi hatás mellett a víztest termikus relaxációjának felgyorsulását az

$$s = \text{pórusfelület}/\text{pórustérfogat} \qquad (28)$$

fajlagos pórusfelület szabja meg, mégpedig s növekedésével a relaxáció üteme fokozódik, tehát T_1 csökken. Ez azt jelenti, hogy a T_1 idő együtt változik a pórusmérettel és a két mennyiség módosulása azonos értelmű.

Olyan kőzettípusra, melynél a teljes elárasztás megvalósul, jó példát szolgáltatnak a homokkövek. Ugyanis itt a (27) szerinti diffúziós úthossz nagyobb, mint a tipikus pórusméret. A másik érdekessége a homokköveknek, hogy esetükben a felületi hatás, azaz a paramágneses centrumsűrűség igen nagy. A vázolt körülmények között a víztest (gyakorlatilag az egész pórusvíz) termikus relaxációs idejére az alábbi összefüggés szerkeszthető meg:

$$T_1 = T_1^0 \cdot \frac{\tau + T_s^0}{\tau + T_s^0 + s \cdot d \cdot T_1^0} \,. \qquad (29)$$

Itt τ a diffúzió időállandója, T_s^0 a kölcsönhatásmentesnek képzelt vízfilm időállandója, d a vízfilm vastagsága, és s a (28) definícióval megadott fajlagos pórusfelület.

Nagy pórusokban, melyek tulajdonságai éppen a víztároló rétegek szempontjából érdekesek, a víztest elárasztása csak részleges; esetleg csupán a víztest elhanyagolható térfogathányadára terjed ki. Ilyenkor a víztest — a T_1 időállandóra nézve — többkomponensű. Ha az elárasztott térfogathányad jelentéktelen, akkor a víztest gyakorlatilag egykomponensű, és $T_1 = T_1^0$-nak vehető. Érdekes, hogy ezt a következtetést formálisan a víztest teljes elárasztását feltételező (29) összefüggés is magában foglalja. Ugyanis nagy pórusokra, vagyis az $s \to 0$ feltételezéssel, a $T_1 = T_1^0$ értéket adja.

A szabadfolyadék és a szabadfolyadék porozitás

Idézzük fel a protonjel lefolyását bemutató (7) képletet:

$$U = U_0 \cdot \mathrm{e}^{-\frac{t}{T_2^*}} \cdot \cos(\omega_F \cdot t + \varepsilon) \,. \qquad (30)$$

A korábban elmondottak értelmében a T_2^* idő együtt változik a pórusfolyadékra jellemző T_1 idővel. Ezért a protonjel T_2^* időállandója a fajlagos pórusfelületről, ill. vele összefüggésben a pórusokban jelen lévő víz mobilitásáról hoz információt. Minél jobban megközelíti T_2^* a zavartalan víz transzverzális időállandóját, annál jelentősebb a mobilitás. Ha egy víztároló rétegben a földmágneses tér „homogén", akkor a víztest — azaz gyakorlatilag az egész pórusvíz — időállandója kb. a $0{,}05 \le T_2^* \le 1$ s tartományba esik. Ferromágneses ásványok jelenléte a tároló rétegben az uralkodó mágneses tér inhomogenitását eredményezi, így a T_2^* időt lecsökkenti.

Bármely porózus kőzetben a pórusok méretei széles határok között változnak, és hasonlóan viselkedik az egyes pórusokhoz tartozó fajlagos pórusfelület is. Ezért a vizes kőzetekből eredő protonjel elvileg mindig többkomponensű:

$$U = \sum_i U_{0,i} \cdot \mathrm{e}^{-\frac{t}{T_{2,i}^*}} \cdot \cos(\omega_F \cdot t + \varepsilon_i) \,, \qquad (31)$$

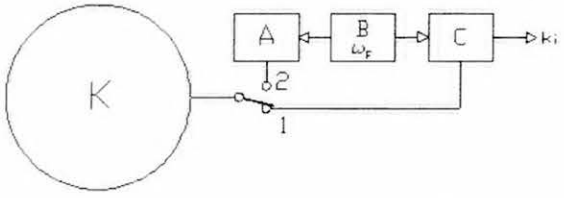
ahol $U_{0,i}$ a $T_{2,i}^*$ transzverzális relaxációs idejű vízkomponens elektromotoros erő járulékának kezdeti amplitúdója. A nagyméretű pórusok tartományában a protonjel vázolt heterogenitását az is fokozhatja, hogy a víztestben — a részleges elárasztás miatt — a termikus relaxáció üteme zonális eltérést mutathat. A (31) képlettel kifejezésre juttatott elméleti elvárással szemben a tapasztalat azt mutatja, hogy a tényleges mérések során kapott jelek rendszerint közel egykomponensűek, valamelyik $T_{2,j}^*$ idejű vízkomponens térfogati dominanciája miatt.

Technikai okokból a mérőberendezéssel csupán a kb. $T_2^* \ge 0{,}1$ s időállandójú protonjel komponensek együttese észlelhető. Ezzel a vízfilm és a „nem eléggé mobilis" víz a megfigyelésből ki van zárva. A módszerrel kimutatható vizet „*szabadvíznek*" nevezzük. (A kőolajkutatásban — a

víz és a szintén proton-paramágneses szénhidrogének együttes jelenlétének okából — vezették be a *„szabadfolyadék"* fogalmát.) A szabadvíz és a szabadfolyadék definíciójából önként adódik a *szabadfolyadék porozitás* fogalma: az a porozitáshányad, amely szabadvizet, ill. szabadfolyadékot tartalmaz. A szabadfolyadék maga és a szabadfolyadék porozitás meglehetősen rugalmas fogalmak, mert — a mérőberendezés tulajdonságából adódóan — a kimutatható pórusfolyadék mennyiségét a formációban uralkodó mágneses tér inhomogenitása is befolyásolja.

A mérőberendezés elvi sémája

A mérőberendezés nagyon leegyszerűsített elvi sémáját a *19. ábra* mutatja. *K* a keretantennát, *A* a teljesítményerősítőt, *B* az $\omega_F = \gamma \cdot F$ frekvenciájú oszcillátort, *C* a protonjel vételére szolgáló szelektív erősítőt jelöli. A földmágneses tér *F* erőssége a helyszínen protonmagnetométerrel megmérhető és ennek alapján a *B* oszcillátor frekvenciája beszabályozható. Az *A* és a *C* erősítőt a *B* oszcillátor vezérli. A mérés bevezető szakaszában a kapcsoló Δt időtartamra a *2* állásba vált. Így az *A* teljesítményerősítőből a *K* keretantennába táplált ω_F frekvenciájú, i_0 erősségű áram mágneses tere létrehozza a megkívánt $m = i_0 \cdot \Delta t$ momentumú fordítóimpulzust. A fordítóimpulzus befejeződésével a kapcsoló az *1* állásba billen. A *C* erősítő kimenetén megjelenő, elkerülhetetlenül zajos protonjel digitalizálható és feldolgozható.



19. ábra. Az NMR berendezés elvi sémája

Fig 19. Simplified conceptual scheme of the NMR instrument

A Bloch-egyenletek

A relaxációs jelenségeket elhanyagolva, a proton eredetű **M** mágnesezettség mozgását a **H** mágneses térben a

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \cdot [\mathbf{M} \times \mathbf{H}] \qquad (32)$$

pörgettyűegyenlet írja le, ahol γ a proton giromágneses aránya. Ezt az egyenletet a T_1 időállandójú longitudinális, és a T_2^* időállandójú transzverzális relaxáció figyelembe vételére BLOCH így egészítette ki:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} - \gamma \cdot [\mathbf{M} \times \mathbf{H}] + \begin{bmatrix} \frac{M_x}{T_2^*} \\ \frac{M_y}{T_2^*} \\ \frac{M_z}{T_1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{M}{T_1} \end{bmatrix}, \qquad (33)$$

ahol a vektorkomponensek szerint $\mathbf{M} = \mathbf{M}(M_x, M_y, M_z)$ és $\mathbf{H} = \mathbf{H}(H_x, H_y, H_z)$ értendő. A (33) vektoregyenlet egy három egyenletből álló differenciálegyenlet-rendszernek felel meg. Ezért az egyenletet az irodalomban *Bloch*-féle egyenletekként idézik. Az egyenletrendszer megfelelő megoldásából vezethető le pl. a protonjel lefolyását leíró (7) képlet. Az esetben, amikor a relaxációk hatása a precessziós periódus alatt csak kis mértékben érvényesül, a mágnesezettség viselkedésének tanulmányozásához (első közelítésben) elegendő a (32) közönséges pörgettyűegyenletre támaszkodni.

IRODALOM

ABRAGAM A. 1961: The principles of nuclear magnetism. Oxford University Press, New York

GEV I., GOLDMAN M., RABINOVICH B., RABINOVICH M., ISSAR A. 1996: Detection of water level in fractured phreatic aquifers using nuclear magnetic resonance (NMR) geophysical measurements. J. of Appl. Geophys. **34**, 277–282

GOLDMAN M., RABINOVICH B., RABINOVICH M., GILAD D., GEV I., SCHIROV M. 1994: Application of integrated NMR-TDEM method in groundwater exploration in Israel. J. of Appl. Geophys. **31**, 27–52

LEGCHENKO A., BEAUCE A., GUILLEN A., VALLA P., BERNARD J. 1997: Natural variations in the magnetic resonance signal used in PMR groundwater prospecting from the surface. European J. of EEGS **2**, 173–190

LEGCHENKO A., SHUSHAKOV O. 1998: Inversion of surface NMR data. Geophysics **63**, 1

LÖSCHE A. 1957: Kerninduction. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin

SHIROV M., LEGCHENKO A. 1991: A new direct non-invasive groundwater detection technology for Australia. Expl. Geophys. **22**, 333–338

SHUSHAKOV O. 1996: Groundwater NMR in conductive water. Geophysics **61**, 4, 998–1006

SLICHTER C. P. 1980: Principles of magnetic resonance. Springer Verlag, Berlin

SOHÁR P. 1976: Mágneses magrezonancia spektroszkópia. Akadémiai Kiadó, Budapest

SZEMERÉDY P. 1986: A szivárgási és a nukleáris mágneses paraméterek kapcsolata porózus kőzeteknél. Magyar Geofizika **XXVII**, 2

TIMUR A. 1969: Producible porosity of sandstones investigated through nuclear magnetic resonance principles. The Log Analyst **10**, 1, 3–12

TRUSHKIN D. V., SHUSHAKOV O. A., LEGCHENKO A. V. 1994: The potential of a noise-reducing antenna for surface NMR groundwater surveys in the Earth's magnetic field. Geophys. Prosp. **42**, 855–862

TRUSHKIN D. V., SHUSHAKOV O. A., LEGCHENKO A. V. 1995:: Surface NMR applied to an electroconductive medium. Geophys. Prosp. **43**, 623–633

Szemerédy Pál