

ICS 91.100
CCS P 40

T/GRM

中关村绿色矿山产业联盟团体标准

T/GRM XXXX—XXXX

岩石未冻水含量核磁共振测试规程

Rules for Nuclear Magnetic Resonance Testing of Unfrozen Water Content in Rocks

(征求意见稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中关村绿色矿山产业联盟 发布

目 次

前言	11
1 范围	3
2 规范性引用文件	3
3 术语和定义	3
4 测试原理与方法	3
4.1 测试原理	3
4.2 测试方法	3
5 仪器设备	4
5.1 核磁共振测试系统	4
5.2 辅助设备	4
5.3 系统校准与验证	4
6 样品制备与处理	4
6.1 样品制备	4
6.2 样品饱和	4
6.3 样品包裹与转移	5
7 测试步骤	5
7.1 仪器准备与参数设置	5
7.2 初始核磁信号测量	5
7.3 负温下核磁信号测试	5
7.4 结束测试	5
8 数据处理与表达	6
8.1 数据处理	6
8.2 结果表达	6
9 质量控制与安全	6
9.1 质量控制	6
9.2 安全	6
附录	错误！未定义书签。
附录 A (资料性) 岩石未冻水含量核磁共振测试结果记录表格	7

前　　言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本标准由中关村绿色产业联盟提出并归口。

本标准起草单位：武汉大学、珠江水利委员会珠江水利科学研究院、武汉科技大学、中国科学院武汉岩土力学研究所、大同大学、湖南科技大学、中国水利水电第七工程局有限公司、河北钢铁集团滦县司家营铁矿有限公司

本标准主要起草人：吴志军、翁磊、刘夕奇、黄诗冰、丁腾腾、康永水、储昭飞、杨东辉、张旗、罗冉、卢海峰、徐翔宇、吴秋红、田益琳、王世鸣、陈正红

岩石未冻水含量核磁共振测试规程

1 范围

本文件规定了岩石未冻水含量核磁共振测试的测试原理与方法、仪器设备、样品制备与处理、测试步骤、数据处理与表达和质量控制与安全。

本文件适用于岩石在温度-50℃至0℃内未冻水含量测试。土样、混凝土等其他岩土类材料可参照使用。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 29172 岩心分析方法

GB/T 42035 煤和岩石孔径分布的测定 核磁共振法

GB/T 50266 工程岩体试验方法标准

SY/T 6490 岩样核磁共振参数实验室测量规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 未冻水 unfrozen water

在低于冻结点的负温条件下，岩石孔隙中仍未发生冻结的液态水。

3.2 未冻水含量 unfrozen water content

在特定负温条件下，岩石中未冻水质量与岩石干燥质量的比值，以百分比表示。

3.3 弛豫 relaxation

核自旋系统受射频脉冲扰动后，从非平衡状态恢复到热平衡状态的过程。

3.4 横向弛豫时间 transverse relaxation time (T_2)

核磁共振信号在垂直于静磁场方向上衰减的时间常数，与岩石孔隙结构及流体性质密切相关。

3.5 T_2 谱 T_2 spectrum

通过反演核磁共振衰减信号得到的横向弛豫时间分布图谱。

4 测试原理与方法

4.1 测试原理

岩石孔隙水中的氢核在静磁场中会发生核磁共振，采用 CPMG 脉冲序列可采集回波信号。该信号的初始幅值与样品内液态水中氢核总量成正比。当温度降至冰点以下，岩石孔隙中的液态水冻结成冰。固态冰中氢核的横向弛豫时间小于 $100\mu\text{s}$ ，在常规低场核磁共振仪设定的回波间隔下，信号已完全衰减，无法被探测。而未冻液态水中的氢核仍具有大于 1 ms 的弛豫时间，产生被有效采集的信号。在特定负温下测得的核磁共振信号幅值仅来自于该温度下岩石内的未冻水。

4.2 测试方法

本文件采用变温核磁共振信号幅值标定法。该方法通过高精度温控系统使饱和岩石样品经历从+25℃的正温降至-50℃的目标最低负温的连续或步进式降温过程，并在每个预设的温度平衡点稳定后，精确测量核磁共振信号。通过将负温点信号幅值与初始完全饱和信号幅值归一化处理，并结合样品含水质量，计算得到不同温度下的未冻水含量，绘制未冻水含量随温度变化的曲线。

5 仪器设备

5.1 核磁共振测试系统

核磁共振测试系统应包括下列内容：

- 1) 磁体系统：主磁场强度不应大于 0.5T，磁场均匀性在样品区域内不应大于 100ppm，应按 GB/T 42035 的规定执行。
- 2) 射频系统：射频发射功率应足以产生 90°和 180°脉冲，脉冲宽度稳定性应优于±1%。探头线圈直径应与样品匹配，信噪比（SNR）对于 0.01% CuSO₄的标准水样单次扫描不应低于 50: 1。
- 3) 温控系统：温度控制范围应至少覆盖-60℃~+40℃，控温精度不应低于±0.2℃，样品腔体内的温度场均匀性应在±0.2℃内，系统应具备实时监测和记录样品实际温度的能力。
- 4) 数据采集与处理系统：应具备 CPMG 序列采集、信号累加，T₂谱反演及信号幅值自动提取功能。反演算法应按 SY/T 6490 的规定执行。

5.2 辅助设备

辅助设备应包括下列内容：

- 1) 真空饱和装置：包括真空泵、饱和器及脱气水供给系统，真空泵最大压力不应低于 0.1MPa。
- 2) 恒温箱：用于样品在室温 25℃下养护和初始信号测量。
- 3) 电子天平：测量范围宜为 0g~500g，感量 0.001g。
- 4) 游标卡尺：精度应为 0.02mm。

5.3 系统校准与验证

系统校准与验证应包括下列内容：

- 1) 温度传感器校准：应每年至少一次对温度传感器校准。
- 2) 核磁信号定量线性验证：定期使用已知体积的标准水样测试，验证信号幅值与液态水体积在仪器量程内的线性关系，线性相关系数 R² 应大于 0.995。

6 样品制备与处理

6.1 样品制备

6.1.1 样品制备时，应用钻机、切割机等设备从岩芯或岩块上制取标准试样，宜加工成直径 50 mm×高度 100 mm 的圆柱体试样，应按 GB/T 29172 的规定执行。

6.1.2 加工过程中应避免振动和加热，应防止改变岩石的原始结构。

6.1.3 岩样宜选择结构完整、无明显裂隙的岩样。对于非均质性强的岩石，应制备平行试样或增大试样尺寸增强代表性。

6.1.4 岩样应记录样品编号、岩性、取样位置等信息。

6.1.5 样品尺寸应与核磁共振探头的线圈直径和温控腔体的尺寸相匹配，应确保样品顺利放入并处于均匀的射频场和温控系统中。

6.1.6 样品饱和

6.1.7 烘干时，应将样品置于 (105±0.5) ℃的烘箱内烘至恒重，间隔 2h 质量变化不应超过 0.1%，记录干燥质量 m_d。

6.1.8 真空饱和应按下列步骤执行：

- 1) 将烘干冷却后的样品放入真空饱和装置。
- 2) 启动真空泵，缓慢抽真空至绝对压力不大于 100 Pa，并在此状态下保持至少 4h。

- 3) 在维持真空的条件下,通过导管缓慢注入经蒸馏水,注入速度应防止气泡卷入。液面应完全淹没样品并高出顶面2cm以上。
- 4) 继续在真空状态下静置4h。
- 5) 缓慢恢复至常压,将样品继续浸泡在水中不少于48h。

6.2 样品包裹与转移

6.2.1 饱和完成后,宜用湿润的滤纸或薄纱布快速擦去样品表面的流动水珠,立即称取饱和质量 m_{sat} 。从水中取出到称量完成的时间应控制在30秒以内。

6.2.2 饱和样品宜使用聚四氟乙烯薄膜密封包裹。包裹后宜再次称重,验证密封有效性。

7 测试步骤

7.1 仪器准备与参数设置

7.1.1 系统稳定时,应提前24h开机预热核磁共振波谱仪,磁体温度应稳定在规定值 $32\pm0.1^{\circ}\text{C}$ 内。

7.1.2 仪器调试时,应按GB/T 42035的规定进行系统匀场、 90° 和 180° 脉冲宽度校准,应进行信噪比验证:

- 1) 对标准试样进行单次扫描,其信噪比应不低于50:1;
- 2) 通过CPMG序列采集的回波信号,其单个回波形应对称,整体包络线应平滑衰减。

7.1.3 关键参数设定应符合下列规定:

- 1) 回波间隔:应根据待测样品的最短 T_2 成分设定,应远小于最短 T_2 值,宜设置为 $0.1\text{ms} \sim 0.3\text{ms}$ 。
- 2) 等待时间:应大于样品在室温下最长 T_2 成分的 $3 \sim 5$ 倍。可通过测试不同等待时间下的信号幅值确定,当信号幅值不再随等待时间增加而增大时,应确定为合适的等待时间。
- 3) 回波个数:应保证采集到的回波串衰减至噪声水平。回波个数不小于等待时间/(回波间隔)/2可作为初步估算。
- 4) 累加次数:初始设定为16或32。测试信号信噪比不足,可适当增加累加次数提高信噪比;增加累加次数可延长单次测量时间。
- 5) 回波间隔宜为 0.2ms ,等待时间宜为 $3000\text{ms} \sim 5000\text{ms}$,回波个数宜为 $8000 \sim 12000$,累加次数宜为 $16 \sim 32$ 。

7.2 初始核磁信号测量

初始核磁信号测量应按下列步骤执行:

- 1) 密封好的饱和样品置于温控系统中,设置为 $+25^{\circ}\text{C}$,恒温至少4h。
- 2) 根据待测样品直径选择内径为60mm的核磁共振探头,放入磁体中央位置。
- 3) 将饱和样品放入探头内,采用CPMG序列采集核磁共振衰减信号,重复测量2~3次。

7.3 负温下核磁信号测试

负温下核磁信号测试应按下列步骤执行:

- 1) 温度序列设置: $0^{\circ}\text{C} \sim -10^{\circ}\text{C}$ 宜按 2°C 间隔布点; $-10^{\circ}\text{C} \sim -30^{\circ}\text{C}$ 宜按 $5^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$ 间隔布点。亦可按前期试验结果在未冻水变化率大的区间加密布点。
- 2) 降温程序:设置温控系统以不超过 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率缓慢降温至第一个目标温度。
- 3) 温度平衡判断:达到目标温度后,恒温保持。平衡时间不应少于2h,在连续30分钟内,监测到的样品温度波动不应超过 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$,并且连续两次间隔30分钟采集的核磁信号幅值变化应小于1%。
- 4) 采集该温度下的核磁共振衰减信号。
- 5) 重复步骤2)~4),直至完成全部温度点的测试。测试顺序应从高温到低温进行。

7.4 结束测试

测试完成后,应缓慢将样品恢复至室温,取出样品。应按操作规程关闭仪器。

8 数据处理与表达

8.1 数据处理

数据处理应按下列步骤执行：

- 1) 每个温度点的CPMG衰减曲线应进行相位旋转和基线校正, T_2 谱反演宜采用联合迭代重建算法等, 得到该温度点对应的横向弛豫时间 T_2 分布曲线。
 - 2) 将 T_2 谱信号值进行代数累加, 计算总信号量。
 - 3) 饱和样品在 $+25^{\circ}\text{C}$ 下的总信号量记为 S_0 , 代表样品中孔隙水的氢核总量。
 - 4) 不同负温下的总信号量记为 S_i , 代表该负温下未冻水的氢核总量。
 - 5) 未冻水含量 ($w_u(T_i)$) 应按公式 (1) 计算:

$$w_u(T_i) = \frac{S_i(m_{sat} - m_d)}{S_0 m_d} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

$w_u(T_i)$ —温度为 T_i 时的未冻水含量, %;

S_i —温度为 T_i 时 T_2 谱的总信号量;

S_0 —室温 25°C下样品的 T₂谱总信号量;

m_{sat} —饱和样品质量, g;

m_d —样品干燥质量, g;

- 6) 误差分析：应报告平行试样的测试结果平均值及标准偏差。对于单一样品，可通过关键温度点重复测量评估测试重复性。

8.2 结果表达

测试结果应以报告形式给出，应至少包括下列内容：

- a) 样品信息，包括编号、岩性、产地、试样尺寸等；
 - b) 测试仪器型号及 CPMG 序列关键参数；
 - c) T_2 谱演化图：将温度点的 T_2 谱叠加显示，可直观观察不同弛豫时间组分对应不同尺寸孔隙中水相变的先后顺序；
 - d) 未冻水含量与温度关系曲线：绘制散点图及拟合曲线。可采用幂函数、指数函数等经验模型对数据拟合，并提供拟合方程及 R^2 值；
 - e) 测试温度序列及各温度下的未冻水含量数据表；
 - f) 测试单位、人员和日期。

9 质量控制与安全

9.1 质量控制

- 1) 空白样测试时，应定期对空的密封袋或干燥的仿样品测试，确认核磁信号可忽略不计。
 - 2) 平行样测试时，同一组岩样应至少制备两个平行试样测试，检验结果的重复性。
 - 3) 数据有效性判断时，室温下的信号幅值应与水体积具有良好的线性关系，应通过前期标定确定。偏离过大，应检查饱和过程或仪器状态。

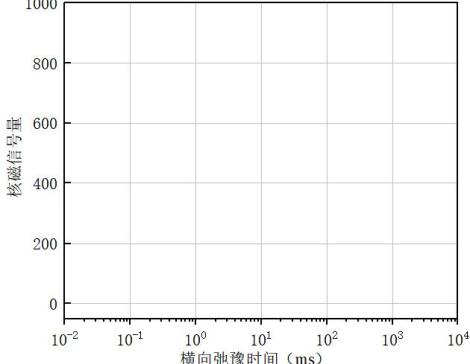
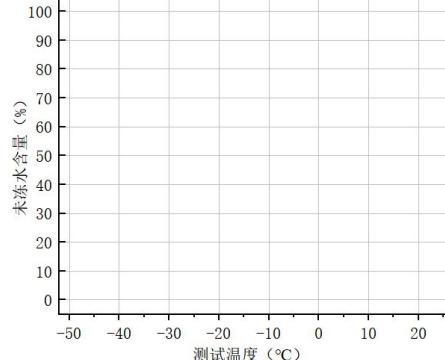
9.2 安全

- 1) 严禁携带心脏起搏器、金属植入物等人员靠近，铁磁性工具、电子产品应远离磁体。
 - 2) 温控系统在低温运行时，应防止冻伤。使用液氮制冷的系统，应保证环境通风良好。
 - 3) 真空饱和装置操作时，应遵守真空设备操作规程。
 - 4) 样品制备过程中，应佩戴防护眼镜和手套。

附录 A
(资料性)
岩石未冻水含量核磁共振测试结果记录表格

表A.1 给出了岩石未冻水含量核磁共振测试结果记录的表格。

表 A.1 岩石未冻水含量核磁共振测试结果记录表格

样品信息	试样编号		产地								
	岩性		测试温度范围(°C)								
	直径(mm)		长度(mm)								
仪器型号及参数设置	仪器型号										
	回波时间		等待时间								
	回波个数		累加次数								
T ₂ 谱分布曲线演化											
未冻水含量与温度关系曲线图											
试验数据	温度序列	+25°C	0°C	-2°C	-4°C	-6°C	-8°C	-10°C	-15°C	-20°C	-25°C
	未冻水含量										
	温度序列	-30°C	-35°C	-40°C	-45°C	-50°C					
	未冻水含量										
测试单位:		测试人员:			日期:						