

50376  
1973  
70

50376  
1973  
70

N° d'ordre :

# THÈSE

*présentée à*

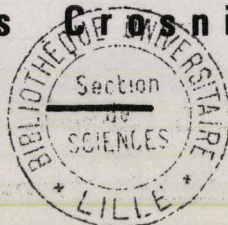
L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES  
ET TECHNIQUES DE LILLE

*pour obtenir le grade de*

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

*par*

**Yves Crosnier**



**Etude théorique et expérimentale  
de la relaxation des spins nucléaires  
des fluides interstitiels, en champ magnétique  
terrestre, dans les milieux macroporeux**

**Contribution à l'interprétation des  
diagraphies de résonance magnétique nucléaire  
dans les formations pétrolifères**

Soutenue le 15 Mai 1973 devant la Commission d'Examen

MM.	R. Gabillard	Président
	J.P. Beaufils	Examineur
	E. Constant	Examineur
	P. Grivet	Invité
	R. Desbrandes	Invité

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT de l'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. DEFRETIN René

Professeur de Biologie Marine, Directeur de l'Institut de Biologie Maritime et Régionale de Wimereux.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BLAYS Pierre	Géographie
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DEFRETIN René	Biologie Marine
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique

M. GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
Me LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	Informatique
Me SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. FLATRES Pierre	Géographie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. PRUDHOMME Rémy	Droit et Sciences Economiques
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LACOSTE Louis	Biologie
M. LANDAIS Jean	Chimie
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. AUBIN Thierry	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOSCOQ Denis	Mathématiques
M. BRIDOUX Michel	Chimie
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean	I.E.E.A.
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
M. FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M. HERMAN Maurice	Physique
M. JOURNAL Gérard	Sciences Appliquées
M <sup>le</sup> KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M <sup>le</sup> LEGRAND Denise	Mathématiques
M <sup>le</sup> LEGRAND Solange	Mathématiques
M <sup>me</sup> LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M <sup>me</sup> MAILLET Monique	Sciences Economiques
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MERIAUX Emile	Sciences de la Terre
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)

M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie
M. PERROT Pierre	Chimie
M. PERTUZON Emile	Biologie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Physique - Electronique
Me RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Biologie
M. SALMER Georges	Radio Electricité Electronique
M. SEGUIER Guy	Electronique
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique
M. WATERLOT Michel	Géologie
Me ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques.

*à ma femme,*

*à mes enfants,*

*à mes parents*

*Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur le Professeur R. GABILLARD, dans le cadre du laboratoire de Radiopropagation et d'Electronique de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE et, plus particulièrement, dans la station de résonance magnétique nucléaire, en champ terrestre, de Phalempin.*

*Qu'il me soit permis d'exprimer à Monsieur le Professeur GABILLARD mes sentiments de profonde gratitude pour la formation qu'il m'a donnée, la confiance qu'il m'a toujours accordée et pour les suggestions et conseils qu'il m'a prodigués, malgré ses nombreuses activités, et qui m'ont permis de mener à bien cette étude.*

*Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur le Professeur P. GRIVET, membre de l'Institut, pour le grand honneur qu'il m'a fait en acceptant de participer à mon Jury. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma déférente gratitude.*

*Je remercie vivement Monsieur le Professeur J.P. BEAUFILS d'avoir bien voulu examiner ce travail et de m'avoir autorisé l'accès de ses laboratoires pour mes mesures de Spectroscopie.*

*Je remercie également Monsieur le Professeur E. CONSTANT pour la sympathie qu'il a toujours témoignée à mon égard et pour l'attention particulière qu'il a portée sur ce travail.*

*Mes remerciements vont aussi à Monsieur R. DESBRANDES, Maître de Recherches à l'Institut Français du Pétrole et à Monsieur le Professeur B. VANDORPE pour l'aide qu'ils m'ont apportée, l'un dans la compréhension des méthodes de prospection pétrolière, l'autre dans la préparation et l'analyse de certains de mes échantillons.*

*J'adresse, globalement, mes remerciements à tous ceux de l'Equipe de Radiopropagation et du Service d'Electronique qui m'ont soutenu, de quelque manière que ce soit, au cours de ces années passées dans la forêt de Phalempin ; je pense, en particulier, à Monsieur le Professeur A. LEBRUN et à mon ami Jacques CITERNE.*

*Enfin, je ne terminerai pas cet avant-propos sans exprimer ma gratitude à l'ensemble du Personnel technique et administratif pour sa participation dévouée, à Mesdames DESREUMAUX et PASQUIER pour la dactylographie de ce mémoire et à Messieurs DEHORTER et LEMAIRE pour son tirage en offset.*

## INTRODUCTION

Le comportement des liquides en contact avec des surfaces solides a été, au cours de ces quinze dernières années, l'objet de nombreux travaux utilisant comme moyen d'investigation les diverses techniques de la résonance magnétique nucléaire. Ces travaux peuvent être répartis en deux catégories.

Dans la première catégorie, on peut ranger les très nombreux travaux effectués sur les milieux présentant une très grande surface spécifique, en l'occurrence les nombreux adsorbants couramment utilisés en chromatographie et en catalyse hétérogène ; dans ces milieux, les volumes occupés par les liquides sont microscopiques et, de ce fait, celui-ci se trouve sous forme d'une mince pellicule composée de quelques couches de molécules, au maximum, et même, dans certains cas, d'une couche monomoléculaire incomplète à certains endroits de la surface ; le comportement du liquide est, alors, imposé essentiellement par des phénomènes de surface sur lesquels de précieux renseignements ont été recueillis ; ils sont exposés dans des articles de synthèse comme ceux de WINKLER (1) ou de RESING (2).

Dans la deuxième catégorie, on peut ranger les travaux, beaucoup moins nombreux, relatifs aux milieux présentant une faible surface spécifique dont les exemples les plus courants se trouvent dans la nature sous forme de gisements sableux ; le liquide occupe, alors, les volumes constitués par les interstices, fréquemment non microporeux, existant dans ces gisements et il se peut que, seulement, une fraction très faible du nombre de ses molécules se trouve réellement en contact avec la surface solide ; son comportement est alors imposé par des phénomènes de surface et par des phénomènes de volume, ce qui rend son étude très difficile. Les travaux effectués, dans ce domaine, par TORREY (3,4), BROWN (5,6), KORRINGA (7,8), BENE et CSAKI (9), et d'autres auteurs, ont mis en évidence les principaux mécanismes de la relaxation nucléaire du liquide interstitiel. Cependant, en raison de nombreuses incertitudes concernant la géométrie et la nature physique des milieux étudiés, ils n'ont pu établir avec rigueur l'importance relative de chacun de ces mécanismes.



Etant donné l'intérêt présenté par ce domaine de recherche pour la géophysique et plus particulièrement la prospection pétrolière, il nous a paru utile d'entreprendre une étude expérimentale systématique à partir d'échantillons dont nous puissions faire varier à volonté la géométrie et la nature physique.

Pour effectuer cette étude, nous avons, principalement, utilisé la technique de précession libre en champ magnétique terrestre ; en effet, cette technique étant employée dans les sondes de diagraphie de résonance magnétique nucléaire, il nous a paru intéressant de nous placer dans des conditions expérimentales, sinon identiques, du moins voisines ; d'autre part, le champ magnétique terrestre, grâce à son excellente homogénéité était le seul à pouvoir convenir à des mesures de temps de relaxation nucléaire longs dans des échantillons auxquels nous avons dû imposer une grande taille pour éviter les erreurs d'une mauvaise statistique.

La première partie de ce mémoire fait le rappel des différents mécanismes de relaxation nucléaire du liquide interstitiel dans un milieu poreux.

Dans une deuxième partie nous donnons les caractéristiques et limitations du dispositif de précession libre et des autres appareils utilisés.

Dans une troisième partie, nous définissons les échantillons qui nous ont permis de simuler des milieux macroporeux et nous donnons les résultats d'une étude expérimentale préliminaire ayant pour but de mettre en évidence les caractéristiques de la relaxation dans ces milieux.

Dans une quatrième partie, nous effectuons une étude systématique des effets du contraste de susceptibilité magnétique existant, dans ces milieux, entre solide et liquide.

Puis, dans une cinquième partie, modifiant la nature physique des surfaces de contact, nous examinons l'influence d'impuretés paramagnétiques et ferromagnétiques incluses dans le solide.

Dans une sixième partie, nous étudions les effets conjugués de la diffusion et des interactions magnétiques entre spins nucléaires du liquide et nous cherchons, parmi plusieurs théories, celle qui semble le mieux convenir.

Enfin, dans une septième partie, utilisant l'ensemble de nos résultats, nous effectuons une étude critique des possibilités d'application des sondes de diagraphie de résonance magnétique nucléaire.

CHAPITRE I

LES DIFFERENTS MECANISMES DE RELAXATION NUCLEAIRE  
D'UN LIQUIDE DANS UN MILIEU POREUX.

Nous nous proposons, dans ce chapitre, de rappeler les différents mécanismes susceptibles d'affecter la relaxation des spins nucléaires du liquide interstitiel dans un milieu poreux. Nous nous limiterons au cas particulier de l'eau dont la molécule comporte deux spins nucléaires identiques de nombre quantique  $I$  égal à  $1/2$ . Ce liquide est, en effet, le seul que nous ayons utilisé au cours de notre étude expérimentale ; ce choix nous a été dicté par le fait que l'eau est très répandue dans les milieux poreux naturels et que son magnétisme nucléaire est, en raison de la simplicité de sa molécule, plus facile à interpréter que pour d'autres liquides.

Parmi les différents mécanismes, on peut distinguer :

- une interaction des spins nucléaires du liquide entre eux ;
- une interaction des spins nucléaires du liquide avec les spins électroniques de la surface solide ;
- l'influence de particules ferromagnétiques appartenant à la surface solide ;
- l'influence du contraste de susceptibilité magnétique entre le liquide et le milieu poreux ;
- l'effet des échanges, produits par la diffusion, entre les zones du liquide ayant des taux de relaxation différents.

Chacun de ces mécanismes intervient, généralement, de façons différentes sur la relaxation longitudinale et sur la relaxation transversale.

1 - Intéactions des spins nucléaires du liquide entre eux

Une façon simplifiée de concevoir l'aspect de cette interaction dans les milieux poreux consiste à appliquer les résultats de BLOEMBERGEN, PURCELL et POUND (10); c'est ce que fit WINKLER (11) dans ses premiers travaux. On considère, alors, que l'interaction la plus importante entre spins nucléaires est intra-moléculaire, c'est à dire, provient, presque uniquement, du couplage dipolaire des deux spins présents dans chaque molécule ; la rotation de la molécule, au gré de l'agitation thermique, module l'énergie de ce couplage constituant, de la sorte, un processus de relaxation. En supposant que la rotation de la molécule est un mouvement Brownien isotrope, on obtient, en présence d'un champ magnétique continu  $H_0$ , une relaxation exponentielle ayant pour constante de temps :

- dans le sens longitudinal (parallèle à  $H_0$ ) :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3 \gamma^4 \hbar^2}{10 r^6} \left\{ \frac{\tau}{1 + \omega_0^2 \tau^2} + \frac{4 \tau}{1 + 4 \omega_0^2 \tau^2} \right\} \quad (I - 1)$$

- dans le sens transversal (perpendiculairement à  $H_0$ ) :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3 \gamma^4 \hbar^2}{20 r^6} \left\{ 3\tau + \frac{5 \tau}{1 + \omega_0^2 \tau^2} + \frac{2 \tau}{1 + 4 \omega_0^2 \tau^2} \right\} \quad (I - 2)$$

dans ces expressions,  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique du proton,  $\hbar$  est la constante de PLANCK divisée par  $2 \pi$ ,  $\omega_0$  est égal à  $\gamma H_0$ ,  $r$  est la distance, supposée constante, entre les deux spins d'une même molécule et  $\tau$  est le temps de corrélation défini comme étant la durée nécessaire à une rotation d'un angle un radian. Dans un milieu poreux, le mouvement des molécules du liquide est freiné par les parois et  $\tau$  est beaucoup plus grand que lorsque le liquide est libre. Les variations de  $T_1$  et  $T_2$ , en fonction de  $\tau$ , sont aisément établies à partir des expressions (I - 1) et (I - 2); la figure 1 montre, schématiquement, l'allure de ces variations : lorsque  $\tau$  augmente,  $T_1$  et  $T_2$  commencent par décroître simultanément puis  $T_1$  passe par un minimum et croît tandis que  $T_2$  continue à décroître ; le minimum de  $T_1$ , calculé d'après l'expression I - 1, correspond à l'égalité  $\omega_0 \tau = 0,6158$  ; pour les valeurs élevées de  $\tau$ ,  $T_1$  est supérieur à  $T_2$  ; pour une valeur  $H'_0$ , du champ continu, inférieure à  $H_0$ , on obtient pratiquement la même courbe pour  $T_2$  mais le minimum de  $T_1$  s'abaisse et la partie de la courbe de  $T_1$  correspondant à  $\omega'_0 \tau > 0,6158$  ( $\omega'_0 = \gamma H'_0$ ) subit une translation vers le bas.

Cette formulation de la relaxation des spins nucléaires, valable, rappelons-le, uniquement dans le cas où l'interaction est essentiellement intramoléculaire, n'est vérifiée qu'approximativement par l'expérience. L'insuffisance du modèle tient au fait que l'on considère, pour le liquide adsorbé, un temps de corrélation  $\tau$  unique, ce qui est certainement inexact pour un mouvement non isotrope tel que celui effectué au contact d'une paroi. Plusieurs auteurs ont tenté de remédier à cette insuffisance en tenant compte de l'anisotropie du mouvement de rotation moléculaire. Les tentatives les plus intéressantes sont celles de RESING (12) et de WOESSNER (13).

RESING a utilisé les expressions (I - 1) et (I - 2) en les pondérant à l'aide d'une fonction de distribution gaussienne du logarithme du temps de corrélation  $\tau$  et en tenant compte de l'effet des échanges entre régions ayant des taux de relaxation différents.

WOESSNER, lui, a repris le problème fondamentalement en résolvant l'équation de diffusion relative au mouvement de rotation moléculaire dans le cas particulier d'un contact avec une paroi.

Ces théories constituent un progrès dans l'expression de l'interaction entre spins nucléaires du liquide interstitiel mais le nombre élevé de leurs paramètres et leurs conditions trop particulières d'application les rendent d'un usage très difficile.

## 2 - Interactions des spins nucléaires du liquide avec les spins électroniques de la surface

Elles sont importantes lorsque les spins nucléaires du liquide sont très proches des spins électroniques de la surface ; cette condition est réalisée par le phénomène d'hydratation d'ions superficiels paramagnétiques du solide, plusieurs molécules d'eau étant alors liées à chacun de ces ions. L'interaction entre le spin électronique d'un ion paramagnétique et le spin nucléaire appartenant à un proton d'une molécule d'eau comporte toujours une composante de type dipolaire qui constitue un mécanisme de relaxation parce que modulée par le mouvement relatif d'un spin par rapport à l'autre. A cette composante peut s'ajouter une autre de type scalaire qui n'existe que si la fonction d'onde du spin électronique a une valeur non nulle à l'emplacement du proton. Ce type d'interaction étant modulé par échange chimique ou par l'agitation thermique du spin électronique contribue, de ce fait, à la relaxation du spin nucléaire. Plusieurs auteurs, principalement DOHONANYI (14) et KORRINGA (8) ont essayé de formuler très complètement cette interaction mais

leurs expressions sont tellement compliquées qu'il est encore plus simple de donner une représentation approximative en prenant les expressions établies par BLOEMBERGEN et MORGAN (15) au sujet de la relaxation des protons dans les solutions paramagnétiques, c'est à dire :

$$\frac{1}{T_1} = N \cdot \frac{2}{15} \cdot \frac{S(S+1) g^2 \beta^2 \gamma_n^2}{b^6} \cdot \frac{n_h}{N_p} \left( \frac{3 \tau_c}{1 + \omega_n^2 \tau_c^2} + \frac{7 \tau_c}{1 + \omega_S^2 \tau_c^2} \right) + N \cdot \frac{2}{3} S(S+1) A^2 \hbar^{-2} \frac{n_h}{N_p} \left( \frac{\tau_e}{1 + \omega_S^2 \tau_e^2} \right) \quad (I - 3)$$

$$\frac{1}{T_2} = N \cdot \frac{2}{15} \cdot \frac{S(S+1) g^2 \beta^2 \gamma_n^2}{b^6} \frac{n_h}{N_p} \left( 4 \tau_c + \frac{3 \tau_c}{1 + \omega_n^2 \tau_c^2} + \frac{13 \tau_c}{1 + \omega_S^2 \tau_c^2} \right) + N \cdot \frac{1}{3} S(S+1) A^2 \hbar^{-2} \frac{n_h}{N_p} \left( \tau_e + \frac{\tau_e}{1 + \omega_S^2 \tau_e^2} \right) \quad (I - 4)$$

où S est le spin électronique des ions paramagnétiques, g leur facteur de LANDE,  $\beta$  le magnéton de BOHR,  $\gamma_n$  le rapport gyromagnétique du proton, b la plus faible distance proton-ion, A la constante d'interaction scalaire,  $n_h$  le nombre de protons dans la sphère d'hydratation d'un ion, N la concentration des ions,  $N_p$  la concentration des protons,  $\tau_c$  le temps de corrélation de l'interaction dipolaire et  $\tau_e$  le temps de corrélation de l'interaction scalaire,  $\omega_n = \gamma_n H_0$  et  $\omega_S = 658 \omega_n$  ( $H_0$  = champ magnétique continu appliqué).

Il apparaît facilement que les expressions (I - 3) et (I - 4) ressemblent fortement aux expressions (I - 1) et (I - 2) relatives au cas de l'interaction dipolaire entre les spins nucléaires du liquide ; on obtient une évolution similaire lorsque les mouvements moléculaires se ralentissent : la croissance de  $\tau_c$  et  $\tau_e$  entraîne la diminution continue de  $T_2$  mais d'abord la diminution puis l'augmentation de  $T_1$ . Cette grande ressemblance de comportement, en fonction de la température et en fonction du champ directeur  $H_0$ , fait qu'il est très difficile de séparer expérimentalement les deux types d'interaction.

### 3 - Influence de particules ferromagnétiques de la surface solide

Des inclusions ferromagnétiques se trouvent fréquemment dans les milieux poreux naturels ou artificiels, par exemple les sables, les verres, les zéolites ... etc. Leur influence sur la relaxation nucléaire du liquide interstitiel a été étudiée en détails par BROWN (6). Les champs magnétiques perturbateurs causés par les particules ferromagnétiques réparties au hasard dans l'échantillon produisent des déphasages de précession des spins nucléaires du liquide ; ces déphasages affectent essentiellement la relaxation transversale et le calcul montre que leur contribution  $T'_2$ , à celle-ci, est Lorentzienne, indépendante de la température et peu différente de  $1/4,6 My$ ,  $M$  étant le moment magnétique des particules ferromagnétiques par unité de volume et  $\gamma$  le rapport gyromagnétique des spins nucléaires.

L'influence des particules ferromagnétiques sur le temps de relaxation longitudinal  $T_1$  est, généralement, minime ; en effet, le plus souvent, la vitesse de diffusion est suffisamment faible et la fréquence de précession suffisamment élevée pour que les changements de champ magnétique vus par une molécule diffusant d'une particule ferromagnétique à une autre soient pratiquement adiabatiques et par suite, ne puissent pas introduire de transitions supplémentaires pouvant réduire le temps  $T_1$ .

### 4 - Influence du contraste de susceptibilité magnétique entre le liquide et le milieu poreux

Le champ magnétique local en un point  $M$  d'un échantillon, de susceptibilité volumique  $\chi_v$ , plongé dans un champ  $H_0$  (figure 2) est (16) :

$$\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{H}_1 + \vec{H}_2 + \vec{H}_3$$

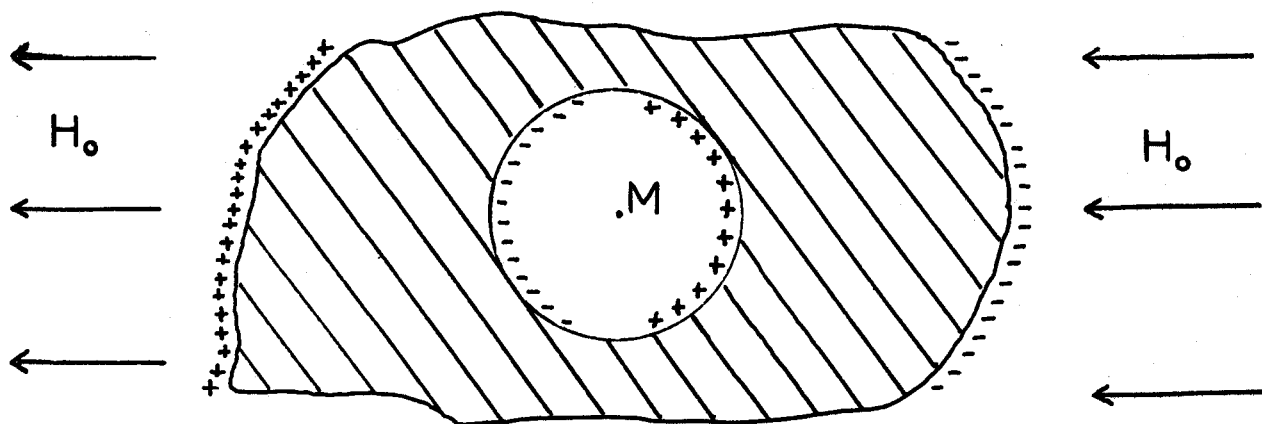


figure 2

$\vec{H}_1$  est le champ démagnétisant dû aux charges magnétiques qui apparaissent aux extrémités de l'échantillon à cause du contraste de susceptibilité ; son amplitude dépend de la forme de l'échantillon :

-  $\frac{4 \pi}{3} \chi_V \vec{H}_0$  pour une sphère

-  $2 \pi \chi_V \vec{H}_0$  pour un cylindre

$\vec{H}_2$  est le champ, dit de LORENTZ, dû aux charges présentes sur la surface d'une sphère fictive creusée dans l'échantillon et entourant M :

$$\vec{H}_2 = \frac{4 \pi}{3} \chi_V \vec{H}_0$$

$\vec{H}_3$  est le champ dû à l'aimantation de la partie de l'échantillon située à l'intérieur de la sphère de LORENTZ ; il est nul dans la plupart des cas (notamment pour un liquide).

Le champ local  $\vec{H}$ , ainsi défini, n'a de sens qu'à l'échelle microscopique ; il ne doit pas être confondu avec le champ macroscopique des équations de MAXWELL qui, avec les notations présentes est :  $\vec{H}_0 + \vec{H}_1$ .

Dans le cas où l'échantillon est le liquide interstitiel d'un milieu poreux la situation est très complexe car parties solide et liquide sont étroitement imbriquées. Le champ local, dans les interstices, dépend de la susceptibilité du solide, de celle du liquide et de la géométrie.

L'effet de l'inhomogénéité du champ local  $\vec{H}$  est de donner aux spins nucléaires du liquide des vitesses de précession différentes. Cet effet concerne donc, lui aussi, surtout la relaxation transversale ; il n'est guère atténué par la diffusion car, si celle-ci permet de moyennner le champ dans un interstice donné, elle ne peut le faire entre les différents interstices, qui, le plus souvent, sont très faiblement connectés ; l'effet sur  $T_2$  est donc pratiquement indépendant de la température.

L'effet sur la relaxation longitudinale est généralement négligeable pour les mêmes raisons d'adiabatisme que dans le cas de l'influence de particules ferromagnétiques. La formulation mathématique de la contribution à la relaxation transversale est, en général, très difficile ; elle n'est possible que dans deux cas particuliers : les milieux poreux pulvérulents renfermant une très faible quantité de liquide adsorbé et les milieux poreux saturés en liquide et présentant des formes géométriques simples.

Dans le premier cas, la quantité de liquide est négligeable, on

peut donc considérer que l'effet de susceptibilité est imputable, exclusivement, aux grains de poudre. DRAIN (17) a calculé que l'inhomogénéité produite par des grains faiblement ou fortement tassés présentait une largeur de distribution  $\Delta H$  peu différente de  $3 \chi_V H_0$ ,  $\chi_V$  étant la susceptibilité volumique des grains et  $H_0$  le champ extérieur appliqué. La validité de cette expression a été vérifiée par GRADSZTAJN (18) sur différents adsorbants pulvérulents.

Le deuxième cas peut être traité systématiquement à l'aide des équations de MAXWELL et d'un choix judicieux du système de coordonnées ; ZIMMERMAN et FOSTER (19) en ont donné un exemple concernant un dispositif de tubes concentriques très utilisé, par la suite, pour les mesures de susceptibilité.

### 5 - Influence des échanges

Les quatre effets, précédemment rappelés, sont des effets essentiellement locaux car ils sont liés à des caractéristiques propres à chaque endroit de l'échantillon ; ils déterminent donc des temps de relaxation locaux ; chaque partie de l'échantillon est caractérisée par un temps de relaxation local : nous appellerons "phases" ces parties associées à des temps de relaxation locaux (phase n'est donc pas pris ici dans son sens thermodynamique). Les transferts de spins nucléaires du liquide, sous l'effet de la diffusion, entre les différentes phases constituent un effet supplémentaire modifiant la relaxation. L'étude de ce phénomène, effectuée par ZIMMERMAN et BRITTIN (20), a montré que la relaxation globale (longitudinale ou transversale) de l'échantillon était reliée de manière simple aux temps de relaxation des différentes phases dans deux cas extrêmes : échanges très lents ou très rapides.

Dans le cas des échanges très lents, la durée de vie  $\lambda_i$  dans chaque phase  $i$  est beaucoup plus longue que le temps de relaxation  $T_i$  correspondant et la relaxation de l'aimantation nucléaire s'effectue suivant la loi :

$$\overline{M(t)} = M(0) \left( \sum_{i=1}^n P_i e^{-\frac{t}{T_i}} \right)$$

$P_i$  étant la probabilité de présence, pour un spin nucléaire de se trouver dans la phase  $i$  ;

$\overline{M(t)}$  étant la valeur moyenne prise sur tout l'échantillon de l'écart entre l'aimantation instantanée (longitudinale ou transversale) et l'aimantation à l'équilibre, et  $M(0)$  cet écart à l'instant 0.

Dans le cas des échanges très rapides, définis par  $\lambda_i \ll T_i$ , le temps de relaxation global  $T$  de l'échantillon est donné par :



$$\frac{1}{T} = \sum_{i=1}^n \frac{P_i}{T_i}$$

Le cas des échanges intermédiaires, correspondant à  $\lambda_i = T_i$ , ne conduit à aucune expression simple.

$T_1$  et  $T_2$

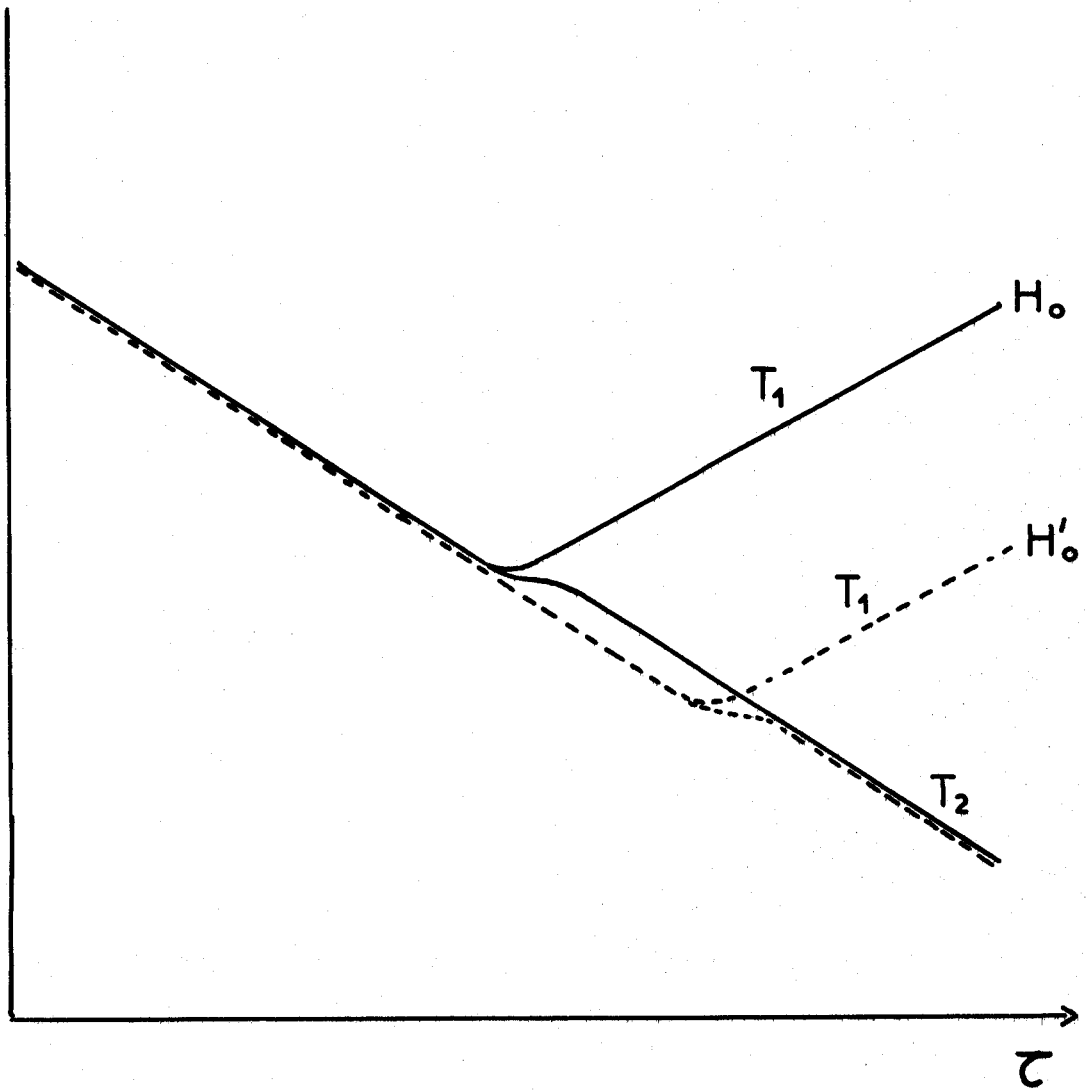


figure 1



## CHAPITRE II

### DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Les dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés au cours de notre travail sont au nombre de cinq :

- un dispositif de précession libre en champ magnétique terrestre ;
- un spectromètre haute résolution R.M.N.
- un spectromètre R.M.N. à passage adiabatique
- un spectromètre R.P.E.
- une balance de Weiss.

#### 1 - Dispositif de précession libre en champ magnétique terrestre

##### 1 - 1 - Mode opératoire

Bien qu'il ait fait l'objet de nombreuses descriptions de la part d'autres auteurs, nous indiquons cependant notre façon de procéder car il existe plusieurs variantes.

##### a) Mesure de $T_2$

Au repos, l'échantillon est soumis au seul champ terrestre  $H_T$  et son aimantation  $M_T$  est dirigée dans la direction de ce dernier (figure 3 - a).

Puis on soumet l'échantillon à un deuxième champ magnétique  $H_p$ , perpendiculaire à  $H_T$ , et d'amplitude très supérieure. L'aimantation nucléaire de l'échantillon effectue alors un mouvement de précession autour de  $H_p$  avec une vitesse angulaire  $\omega_p = \gamma H_p$  et tend à s'aligner suivant la direction de  $H_p$  (figure 3 - b); la projection de l'aimantation nucléaire, sur un axe porté par  $H_p$ , évolue au cours du temps suivant la loi :

$$M_p = M_0 (1 - e^{-t/T_1})$$

avec  $T_1$  = temps de relaxation longitudinal.

$M_0 = \chi_V \cdot V \cdot H_p$  où  $\chi_V$  est la susceptibilité nucléaire de l'échantillon par unité de volume et  $V$  le volume de l'échantillon.

On attend suffisamment longtemps pour avoir  $M_p = M_0$  puis on supprime  $H_p$  ; l'aimantation nucléaire précessionne alors autour de  $H_T$  avec une vitesse angulaire  $\omega_T = \gamma H_T$  et tend à s'aligner à nouveau dans la direction de  $H_T$  (figure 3 - c) ; la projection de l'aimantation nucléaire sur l'axe porté par  $H_p$  varie, au cours du temps, suivant l'expression :

$$M_p = M_0 e^{-t/T_2} \cos \omega_T t$$

Pour mesurer  $T_2$ , il suffit de recueillir  $M_p$  ; la méthode la plus simple consiste à recevoir  $M_p$  à l'aide d'un solénoïde qui sert, en même temps à produire  $H_p$ .

#### b) Mesure de $T_1$

Si la durée d'application  $t_p$  du champ de polarisation  $H_p$  n'est pas assez longue, l'amplitude initiale de  $M_p$ , à la coupure de  $H_p$ , n'est plus  $M_0$  mais  $M_0 (1 - e^{-t_p/T_1})$  et le signal de précession varie alors comme :

$$M_p = M_0 (1 - e^{-t_p/T_1}) e^{-(t - t_p)/T_2} \cos \omega_T t$$

d'où la possibilité de mesurer  $T_1$  en observant l'amplitude de  $M_p$  pour une même valeur de  $t - t_p$  en donnant à la durée de polarisation  $t_p$  des valeurs différentes.

### 1 - 2 - Description du dispositif

Le schéma synoptique de l'ensemble du dispositif est donné par la figure 4.

L'échantillon à étudier est placé dans une bobine d'axe perpendiculaire au champ terrestre  $H_T$  et accordée par une capacité  $C$  sur la fréquence de précession  $F_T = \gamma H_T / 2 \pi$ . Un système de commutation permet de réaliser les deux phases de la mesure :

- en position 1, la bobine est reliée à la batterie  $E$  et l'échantillon est soumis au champ  $H_p \gg H_T$ ,

- en position 2, la bobine est reliée à un amplificateur ; le signal d'induction nucléaire de l'échantillon est observé sur un oscilloscope placé à la sortie de l'amplificateur.

### 1 - 3 - Amplitude du signal

Le signal observé a pour expression :

$$e_{\text{volts}} = 4 \pi \cdot 10^{-8} \cdot \eta \cdot N \cdot Q \cdot A \cdot \omega_T \cdot \chi_n \cdot H_p \cdot S (1 - e^{-\theta/T_1}) e^{-t/T_2} \cos \omega_T t$$

avec :  $\eta$  = coefficient de remplissage de la bobine

$N$  = nombre de spires de la bobine

$Q$  = coefficient de qualité de la bobine (chargée par l'amplificateur)  
à la pulsation  $\omega_T$

$A$  = gain de l'amplificateur

$$\omega_T = \gamma H_T = 2 \pi F_T$$

$\chi_n$  = susceptibilité nucléaire par  $\text{cm}^3$ , en u.e.m.c.g.s., du liquide  
constituant l'échantillon

$H_p$  = champ de polarisation, en gauss

$S$  = section en  $\text{cm}^2$  de l'échantillon

$\theta_p$  = durée de l'application de  $H_p$

Ayant, dans la plupart de nos expériences :

$$N = 1000, Q = 150, A = 10^4, H_T = 0,5 \text{ gauss}, F_T = 2 \cdot 10^3 \text{ hertz},$$

$$H_p = 100 \text{ gauss}, S = 30 \text{ cm}^2,$$

on doit théoriquement, obtenir pour l'eau :

$$e_{\text{volt}} \approx 2,4 \eta (1 - e^{-\theta_p/T_1}) e^{-t/T_2} \cos \omega_T t$$

c'est à dire un signal de quelques volts crête à crête, environ, à la coupure de  $H_p$ .

### 1 - 4 - Caractéristiques des différents éléments du dispositif

#### 1 - 4 - 1 - La bobine

Au cours de nos expériences nous avons été conduit à réaliser plusieurs bobines : deux cylindriques et une parallélépipédique ; toutes trois comportent environ 1000 spires de fil de LITZ LOTAN de 2,5 mm de diamètre, présentent une self de l'ordre de 0,1 henry, ont une section intérieure  $S$  voisine de  $100 \text{ cm}^2$  et un volume intérieur utile de un demi-litre ; leurs coefficients de qualité  $Q$  sont compris entre 200 et 250 à la fréquence  $F_T = 2 \text{ KHz}$ , correspondant au champ terrestre  $H_T$ .

L'établissement du signal d'induction nucléaire dans l'ensemble bobine-capacité  $C$  s'effectuerait, dans de telles conditions, avec un temps de montée  $\pi F_T/Q \approx 1/30 \text{ s}$ . Afin de pouvoir mesurer avec une erreur négligeable des temps de relaxation  $T_2$  inférieurs à la seconde, nous avons, pour toutes nos mesures, shunté la bobine par une résistance ; le coefficient de qualité, ainsi obtenu, est, compte tenu de l'amortissement introduit par

l'amplificateur, de l'ordre de 150.

#### 1 - 4 - 2 - Le système de commutation

Il est représenté par la figure 5. Il comporte quatre relais doubles à contacts mouillés au mercure CEREL type RA 3018. Au repos les relais 1, 2 et 3 sont ouverts et le relais 4 est fermé ; la bobine de précession est alors réunie uniquement à l'amplificateur.

Le déroulement d'un cycle de mesure est commandé par une minuterie électronique qui est déclenchée manuellement par l'opérateur et fournit, alors, au système de commutation une impulsion unique dont la durée  $\theta_p$  est prédéterminable et peut varier de 0,48 s à 25 s. Cette impulsion provoque successivement : la fermeture du relais 2, la fermeture du relais 1, l'ouverture du relais 4 et la fermeture du relais 3 ; la bobine de précession est alors déconnectée de l'amplificateur et réunie à la batterie de 12 V qui lui fournit le courant nécessaire à l'obtention du champ de polarisation  $H_p$ . Lorsque cesse l'impulsion de la minuterie, le courant dans la bobine de précession est coupé en deux temps afin d'éviter que des étincelles disruptives trop importantes se produisent aux bornes des relais et les détruisent. Dans un premier temps, l'ouverture du relais 2 met en série avec la bobine de précession une résistance de 75  $\Omega$  et fait décroître le courant dans cette bobine d'une valeur de l'ordre de 1,5 A à 0,15 A, ce qui correspond, approximativement, à une décroissance du champ  $H_p$  de 80 à 8 gauss ; le champ terrestre étant de 0,5 gauss et la durée de cette décroissance de  $H_p$  de l'ordre de 15 ms, l'aimantation nucléaire, acquise préalablement par l'échantillon (avec  $H_p = 80$  gauss), conserve même direction, celle de l'axe de la bobine, et même amplitude dans la mesure où la relaxation longitudinale est négligeable, c'est à dire pour  $T_1 \gg 15$  ms. Dans un deuxième temps, l'ouverture du relais 1 déconnecte la batterie ; la bobine de précession est encore reliée par le relais 3 à la résistance de 1 k $\Omega$ , pendant un bref instant, ce qui permet au courant de décroître à nouveau et plus rapidement que précédemment ; puis le relais 4 se ferme provoquant l'ouverture du relais 3 et la coupure brutale et définitive du courant dans la bobine de précession ; le champ  $H_p$  passe donc de 8 gauss à 0 pendant le temps nécessaire à la rupture de la goutte de mercure du relais 3 ; ce temps est très inférieur à la période de précession correspondant à  $H_p = 8$  gauss ( $2 \cdot 10^{-5}$  s) ; la condition de coupure non adiabatique (21, 22) est remplie et le phénomène de précession libre peut se produire, induisant un signal que reçoivent l'amplificateur et l'oscilloscope placé à la suite.

#### 1 - 4 - 3 - L'amplificateur

Il est composé de deux parties :

- la première comporte une série d'étages fournissant un gain de 10 000 avec

une bande passante de quelques kilohertz centrée sur la fréquence  $F_T = 2$  KHz; l'impédance d'entrée de l'ensemble est de plusieurs mégohms et contribue très peu à l'amortissement de la bobine de précession,

- la seconde est un étage sélectif à "pont de HALL", réalisé sur le modèle de l'amplificateur sélectif GENERAL RADIO 1232 A (23); son gain est réglable de 1 à quelques dizaines; sa bande passante de 10 Hz, centrée sur  $F_T$ , est suffisamment étroite pour bien améliorer le rapport signal sur bruit et suffisamment large pour éviter de déformer le signal de précession par une réponse trop lente.

#### 1 - 5 - Présentation de l'échantillon à l'intérieur de la bobine

Au cours de cette étude, nous avons utilisé des corps poreux soit granulaires, soit tubulaires. A ces deux catégories correspondent des présentations différentes.

Dans le cas de corps poreux granulaires, l'ensemble de l'échantillon est renfermé dans un flacon cylindrique de Pyrex et ce flacon est placé dans une bobine cylindrique. Dans le cas des corps poreux tubulaires deux dispositions sont employées : avec la première, tous les tubes constituant l'échantillon sont placés directement à l'intérieur d'une bobine cylindrique, parallèlement à son axe;

avec la seconde, les tubes sont enfermés dans un récipient parallélépipédique placé dans une bobine parallélépipédique, perpendiculairement à son axe.

#### 1 - 6 - Mise en température de l'échantillon et mesure de température

La taille de l'échantillon (1/2 litre) et l'utilisation du champ magnétique terrestre rendent difficile l'emploi d'un dispositif classique de mise en température à circulation de fluide. Pour tourner cette difficulté le procédé suivant est employé : - dans une première phase, l'échantillon est porté à la température la plus haute que l'on puisse atteindre ; le moyen de chauffage est une tresse électrique enroulée autour du flacon porte-échantillon pour les corps poreux granulaires et de l'air chaud pulsé pour les corps poreux tubulaires; - dans une deuxième phase, le dispositif de chauffage est retiré et l'échantillon se refroidit lentement ; c'est au cours de ce refroidissement que sont exécutées les expériences de précession libre.

La température de l'échantillon est mesurée, au cours de ces opérations, à partir d'une sonde au platine standard longue de 6 cm, présentant une résistance de 100  $\Omega$  à 0°C et une variation de 0,4  $\Omega$  par degré centigrade ;

cette sonde est placée à l'intérieur de l'échantillon dans la position la plus centrale; la mesure de la résistance est effectuée avec un pont de WEAHSTONE alimenté par un générateur sinusoïdal de fréquence 30 KHz; en raison de l'existence d'un gradient de température entre le cœur de l'échantillon et la périphérie, la température mesurée peut être considérée supérieure de 1 à 2°C à la température moyenne de l'échantillon.

## 2 - Spectromètre R.M.N. haute résolution

Un spectromètre R.M.N. haute résolution est un moyen d'investigation complémentaire du dispositif de précession libre en champ terrestre ; il permet d'amplifier les phénomènes dont l'importance croît avec l'amplitude du champ magnétique utilisé ; les effets de contraste de susceptibilité magnétique, par exemple.

Le spectromètre utilisé, dans cette étude, est du type A 60 de la marque VARIAN. La fréquence du champ exciteur radiofréquence est de 60 MHz ; le champ directeur a une valeur centrale de 14 000 gauss avec un balayage maximum équivalent à 2 000 Hz (d'une extrémité à l'autre de la table traçante).

Nous avons testé son pouvoir de résolution avec un échantillon d'eau distillée en utilisant une amplitude de champ radiofréquence de 20 microgauss : avec un réglage optimum de l'homogénéité du champ magnétique, la raie obtenue présente une largeur de 5 Hz, sans rotation de l'échantillon, et de 2 Hz, environ, avec rotation rapide ; la largeur "physique" de cette raie étant de l'ordre de 0,4 Hz, ces résultats montrent l'importance de l'inhomogénéité résiduelle de l'aimant et déterminent, en même temps, les limites d'utilisation de l'appareil.

## 3 - Spectromètre R.M.N. à passage adiabatique rapide (P.A.R.)

Un tel spectromètre complète, à la fois, le dispositif de précession libre en champ terrestre et le spectromètre R.M.N. haute résolution ; en effet, la technique du passage adiabatique rapide fournit des mesures de temps de relaxation dans lesquels la contribution des inhomogénéités de champ est éliminée ; il constitue donc une méthode directe pour établir l'importance de l'influence du contraste de susceptibilité ou l'influence des particules ferromagnétiques.

Le spectromètre utilisé a été construit dans ce laboratoire (24); il fonctionne avec un aimant permanent de 2500 gauss et un générateur radiofréquence émettant à 10,8 MHz un champ exciteur  $H_1$  d'amplitude maximum 0,4 gauss; l'excursion du champ directeur, au cours d'un passage adiabatique est linéaire ; son amplitude  $\Delta H_0$  est réglable de 0 à 77 gauss et sa durée  $\Delta t$  de 100 microsecondes à 100 millisecondes.



Compte tenu de la condition de passage adiabatique rapide :

$$\frac{1}{T_1} \text{ et } \frac{1}{T_2} \ll \frac{1}{H_1} \frac{\Delta H_0}{\Delta t} \ll \gamma H_1$$

et compte tenu des données ci-dessus, la limite inférieure mesurable des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  est de 100 microsecondes ; il n'y a aucune limite supérieure.

L'inhomogénéité de l'aimant étant de 0,5 gauss, sur le volume de l'échantillon, l'obtention d'un signal d'amplitude maximum nécessite l'utilisation de la valeur maximum 0,4 gauss du champ  $H_1$  ; on montre théoriquement (25), qu'avec ces valeurs, le signal possède les 4/5 de l'amplitude maximum-maximorum.

#### 4 - Spectromètre R.P.E.

Son utilisation doit apporter des renseignements qualitatifs et quantitatifs au sujet des centres paramagnétiques inclus dans les corps poreux ; il peut également détecter la présence d'inclusions ferromagnétiques.

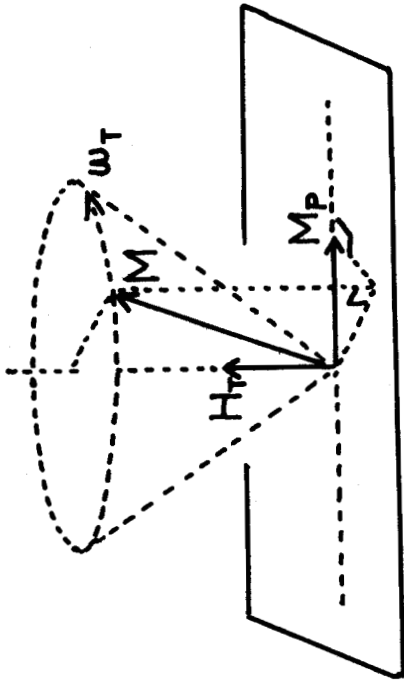
L'appareil utilisé est du type V 4502 de la marque VARIAN. La fréquence du champ radiofréquence est de 9 GHz ; le champ magnétique directeur peut varier de 0 à 10 000 gauss. Sa sensibilité est de  $2 \cdot 10^{11}$   $\Delta H$  spins pour un rapport signal sur bruit de 1.

#### 5 - Balance de WEISS

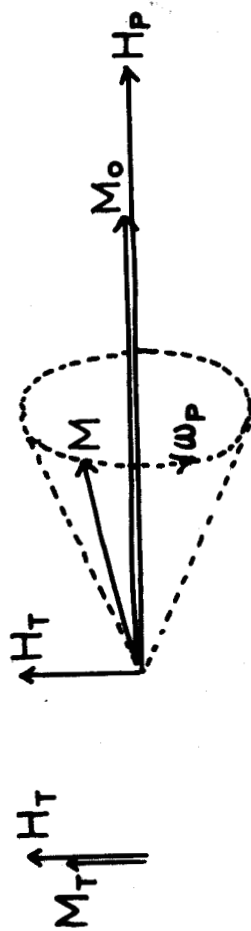
Pour étudier quantitativement les effets de contraste de susceptibilité magnétique sur la relaxation nucléaire du liquide interstitiel, il est indispensable de connaître les valeurs des coefficients  $\chi$  des différents corps poreux utilisés.

Nous avons construit, à cet effet, une balance de WEISS analogue au modèle commercialisé par la firme BEAUDOIN.

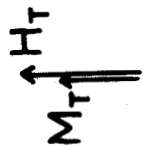
Nous avons testé ses possibilités avec les liquides suivants : acétone, chloroforme et benzène dont les susceptibilités sont bien connues. Des résultats trouvés, nous avons déduit que la précision de mesure est, au moins, de  $\pm 10\%$  à condition que la valeur absolue de la susceptibilité recherchée soit supérieure à  $10^{-7}$  u.e.m.c.g.s./gramme.



c/



b/



a/

figure 3



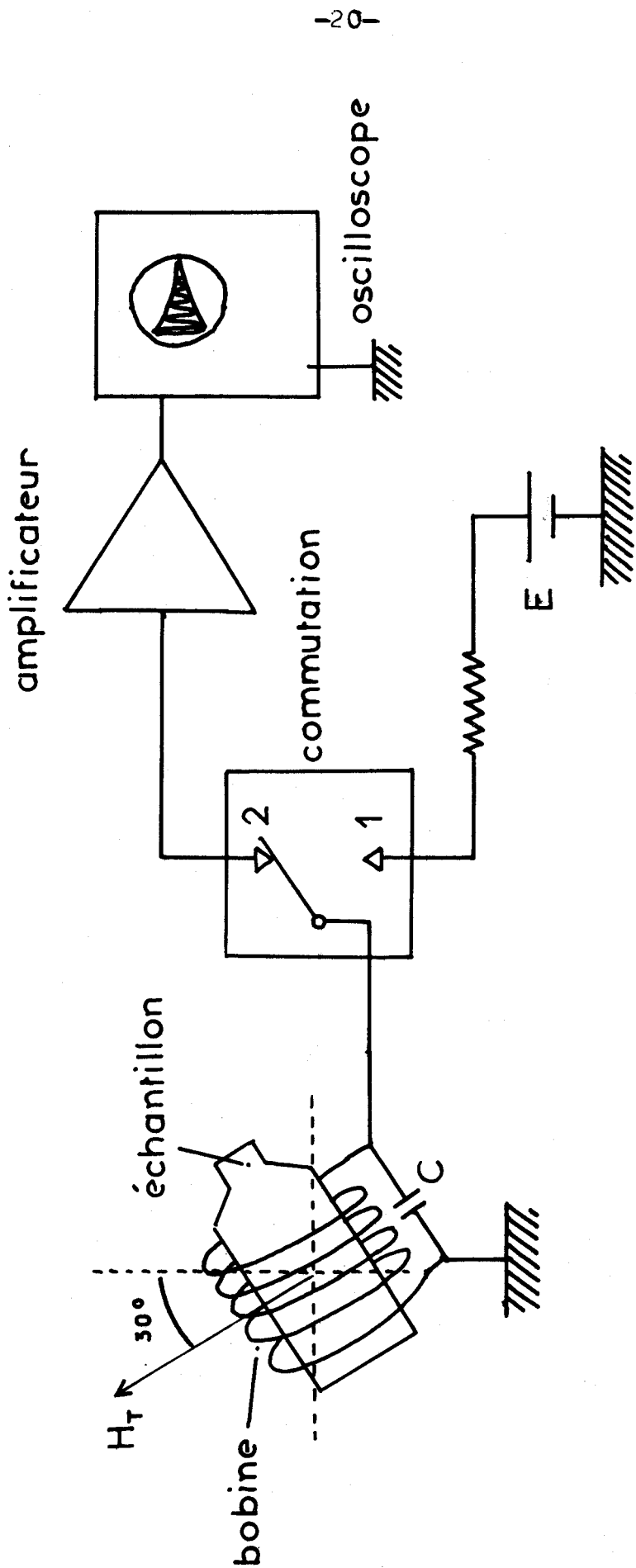


Figure 4

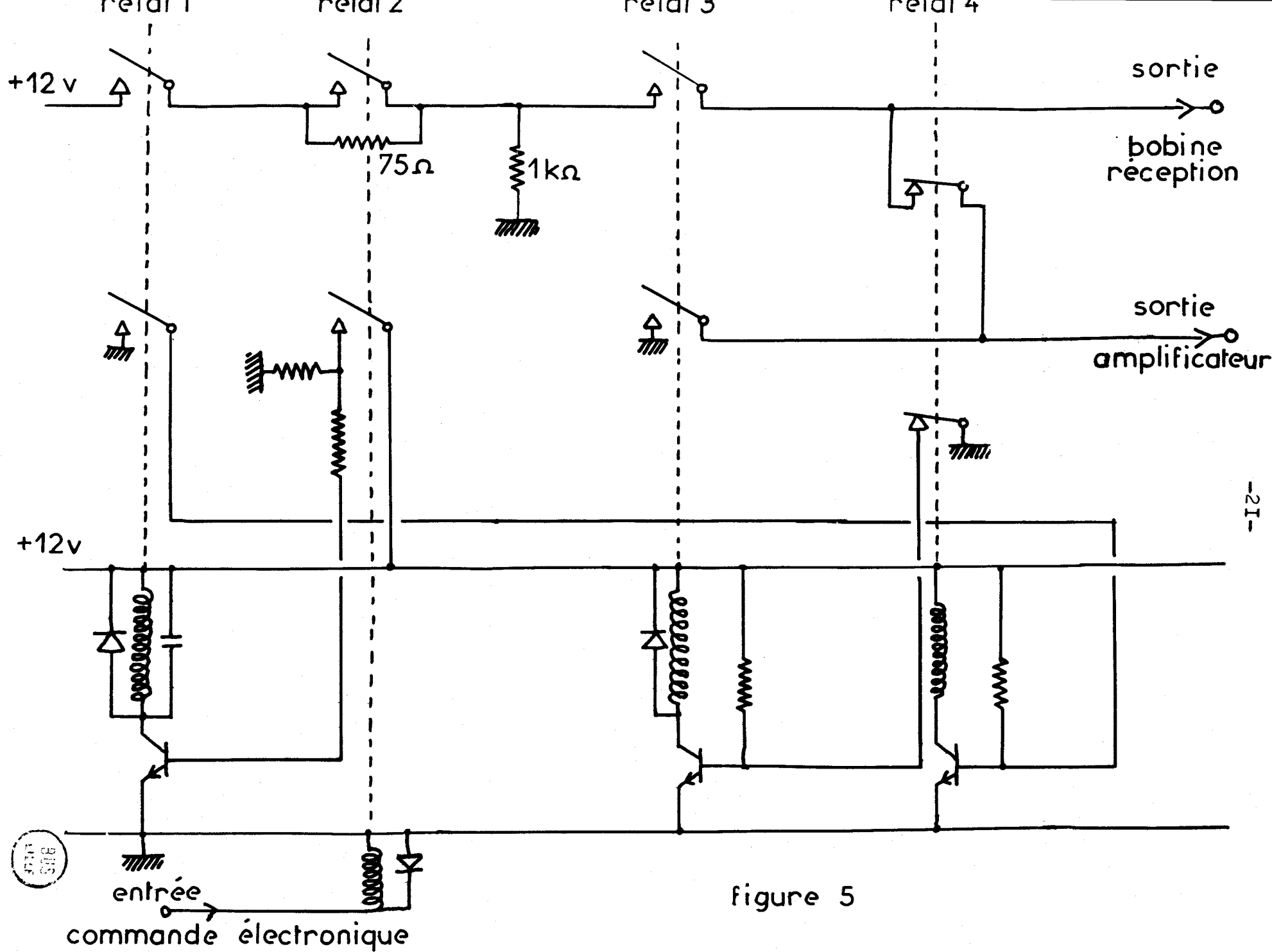


figure 5

### CHAPITRE III

#### ETUDE EXPERIMENTALE PRELIMINAIRE DE L'ADSORPTION EN MILIEUX POREUX A FAIBLES SURFACES SPECIFIQUES

Nous étudions, dans ce chapitre, par précession libre en champ magnétique terrestre et par passage adiabatique rapide à 10,8 MHz, la relaxation nucléaire de l'eau interstitielle dans un milieu poreux à faible surface d'absorption.

#### 1 - Définition des échantillons

##### 1 - 1 - Simulation d'un milieu poreux à faible surface d'adsorption

Pour cette simulation, on utilise des billes de verre. L'intérêt de ce choix est double :

- pour un échantillon constitué par des billes de même diamètre la géométrie de l'ensemble est parfaitement définie ;
- pour deux échantillons différents, l'un étant constitué par des billes d'un certain diamètre et l'autre par des billes d'un autre diamètre, le volume total des interstices est identique et égal à 40%, environ, du volume total de l'échantillon, comme le montre un calcul élémentaire ; ainsi, pour le volume de l'échantillon de 1/2 litre, utilisé usuellement, le volume des interstices est peu différent de 200 cm<sup>3</sup> ; cette particularité permet de faire varier la surface de contact entre solide et liquide sans modifier le volume total du liquide et, par conséquent, le nombre total des spins nucléaires, ce qui facilite les comparaisons sur les amplitudes des signaux recueillis avec les divers échantillons.

## 1 - 2 - Caractéristiques magnétiques

Nous avons retenu six lots de billes de verre fournis par SOVIREL et ayant pour diamètres : 4 mm, 2 mm, 1 mm, 0,3 mm, 0,1 mm et 0,06 mm.

### a) Spectres R.P.E.

Ils sont donnés par les figures 6 et 7 pour un volume de verre qui, pour chaque catégorie de billes est de l'ordre de  $1/8 \text{ cm}^3$  (celui des billes de 4 mm et de 2 mm étant, toutefois, un peu plus faible en raison d'un moins bon remplissage du tube porte-échantillon).

Tous les enregistrements sont obtenus avec la même amplitude de 1,75 gauss du champ de modulation fine, la même amplitude de champ radio-fréquence et en faisant varier le champ directeur de 750 gauss à 5750 gauss, seul intervalle de balayage où l'on distingue avec certitude des signaux. Les quatre enregistrements a, b, c et d de la figure 6 correspondent, respectivement, aux billes de 4 mm, 2 mm, 1 mm et 0,3 mm de diamètre ; ils sont obtenus avec la même amplification ; ils comportent, essentiellement, deux raies centrées vers 1550 et 3250 gauss ; la première est étroite et bien caractérisée ; par contre, la seconde a une forme composite et semble résulter de la superposition de deux raies dont l'une serait très large et l'autre très étroite ; la similitude d'aspect de ces signaux, pour ces quatre catégories de billes, laisse supposer que la nature des impuretés donnant une résonance magnétique est probablement la même dans les quatre cas. Les différences existant entre ces quatre enregistrements ne sont pas fortuites ; en effet, des enregistrements, effectués à partir d'autres échantillons prélevés au hasard dans les quatre lots de billes, donnent des résultats sinon identiques, du moins voisins.

Les deux enregistrements e et f de la figure 7 correspondent, respectivement, aux billes de 0,1 et 0,06 mm de diamètre. L'enregistrement e est obtenu avec la même amplification que les enregistrements a, b, c et d ; il est très différent de ces enregistrements, excepté la raie située aux environs de 1550 gauss ; il est reproductible quand on change de billes. L'enregistrement f est obtenu avec un gain 20 fois plus faible ; son aspect est peu reproductible et très différent des aspects de tous les enregistrements précédents.

### b) susceptibilités magnétiques statiques

Elles sont données, pour les six catégories de billes, par le tableau ci-après ; ce sont des valeurs moyennes établies à partir de dix mesures pour chaque catégorie (l'échantillon étant renouvelé pour chaque mesure), avec un champ magnétique de 8400 oersteds.

Diamètre des billes	4 mm	2 mm	1 mm	0,3 mm	0,1 mm	0,06 mm
$\chi \times 10^6$	- 0,175	- 0,175	- 0,333	- 0,325	- 0,200	+ 3
u.e.m.c.g.s./g	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$	$\pm 0,2$

On constate que toutes les catégories sont diamagnétiques exceptée celle des billes de 0,06 mm de diamètre ; les billes de 4 mm, 2 mm et 0,1 mm sont moins diamagnétiques que celles de 1 mm et 0,3 mm ; elles contiennent, vraisemblablement, plus d'impuretés soit paramagnétiques, soit ferromagnétiques ; cette hypothèse est difficilement vérifiable sur les spectres R.P.E. car établir une corrélation quantitative entre les deux techniques de mesure est hasardeux. Nous reviendrons, au chapitre V, sur l'interprétation de ces résultats.

2 - Mesures des temps de relaxation nucléaire  $T_1$  et  $T_2$ , du liquide interstitiel, en fonction du rapport surface de contact sur volume du liquide

2 - 1 - Mesures par précession libre en champ terrestre

La technique de mesure est celle décrite au chapitre II; on l'applique à six échantillons constitués par des flacons cylindriques de 500 cm<sup>3</sup> remplis, respectivement, des billes de verre de 4 mm, 2 mm, 1 mm, 0,3 mm, 0,1 et 0,06 mm ; le liquide interstitiel est de l'eau déminéralisée et dégazée par ébullition, versée dans chaque flacon juste avant le début de la manipulation.

Un signal raisonnablement observable est obtenu avec les quatre catégories de billes ayant les plus grands diamètres ; il n'en est pas de même pour les billes de 0,1 mm et 0,06 mm : avec les premières, on obtient un signal de précession d'une durée approximative de 0,1 s donc trop proche de la limite d'utilisation pour que l'on puisse effectuer des mesures valables ; avec les secondes, aucun signal n'est visible.

Les figures 8 et 9 montrent comment varient, pour les 4 plus grandes tailles de billes, les temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  du liquide interstitiel en fonction du rapport surface de contact/volume de ce liquide ; ces variations sont données pour les températures 30°C, 45°C, 60°C et 80°C ; les valeurs numériques du rapport surface de contact/volume de liquide sont calculées d'après l'expression :  $S/V = 4,5/R$  où R est le rayon des billes ; cette expression est établie en tenant compte du fait que le liquide interstitiel occupe 40% du volume total de l'échantillon.

Les figures 10 et 11 donnent les variations de  $T_1$  et  $T_2$  en fonction de la température, le rapport S/V étant, cette fois, utilisé en paramètre.

On obtient des résultats presque identiques à ceux portés sur ces figures si on fait précéder l'expérience de précession libre par une aimantation des billes de verre dans un champ de 1000 gauss; par contre, en répétant l'opération avec un champ de 10 000 gauss, on constate une diminution de  $T_2$ ; cette diminution est plus marquée pour les billes de 4 mm et 2 mm que pour celles de 1 mm et 0,3 mm.

## 2 - 2 - Mesures par passage adiabatique rapide (P.A.R.)

Les dimensions de la bobine réceptrice du dispositif de P.A.R. étant très faibles ( $\phi = 7$  mm,  $h = 1,5$  mm) l'arrangement des billes de 4 mm ou de 2 mm de diamètre ne peut être aussi compact que dans les grands échantillons utilisés en champ terrestre; aucune mesure significative n'est donc possible pour ces billes; on se limite au cas des billes de faibles diamètres. Le liquide interstitiel est toujours de l'eau déminéralisée et dégazée. On obtient, cette fois, un signal observable pour les billes de 0,1 mm et 0,06 mm; la figure 12 montre les résultats obtenus à 20°C pour ces billes et celles de 1 mm et de 0,3 mm de diamètre; ces résultats sont valables à  $\pm 10\%$ ; ils ne sont pratiquement pas modifiés en chauffant l'eau. Les résultats obtenus, pour les billes de 1 mm et 0,3 mm, en P.A.R. et en précession libre en champ terrestre sont très peu différents. On montre, à titre d'exemple, sur la figure 13, la confrontation de ces résultats pour la température 20°C.

## 2 - 3 - Discussion

Les causes de relaxation en milieu poreux sont, nous l'avons vu au chapitre I :

- a) le contraste de susceptibilité magnétique
- b) la présence de particules ferromagnétiques
- c) les interactions dipolaires entre les spins nucléaires du liquide
- d) les interactions dipolaires ou scalaires entre les spins nucléaires du liquide et les spins électroniques du solide
- e) les échanges de molécules entre la phase libre du liquide et la phase liée aux surfaces.

Les remarques suivantes peuvent être faites :

- Pour les billes de 0,1 et 0,06 mm, un signal est observé en P.A.R. et aucun en précession libre en champ terrestre. Ceci doit, sans doute, être attribué, avant tout, aux causes a et b qui sont présentes en précession libre en champ terrestre mais sont éliminées par le P.A.R.; les causes c et d ne peuvent pas être cependant, totalement exclues; en effet, si on se réfère aux théories



de ces processus de relaxation (voir chapitre I) on constate qu'il n'est pas impossible, dans le cas de mouvements moléculaires du liquide très lents, que le temps de relaxation  $T_2$  soit plus court en champ terrestre qu'en champ élevé.

- Pour les billes de 0,3 et 1 mm, on obtient des résultats voisins avec les deux techniques de mesure. Il semble donc que les causes a et b n'interviennent pas et que la cause c, ainsi que la cause d, si elle est présente, sont, alors, indépendantes de la valeur du champ directeur ; ce qui, d'après la théorie de ces processus, implique des mouvements moléculaires du liquide relativement rapides ; ceci n'exclut pas, pour autant, l'intervention de ces processus dans le cas des billes de 0,1 et 0,06 mm car la partie du liquide liée aux surfaces, donc ayant des mouvements moléculaires lents, est alors plus grande.

- Pour les billes de 4 mm, 2 mm, 1 et 0,3 mm, l'aimantation préalable dans un champ élevé ne modifie presque pas les résultats de l'expérience de précésion libre en champ terrestre. La cause b n'a donc qu'une influence minime sur ces résultats.

- Pour toutes les catégories de billes, on observe que l'augmentation du rapport S/V a plus d'influence sur  $T_2$  que sur  $T_1$  ; ce fait est mis en évidence dans le tableau 1 qui représente les valeurs des rapports  $T_{11}/T_1$  et  $T_{21}/T_2$  pour les différentes températures et les différents rapports S/V,  $T_{11}$  et  $T_{21}$  correspondant au liquide libre (S/V = 0) et  $T_1$  et  $T_2$  au liquide interstitiel (S/V  $\neq$  0). Cette propriété peut être attribuée à n'importe laquelle des causes a, b, c et d qui, nous l'avons vu au chapitre I, sont généralement toutes plus actives sur la relaxation transversale que sur la relaxation longitudinale.

- Pour les valeurs du rapport S/V supérieures à  $100 \text{ cm}^{-1}$  (billes ayant un diamètre inférieur à 1 mm),  $T_1$  et  $T_2$  sont, l'un et l'autre, très peu dépendants et des variations de S/V et de celles de la température. Ce comportement n'est pas explicable, a priori, par l'une ou l'autre des causes a, b, c et d ; pour l'interpréter, il faut, sans doute, tenir compte de la cause e.

## 2 - 4-Conclusion

Ces mesures préliminaires mettent en évidence la complexité du phénomène de relaxation nucléaire de l'eau dans nos milieux poreux simulés par des billes de verre ; elles ne nous permettent pas de dépasser le stade

des hypothèses quant à l'intervention de telle ou telle cause de relaxation. Il importe donc qu'une étude systématique portant, successivement, sur les différentes causes de relaxation, apporte les précisions d'ordre quantitatif qui font ici défaut ; cette étude constitue l'objet des trois chapitres suivants.

PRECESSION LIBRE EN CHAMP TERRESTRE

S/V cm <sup>-1</sup> →		22,5	45	90	300
30°C	T <sub>11</sub> / T <sub>1</sub>	1,08	1,3	1,86	2,32
	T <sub>21</sub> / T <sub>2</sub>	1,02	1,42	2,45	4,15
40°C	T <sub>11</sub> / T <sub>1</sub>	1,11	1,41	2,22	2,56
	T <sub>21</sub> / T <sub>2</sub>	1,03	1,47	3,13	4,6
60°C	T <sub>11</sub> / T <sub>1</sub>	1,31	1,74	3,05	3,43
	T <sub>21</sub> / T <sub>2</sub>	1,12	1,74	3,80	5,45
80°C	T <sub>11</sub> / T <sub>1</sub>	1,44	2,17	4,15	4,27
	T <sub>21</sub> / T <sub>2</sub>	1,19	2	4,55	6,2

PASSAGE ADIABATIQUE RAPIDE

S/V cm <sup>-1</sup> →		900	1500
20°C	T <sub>11</sub> /T <sub>1</sub>	2,3	7,5
	T <sub>21</sub> /T <sub>2</sub>	5,3	16

Tableau 1



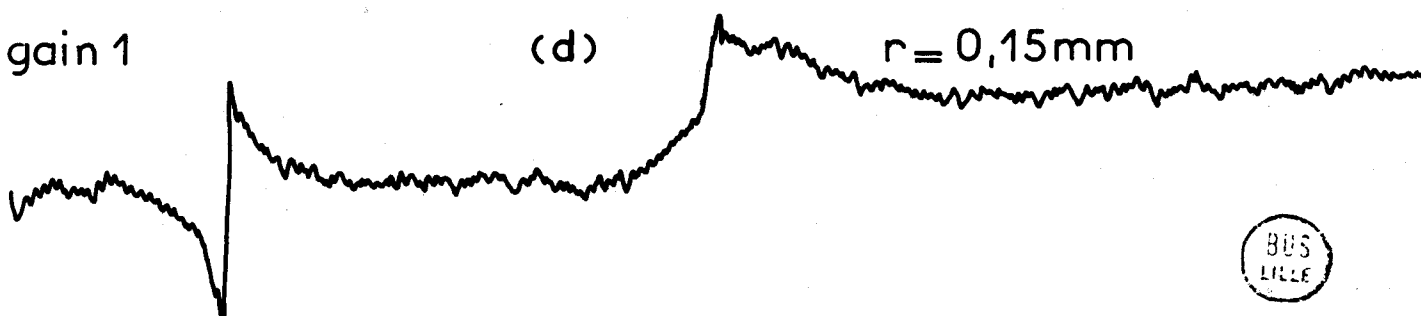
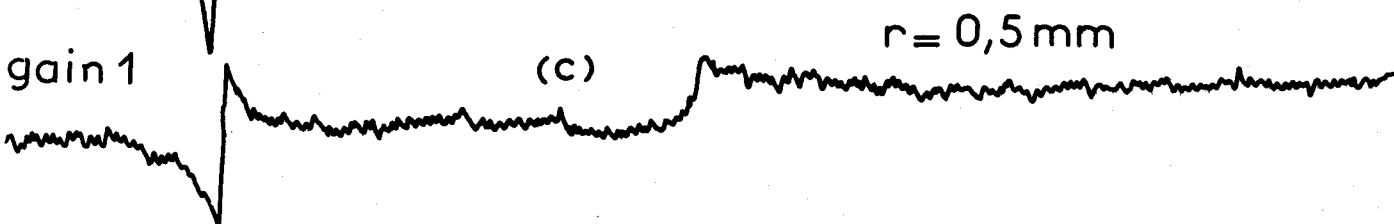
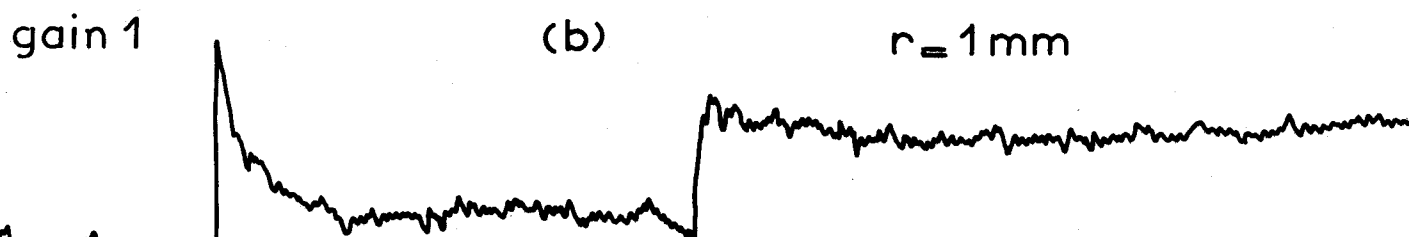
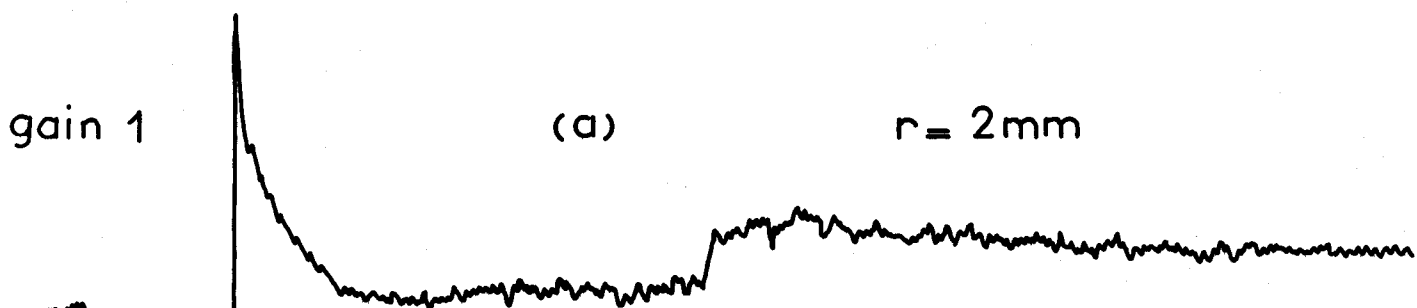
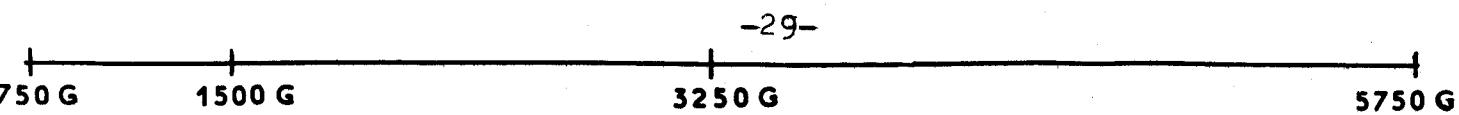


figure 6



0 G      1500 G      3250 G      5750 G

-30-

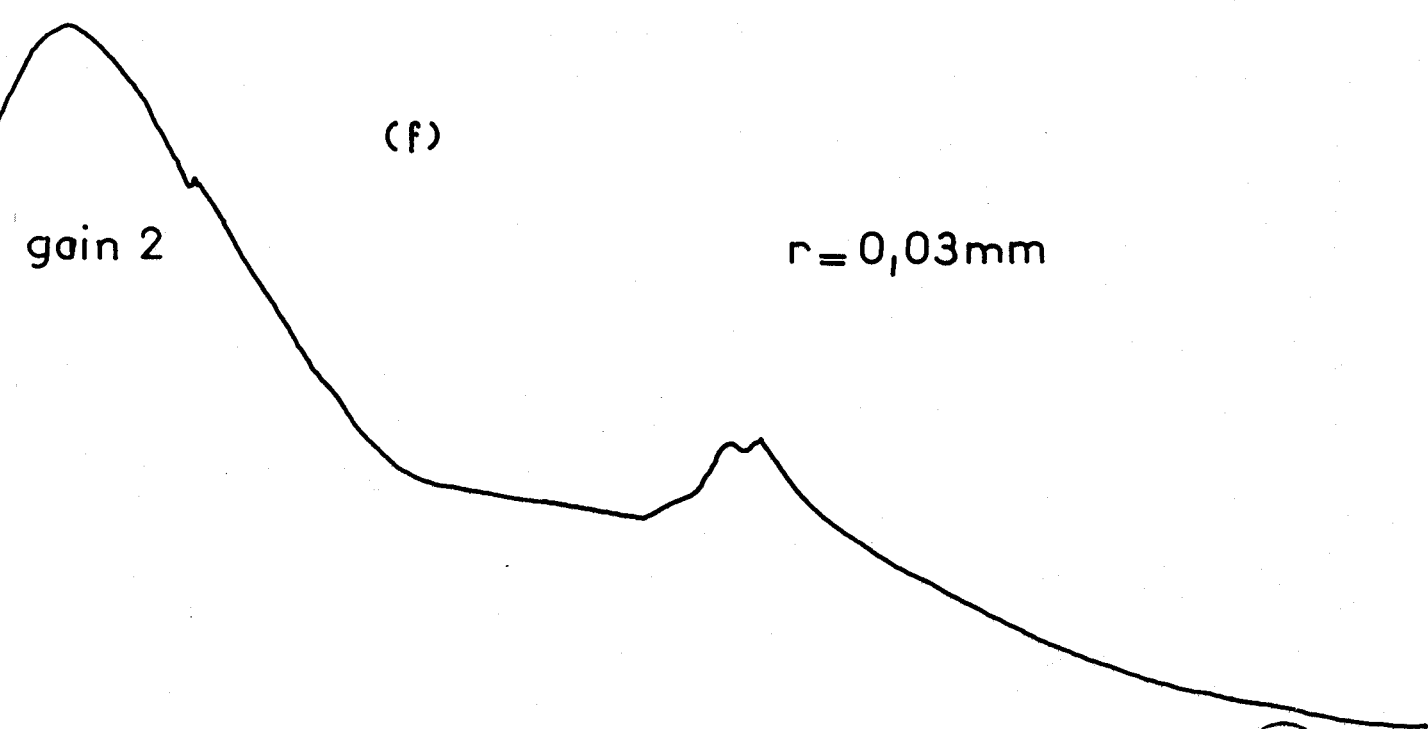
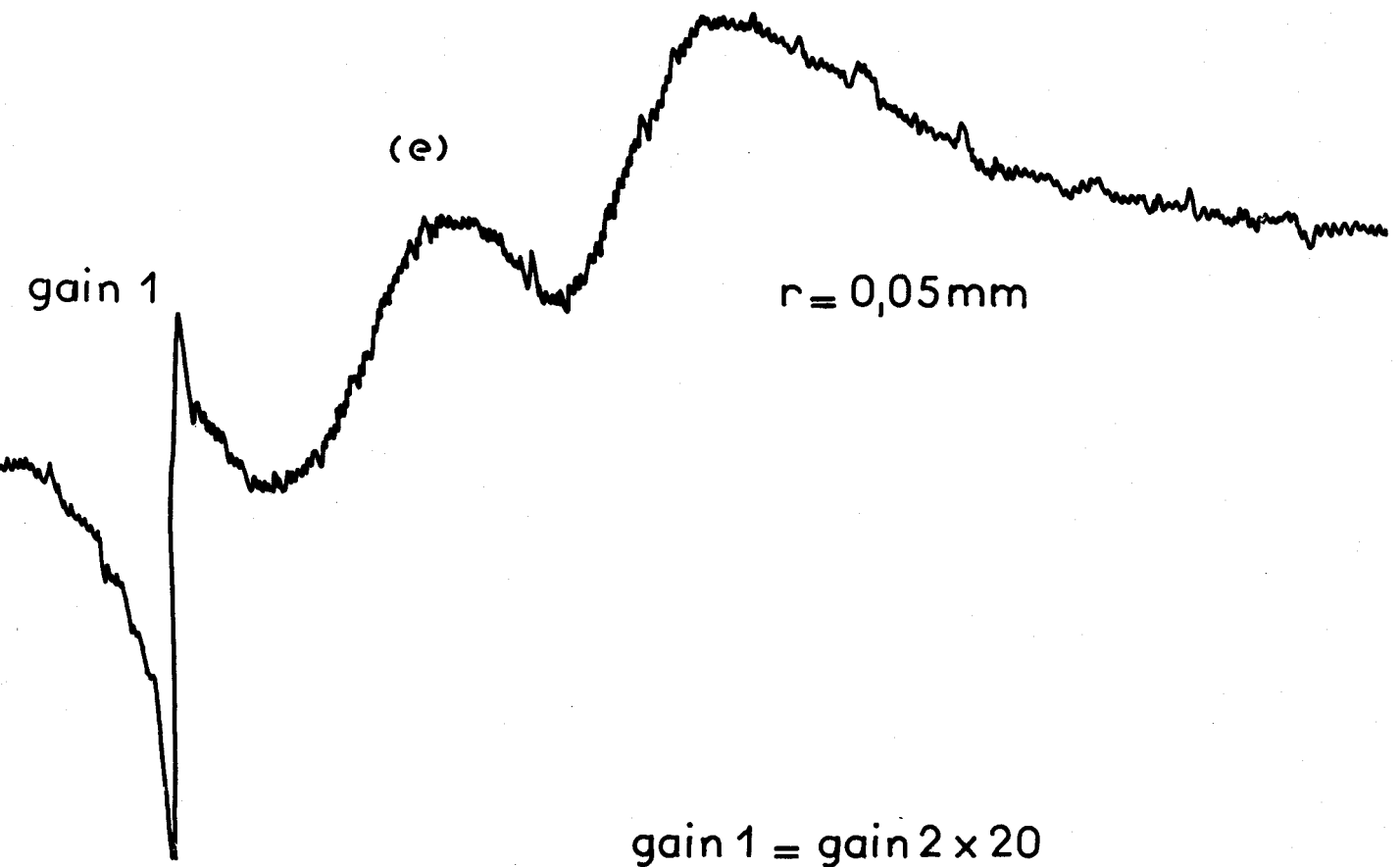
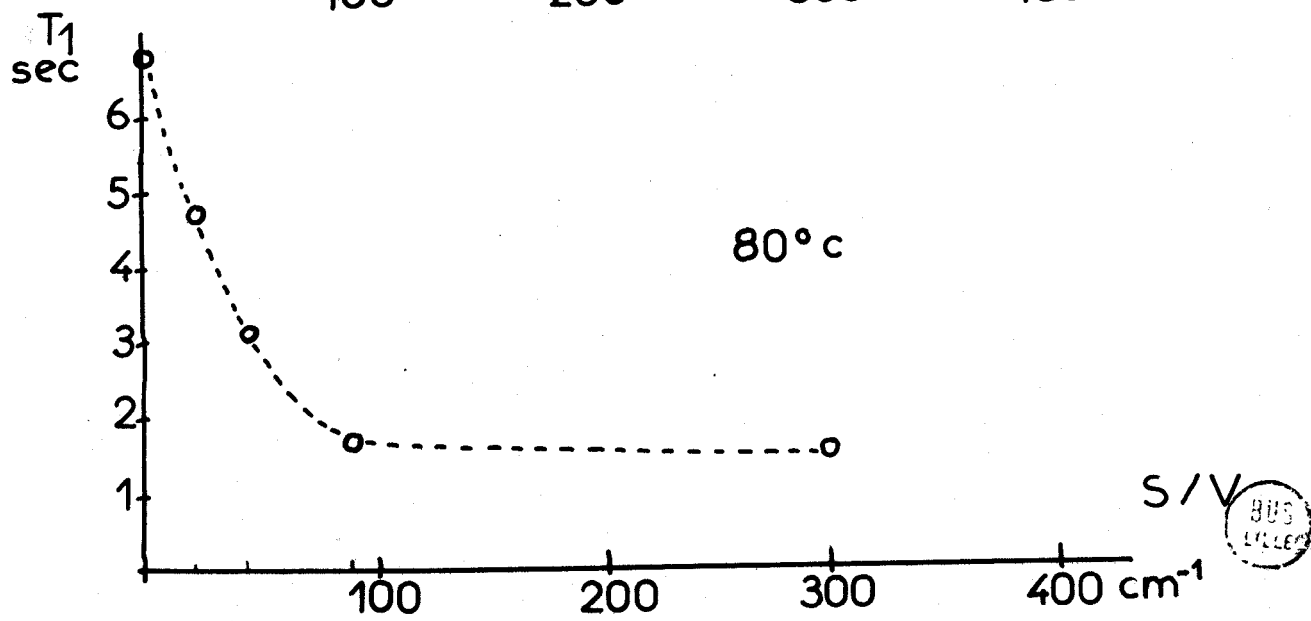
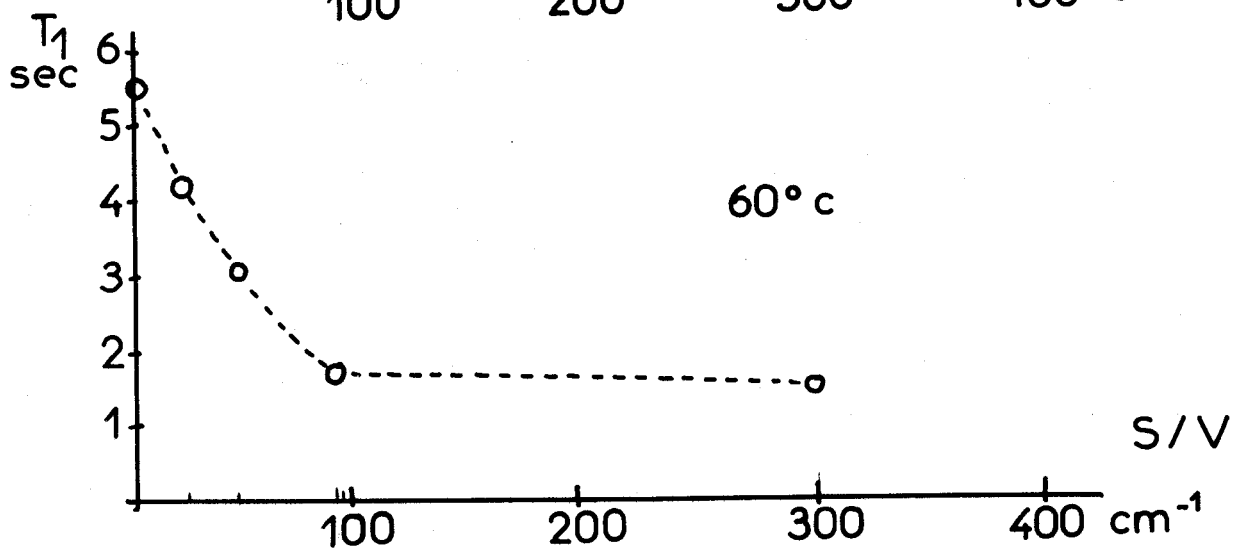
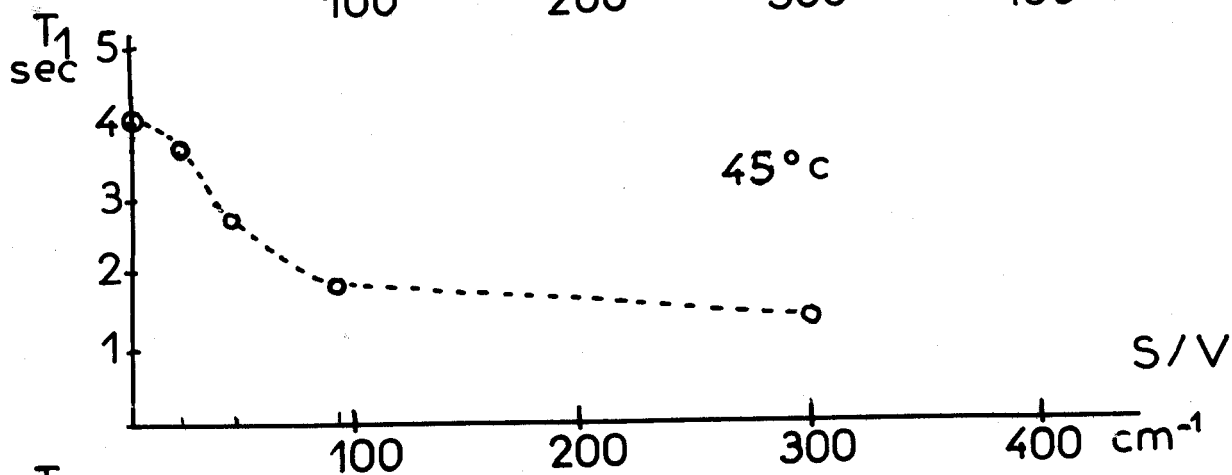
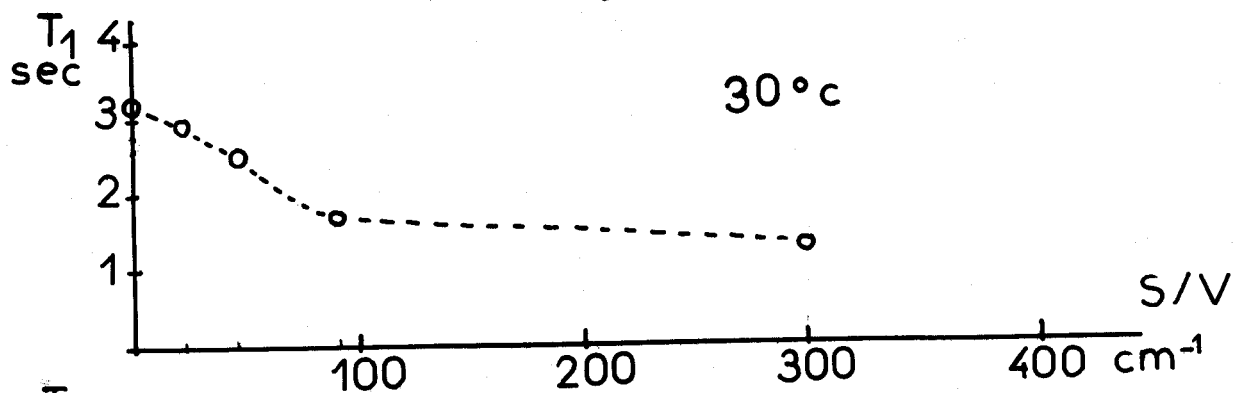


figure 7





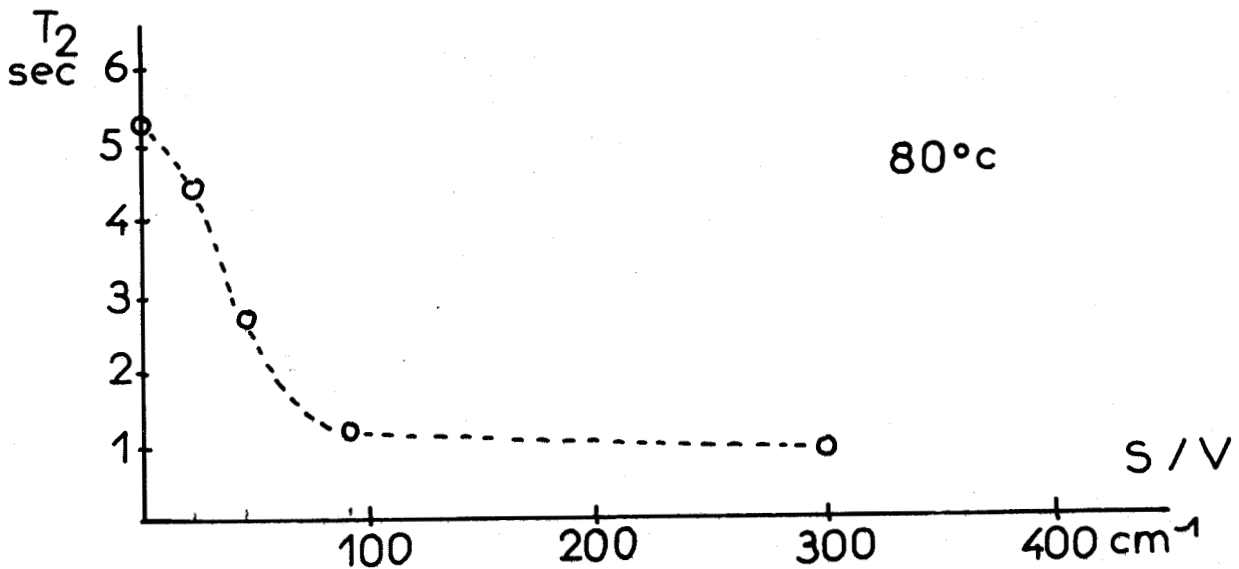
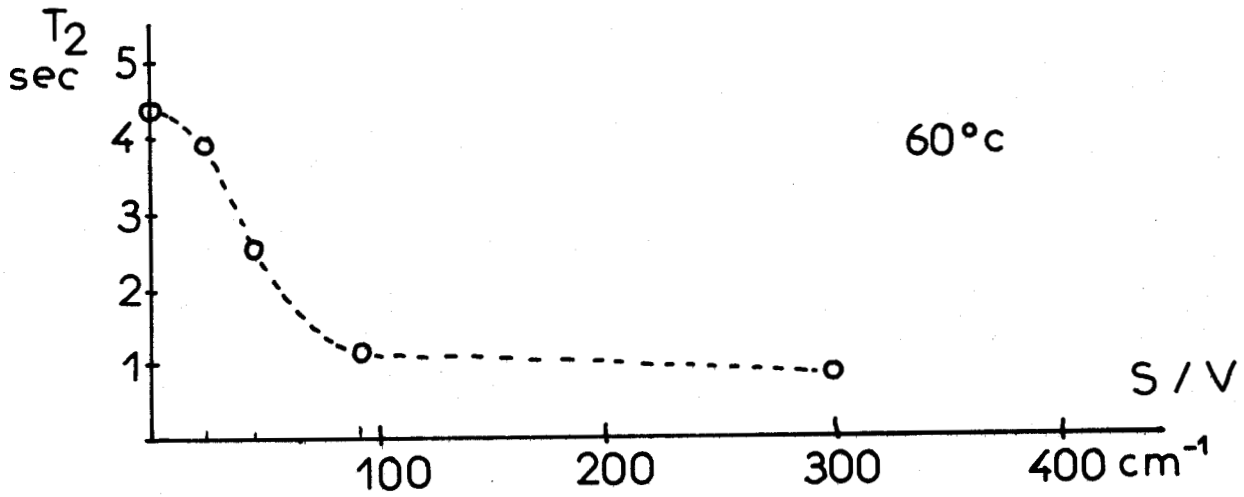
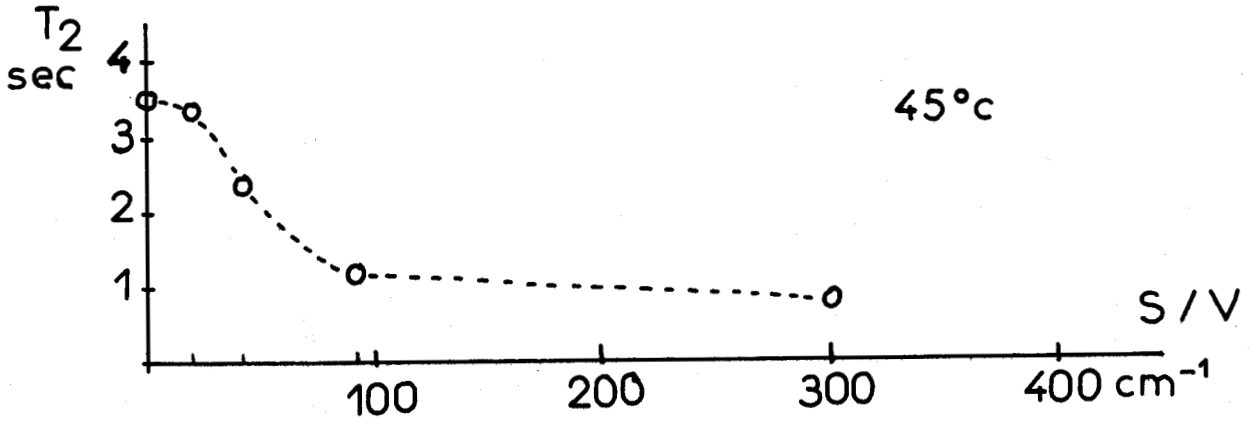
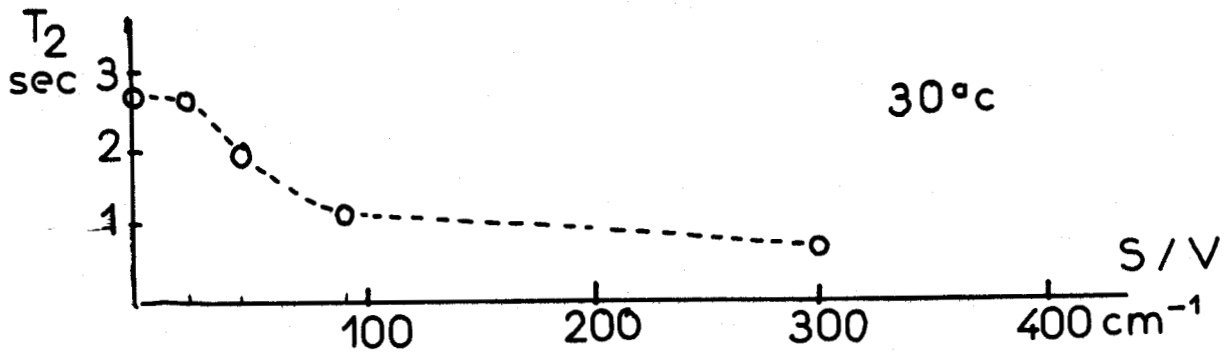


figure 9

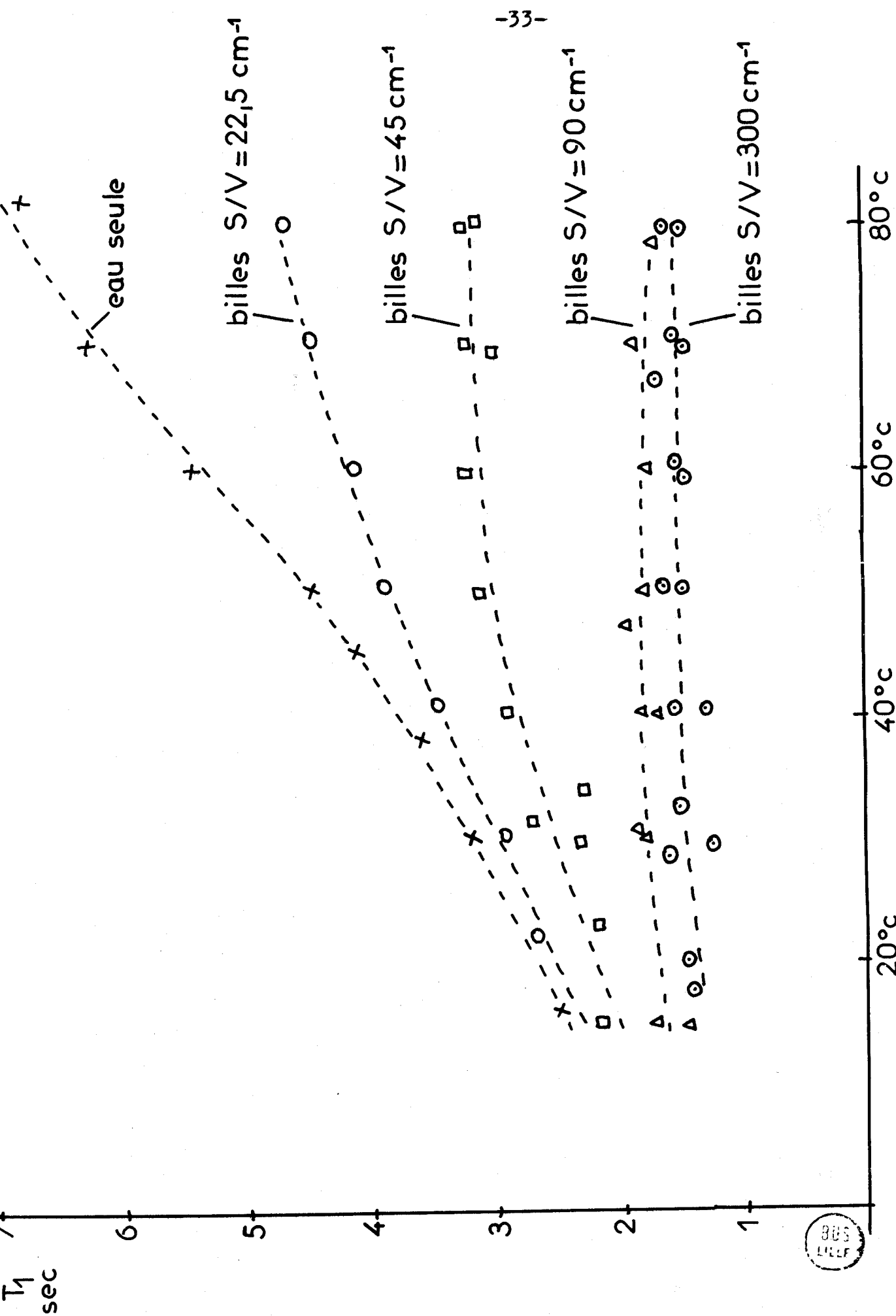


figure 10





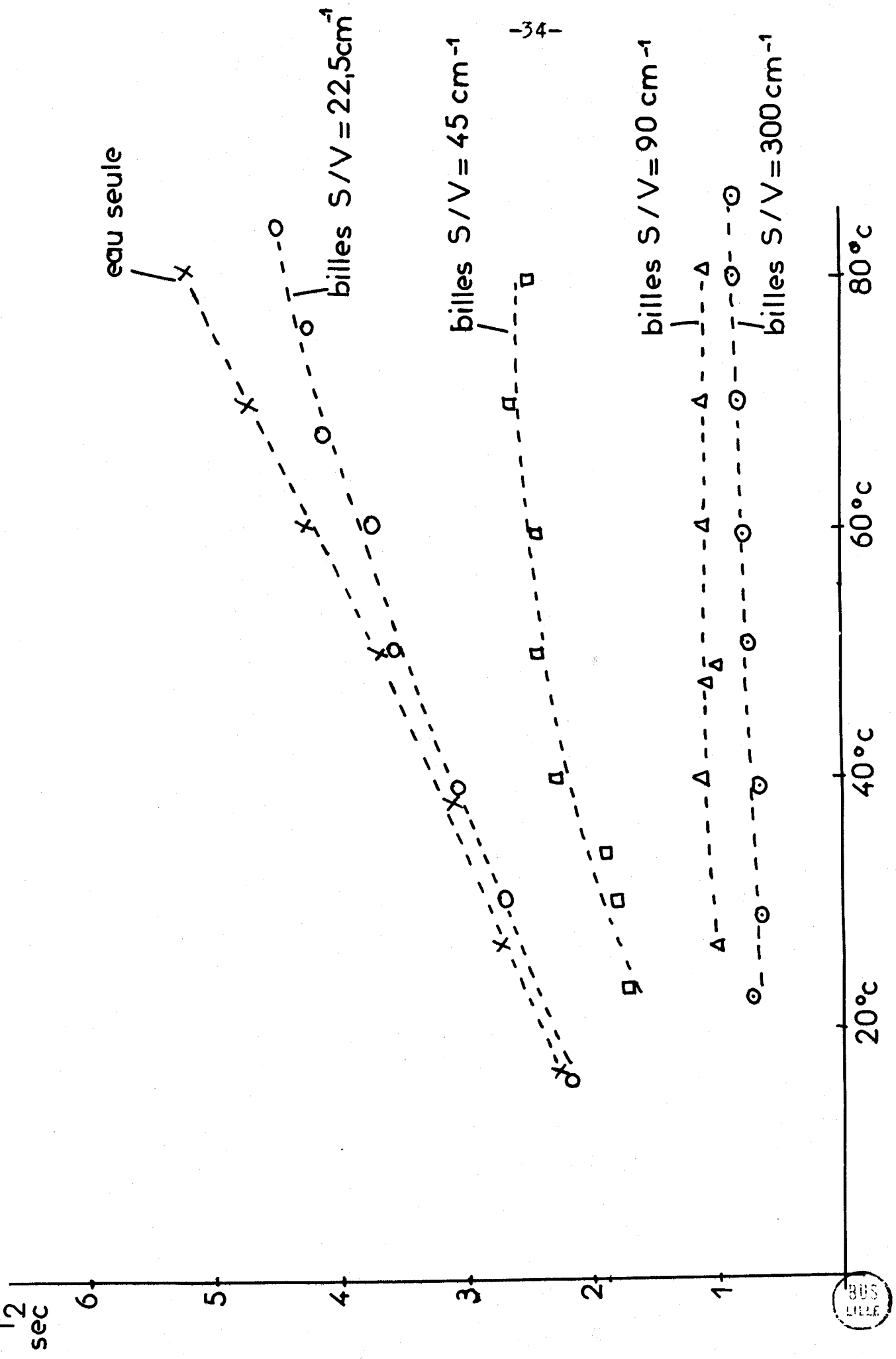


figure 11

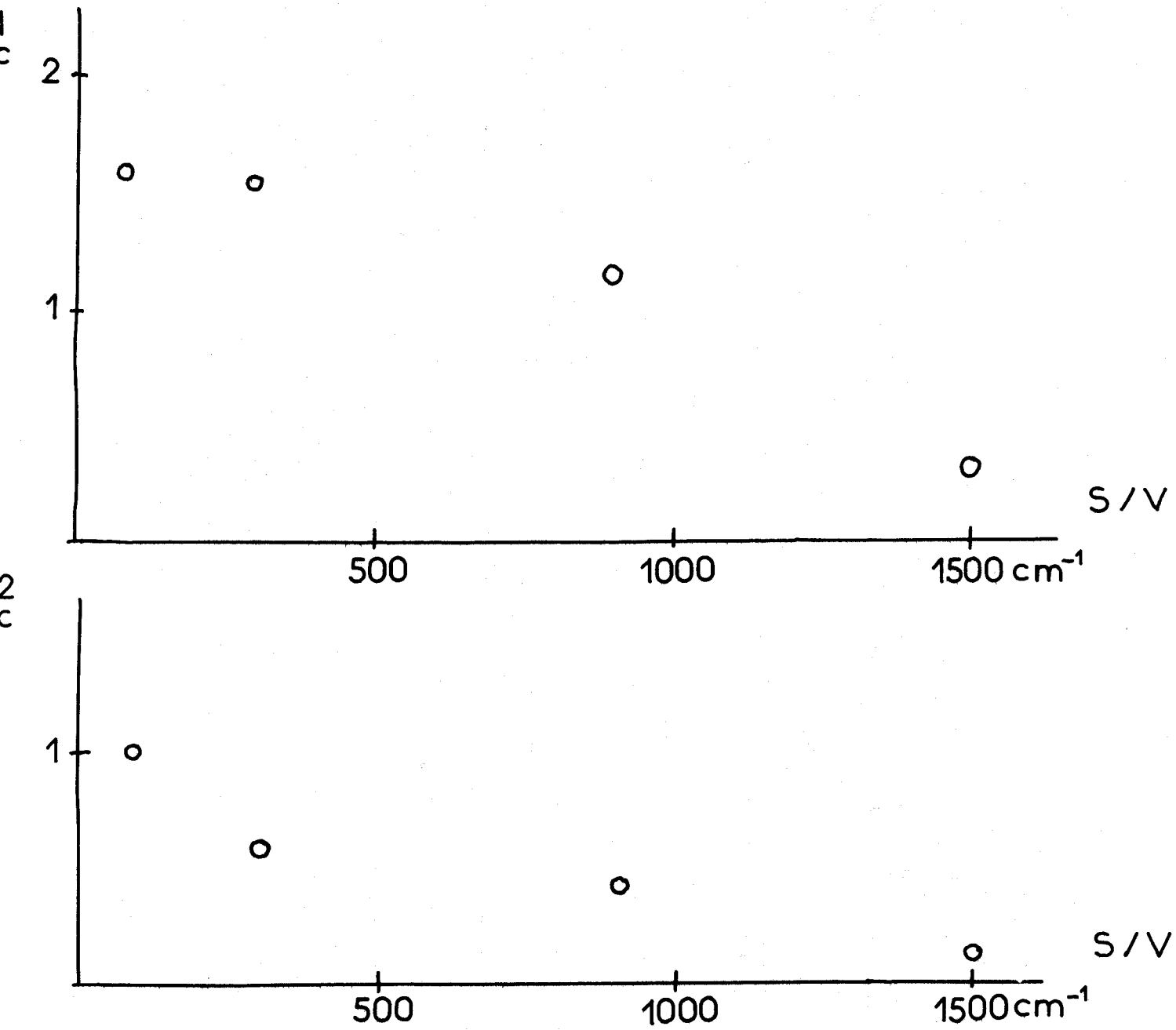


figure 12



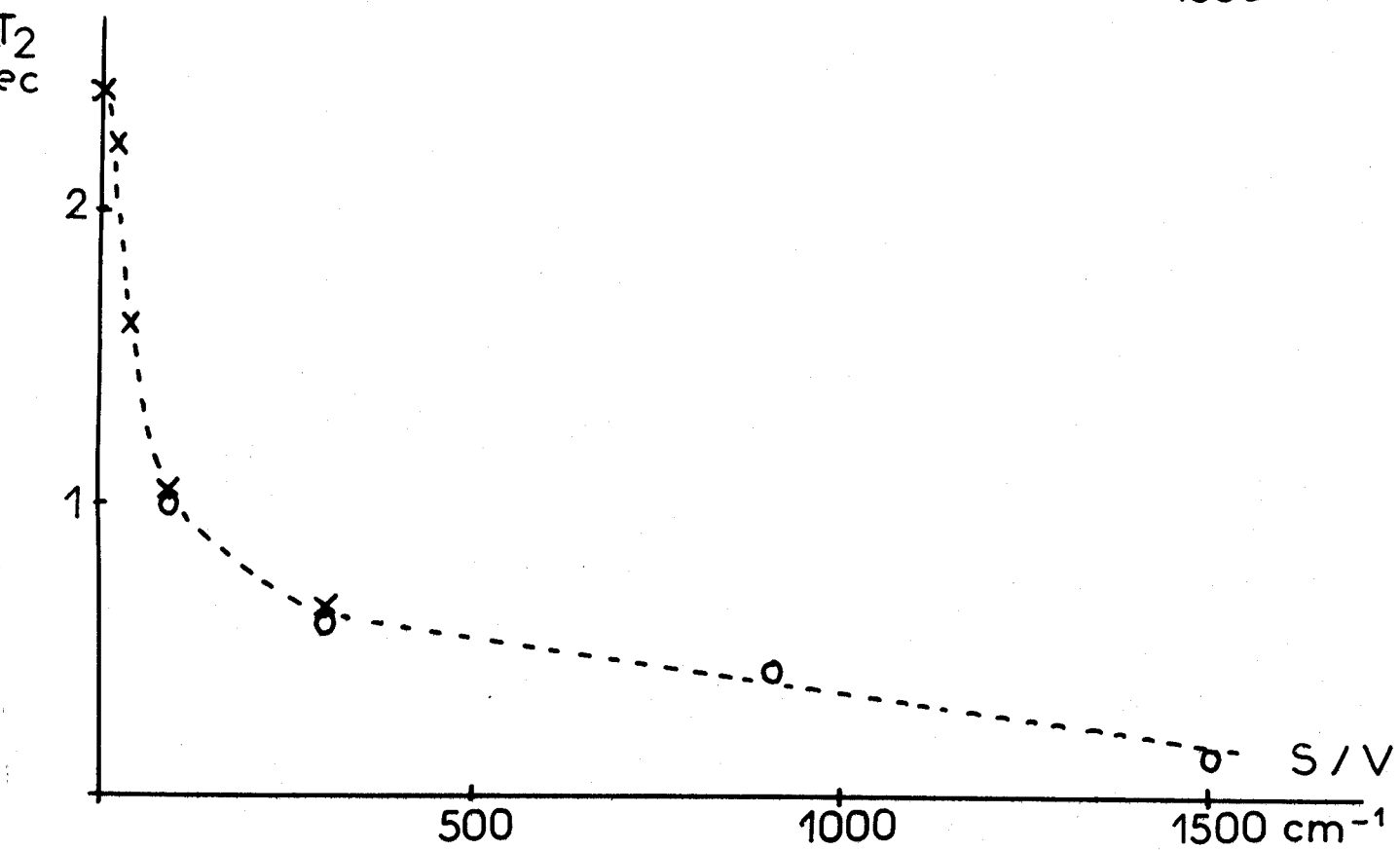
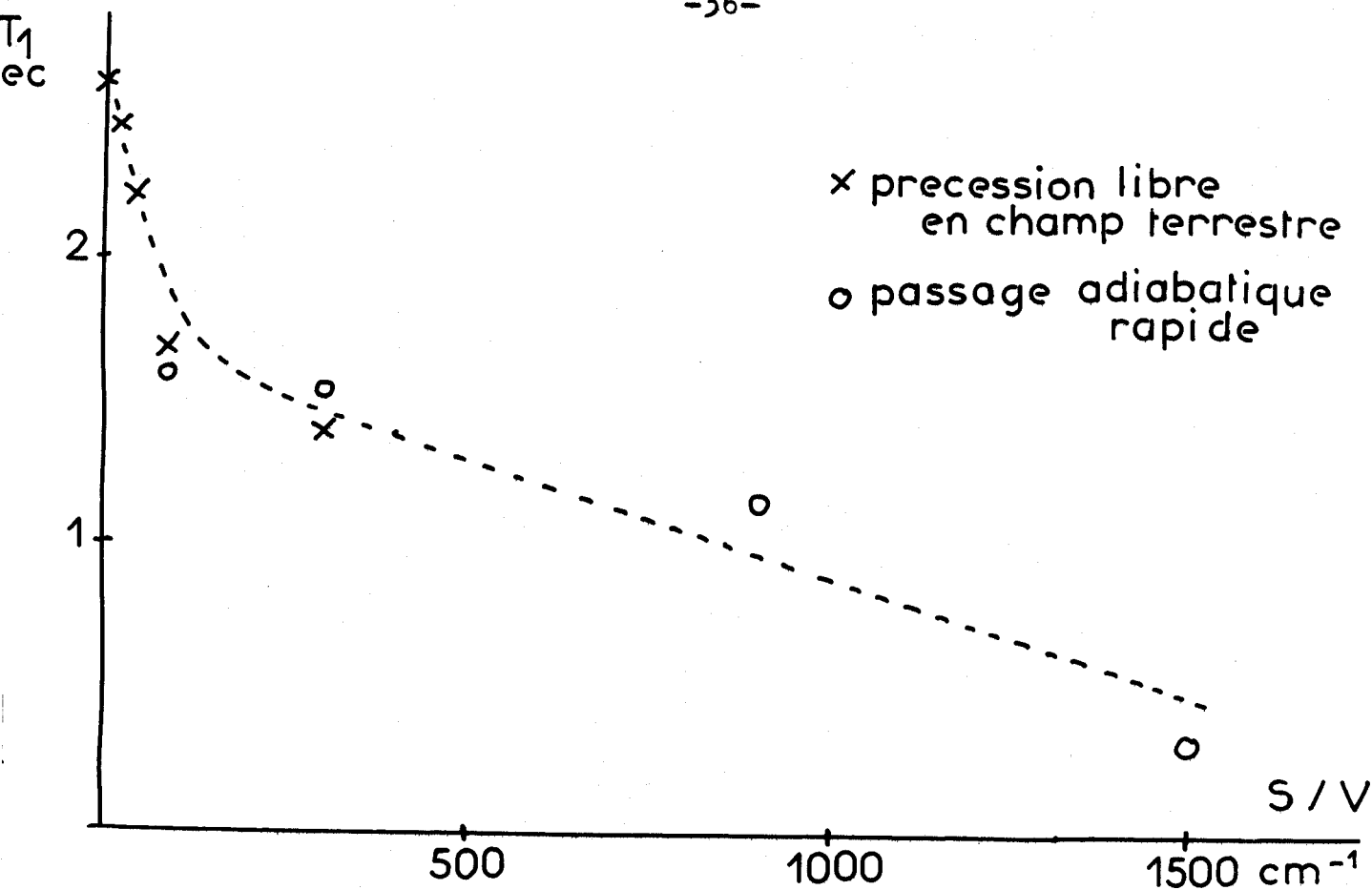


figure 13



CHAPITRE IV

ETUDE SYSTEMATIQUE DE L'INFLUENCE DU CONTRASTE  
DE SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE SUR LA RELAXATION  
NUCLEAIRE DU LIQUIDE INTERSTITIEL

1 - Recherche d'un modèle théorique

1 - 1 - Position du problème

Nous avons rappelé dans le chapitre I la difficulté que présente la formulation de l'inhomogénéité du champ local provoquée par le contraste de susceptibilité magnétique entre l'adsorbant solide et le liquide adsorbé.

On peut être tenté d'utiliser la théorie proposée par DRAIN (17); cette théorie concerne un milieu pulvérulent et est établie en supposant que le milieu interstitiel est de l'air dont la susceptibilité magnétique est négligeable devant celle  $\chi_V$  des grains. Ce modèle semble convenir de manière satisfaisante au cas des milieux poreux renfermant très peu de liquide adsorbé car celui-ci est alors à l'état pelliculaire et ne modifie presque pas la distribution du champ local. Par contre, il semble peu adapté au cas que nous étudions ; en effet, dans ce cas, liquide adsorbé et matériau adsorbant occupent des volumes comparables et ont des susceptibilités du même ordre de grandeur. Il paraît donc utile d'élaborer un autre modèle tenant compte de ces deux conditions particulières. Pour faciliter d'une part la théorie et d'autre part la vérification expérimentale nous limitons cette recherche à des structures géométriquement simples : tubulaire et granulaire (grains sphériques).

1 - 2 - Structure tubulaire

1 - 2 - 1 - Description

Nous adoptons pour structure tubulaire celle donnée par un grand nombre de tubes cylindriques tous parallèles et serrés jointivement.

On suppose que tous les volumes laissés libres par cet arrangement (intérieurs et extérieurs des tubes) sont remplis de liquide de susceptibilité magnétique  $\chi_L$  différente de celle  $\chi_S$  du matériau composant les tubes.

### 1 - 2 - 2 - Hypothèses simplificatrices

Pour calculer l'inhomogénéité du champ dans le liquide interstitiel de cette structure, il faut tenir compte du fait que sur les surfaces solides en contact avec le liquide, on a :

- conservation de la composante tangentielle du champ :

$$H_{TL} = H_{TS}$$

- conservation de la composante normale de l'induction :

$$B_{NL} = \mu_L H_{NL} = B_{NS} = \mu_S H_{NS}$$

Un champ directeur, d'orientation quelconque, comporte une composante parallèle aux tubes et une composante perpendiculaire ; cette dernière est, seule, responsable de l'inhomogénéité ; nous limiterons donc le calcul au cas où le champ directeur est perpendiculaire aux tubes.

Pour simplifier cette étude on suppose que la partie solide de l'échantillon est beaucoup plus importante que la partie liquide (tube épais) ; en effet, la distribution du champ dans la portion de liquide située en contact immédiat avec un tube donné dépend, alors, essentiellement, de ce tube et de ceux qui sont directement en contact avec lui, le reste de l'échantillon n'ayant qu'une influence minime.

Cette hypothèse permet de substituer au modèle réel initial de la figure 14a, le modèle plus simple de la figure 14b, où les tubes entourant un tube donné sont remplacés par un milieu homogène ; ce nouveau modèle présente un volume de liquide interstitiel qui se prête encore difficilement au calcul du champ ; aussi, pour le faciliter, nous assimilerons la portion de liquide entourant le tube à une couronne cylindrique comme il est indiqué sur la figure 14 c ; cette nouvelle simplification conduit, finalement, à un modèle possédant la symétrie cylindrique ; on peut, alors, calculer aisément la répartition du champ.

### 1 - 2 - 3 - Expression de l'inhomogénéité

Avec le modèle retenu, la portion d'échantillon située au-delà de la couronne cylindrique entourant un tube donné est équivalente à un milieu homogène ; donc, pour ce tube, tout se passe comme si le champ à grande distance avait une répartition homogène avec une valeur  $H_0$  et une direction imposée par le champ directeur. Cette hypothèse permet de calculer le champ

selon la méthode de ZIMMERMAN et FOSTER (19). Sa composante  $H_x$ , parallèle à  $H_0$ , est principalement responsable de l'étalement des fréquences de précession des spins nucléaires du liquide ; le calcul de son expression est donné dans l'annexe I; pour un point M, de coordonnées polaires  $r$  et  $\theta$  dans un plan xoy perpendiculaire à l'axe du tube (figure 15), on a :

$$H_x = H_0 \{1 + 2 \pi (\chi_L - \chi_S + S)\} \quad \text{pour } r < a_1$$

$$H_x = H_0 \{1 + 2 \pi (\chi_L - \chi_S + S)\} - 2 \pi H_0 r^{-2} \{(\chi_L - \chi_S) a_2^2 + (\chi_S - \chi_L) a_1^2\} \cos 2\theta$$

pour  $a_2 < r < a_3$

avec  $\chi_L + S$  = susceptibilité moyenne, par unité de volume, de l'ensemble de l'échantillon : liquide + solide.

On déduit de ces expressions que le champ dans le liquide situé à l'intérieur d'un tube est homogène mais qu'il n'en est pas de même pour le liquide qui entoure ce tube. Ces conclusions, rigoureuses dans le cas du modèle simplifié, doivent être nuancées dans le cas du modèle réel : on peut seulement affirmer que l'inhomogénéité du champ est plus importante dans le liquide qui entoure un tube que dans celui qui se trouve à l'intérieur ; aussi, nous prendrons pour ordre de grandeur de l'inhomogénéité dans tout le liquide interstitiel le résultat obtenu pour la partie du liquide se trouvant à l'extérieur des tubes, c'est à dire, en admettant que le rayon  $a_2$  est peu différent du rayon  $a_3$  :

$$\Delta H_x = \pm 2 \pi H_0 \{(\chi_L - \chi_S) + (\chi_S - \chi_L) \frac{a_1^2}{a_2^2}\}$$

$$\text{soit } \Delta H_x = \pm 2 \pi H_0 (\chi_L - \chi_S) \left(1 - \frac{a_1^2}{a_2^2}\right)$$

### 1 - 3 - Structure granulaire

#### 1 - 3 - 1 - Description

Nous prenons la structure fournie par l'arrangement naturel d'un ensemble de billes ; le liquide, de susceptibilité  $\chi_L$  occupe les interstices existant entre les billes de susceptibilité  $\chi_S$ .

#### 1 - 3 - 2 - Hypothèses simplificatrices

Pour simplifier le calcul du champ nous adoptons des hypothèses simplificatrices analogues à celles utilisées dans le cas de la structure tubulaire.

On admet que la répartition du champ dans la portion du liquide en contact immédiat avec une bille donnée est imposée essentiellement par cette bille et par celles de son entourage qui la touchent ; le reste de l'échantillon n'a qu'une influence infime.

Le volume de cette portion de liquide est assimilé à une couronne sphérique dont l'épaisseur  $\epsilon$  est calculée d'après le rapport existant entre le volume total de la partie solide et le volume total de la partie liquide de l'échantillon, soit 1,5. On trouve :  $\epsilon = 0,185 a_1$ ,  $a_1$  étant le rayon des billes.

### 1 - 3 - 3 - Expression de l'inhomogénéité

Le calcul du champ est effectué à partir du modèle simplifié (figure 16) résultant des hypothèses précédentes. La portion d'échantillon située au-delà de la couronne sphérique liquide entourant une bille donnée est assimilée à un milieu homogène ; le champ, à grande distance de cette bille, est donc supposé uniforme avec une direction parallèle à celle du champ directeur et une valeur  $H_0$ .

Le détail du calcul est donné dans l'annexe II; on trouve que, en un point M situé dans la couronne sphérique liquide entourant une bille, la composante  $H_z$ , parallèle à  $H_0$ , a pour expression :

$$H_z = H_0 \left\{ 1 + \frac{4\pi}{3} (x_{L+S} - x_L) \right\} + \frac{4\pi H_0 r^{-3}}{3} \{ a_1^3 (x_S - x_L) \} \{ 3 \cos^2 \theta - 1 \}$$

$r$  étant la distance de M au centre O de la bille et  $\theta$  l'angle formé par OM avec la direction Oz du champ directeur ;

$x_L + S$  étant, comme dans le cas de la structure tubulaire, la susceptibilité moyenne, par unité de volume, de la totalité de l'échantillon.

On obtient la répartition du champ dans le liquide entourant une bille en calculant la valeur de  $H_z$  dans les volumes élémentaires  $\Delta V = 2\pi r^2 \sin \theta \Delta r \Delta \theta$ ; la figure 17 montre la fonction de répartition de l'inhomogénéité calculée en prenant  $\Delta r = \epsilon/4 = 0,046 a_1$  et  $\Delta \theta = 0,157$  radian ; le paramètre  $X$ , porté en abscisse sur cette figure, est lié à l'inhomogénéité  $\delta H$  par la relation :  $X \times 4\pi H_0 (x_S - x_L) = 3 \times \delta H$  ; on constate que la courbe obtenue n'est pas symétrique par rapport au champ moyen ( $X = 0$ ) mais présente un maximum pour  $X$  négatif ; la largeur, à mi-hauteur, de cette courbe, correspond à une inhomogénéité :

$$\Delta H = 1,6 \times \frac{4\pi}{3} H_0 |x_S - x_L|$$

### 2 - Vérification expérimentale de la validité des modèles théoriques

De l'étude précédente il ressort que le contraste de susceptibilité magnétique agit d'autant plus sur la relaxation nucléaire transversale du liquide

interstitiel que le champ extérieur appliqué est grand. Or, à champ croissant, le comportement des autres causes locales de relaxation (voir chapitre I) est le suivant :

- l'influence des particules ferromagnétiques croît,
- les interactions soit des spins nucléaires du liquide entre eux soit des spins nucléaires du liquide avec les spins électroniques du solide décroissent.

Par conséquent, dans la mesure où les impuretés ferromagnétiques sont en quantité négligeable et dans la mesure où les interactions entre spins sont très faibles, la relaxation nucléaire transversale est, en champ élevé, essentiellement imputable au contraste de susceptibilité ; l'utilisation d'un spectromètre R.M.N. haute résolution s'est donc avérée nécessaire pour vérifier la validité des modèles théoriques.

## 2 - 1 - Vérification en champ élevé

Nous avons utilisé le spectromètre VARIAN A 60; on a donc :

$H_0 = 14\ 000$  gauss. Le diamètre intérieur du tube porte-échantillon étant de 4 mm nous n'avons pas trouvé de tubes suffisamment petits pour simuler de manière valable le modèle tubulaire et nous avons dû limiter nos investigations aux billes ayant des diamètres de 1 mm et de 0,3 mm (ce sont, comme nous l'avons vu au chapitre III, les plus diamagnétiques) : la figure 18 montre les résultats obtenus à 20°C, le porte-échantillon étant immobile et le liquide interstitiel étant de l'eau déminéralisée ; sur cette figure le sens croissant du balayage en champ est dirigé de la gauche vers la droite. On constate une largeur, à mi-hauteur,  $\Delta F$  de l'ordre de 60 hertz pour les deux catégories de billes et une pente de raies moins raide du côté positif du balayage que du côté négatif. La forme des raies peut être attribuée entièrement à l'influence du contraste de susceptibilité ; en effet, l'influence des interactions magnétiques entre spins correspond à un élargissement de raie inférieur ou égal à la largeur de raie obtenue en champ terrestre, soit 0,2 hertz (qui correspond à  $T_2 \approx 2s$ ); et, d'autre part, l'influence des impuretés ferromagnétiques a été démontrée très faible par l'expérience de précession libre en champ terrestre pratiquée sur des billes préalablement soumises à un champ magnétique élevé (voir chapitre III).

D'après la théorie précédente, on doit avoir :

$$\frac{\Delta H}{H_0} = \frac{\Delta F}{F_0} = 1,6 \times \frac{4\pi}{3} | \chi_S - \chi_L |$$

Les billes utilisées ont une susceptibilité de  $-0,33 \cdot 10^{-6}$  u.e.m.c.g.s. par gramme et une densité de 2,65 ; leur susceptibilité  $\chi_S$  par  $cm^3$  est donc :  $-0,87 \cdot 10^{-6}$  ; pour l'eau :  $\chi_L = -0,72 \cdot 10^{-6}$  ; on a :  $F_0 = 60$  mégahertz ; donc



$\Delta F \approx 60$  hertz, ce qui concorde parfaitement avec les résultats expérimentaux.

En ce qui concerne les pentes des raies l'accord entre la théorie et l'expérience est qualitativement bon : en effet  $\chi_S - \chi_L$  étant négatif, la pente la moins raide correspond à une inhomogénéité  $\delta H$  négative, c'est à dire à un balayage positif, ce qui est effectivement le cas; par contre, quantitativement, on ne retrouve pas expérimentalement la forte dissymétrie de la courbe théorique. Malgré ce léger écart entre la théorie et l'expérience, écart qui est probablement imputable aux hypothèses simplificatrices choisies au départ, on peut considérer que le modèle formulé par l'expression (IV - 1) est satisfaisant. Son application dans le cas du champ terrestre donne :

- pour les billes de 1 mm et 0,3 mm de diamètre :

$$\Delta H \approx 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ gauss}$$

- pour les billes de 4 mm et 2 mm de diamètre :

$$\Delta H \approx 10^{-6} \text{ gauss.}$$

A ces largeurs correspondent, respectivement, des contributions à la relaxation de l'ordre de : 35 s et 75 s si, pour simplifier, on assimile la répartition de l'inhomogénéité à une courbe Lorentzienne.

## 2 - 2 - Vérification en champ terrestre

Il est impossible avec une structure granulaire de mettre en évidence, en champ faible, l'effet de contraste de susceptibilité car l'échantillon est isotrope et présente la même distribution d'inhomogénéité pour toutes les orientations du champ extérieur. Par contre, il n'en est pas de même avec la structure tubulaire pour laquelle l'inhomogénéité est maximum ou minimum suivant que le champ extérieur est perpendiculaire ou parallèle aux tubes. Nous avons simulé une structure tubulaire avec des tubes de silice extrudés ayant pour diamètres intérieur et extérieur 1 mm et 2 mm. Nous avons réalisé deux expériences de précession libre en champ terrestre :

- dans la première les tubes étaient perpendiculaires au champ terrestre ;

- dans la seconde les tubes étaient parallèles au champ terrestre ;

le liquide interstitiel était, dans les deux cas, de l'eau déminéralisée et dégazée.

Les figures 19a et 19b montrent les résultats obtenus pour  $T_2$  et  $T_1$  en fonction de la température ; la précision des mesures est de l'ordre de  $\pm 10\%$ ; les points portés sur les figures représentent les valeurs moyennes obtenues d'après cinq séries de mesures pour chacune des orientations ; on remarque que les valeurs obtenues pour  $T_1$  sont pratiquement indépendantes de l'orientation des tubes, ce qui était prévisible puisque le contraste de susceptibilité n'affecte, en général, que la relaxation transversale ; par contre, on constate pour  $T_2$  une différence sensible entre les deux cas d'orientation ; une expérience

de précession libre pratiquée avec aimantation préalable des tubes dans un champ de 10 000 gauss a donné les mêmes résultats, écartant, de ce fait, l'éventualité d'une influence d'impuretés ferromagnétiques ; cette différence devrait augmenter lorsque la température croît, or on ne constate pas expérimentalement cette augmentation ce qui semble indiquer que, aux températures les plus élevées, la diffusion atténue l'effet du contraste de susceptibilité ; la diminution de  $T_2$  est de l'ordre de 0,2 s ce qui correspond à un élargissement en champ de 3,5 microgauss à 20°C et de 1,5 microgauss à 60°C.

L'élargissement théorique est donné par l'expression :

$$\Delta H = 4 \pi H_0 |\chi_L - \chi_S| \left(1 - \frac{a_1^2}{a_2^2}\right)$$

La susceptibilité de la silice utilisée est de  $-0,378 \cdot 10^{-6}$  u.e.m.c.g.s./gr; sa densité est de 2,65 ; donc  $\chi_S = -1,03 \cdot 10^{-6}$  u.e.m.c.g.s./cm<sup>3</sup>. D'autre part :  $\chi_L = -0,72 \cdot 10^{-6}$  ;  $H_0 = 0,5$  gauss et  $\frac{a_1}{a_2} = \frac{1}{2}$ . On en tire :  $\Delta H \approx 1,5$  microgauss, ce qui correspond bien à l'ordre de grandeur obtenu par les mesures.

### 3 - Conclusion

Nous avons, dans cette étude, établi des modèles permettant de calculer l'inhomogénéité de champ produite dans des milieux poreux granulaires et tubulaires par l'effet de contraste de susceptibilité entre l'adsorbant et le liquide adsorbé.

La validité de ces modèles a été vérifiée expérimentalement. Il est apparu que, pour les billes de 4 mm, 2 mm, 1 mm et 0,3 mm de diamètre, que nous utilisons, la contribution de l'effet de contraste de susceptibilité à la relaxation transversale de l'eau interstitielle ne dépasse pas 10%.

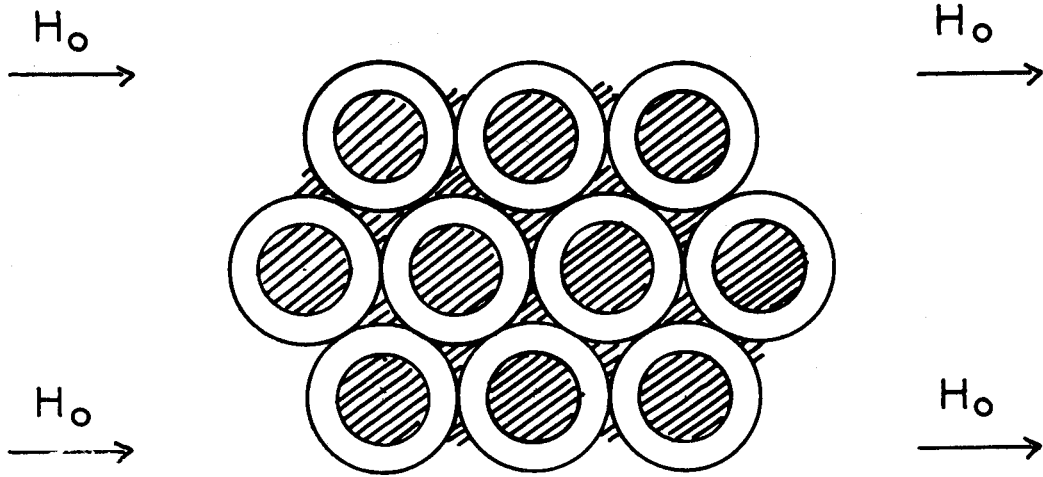


figure 14a

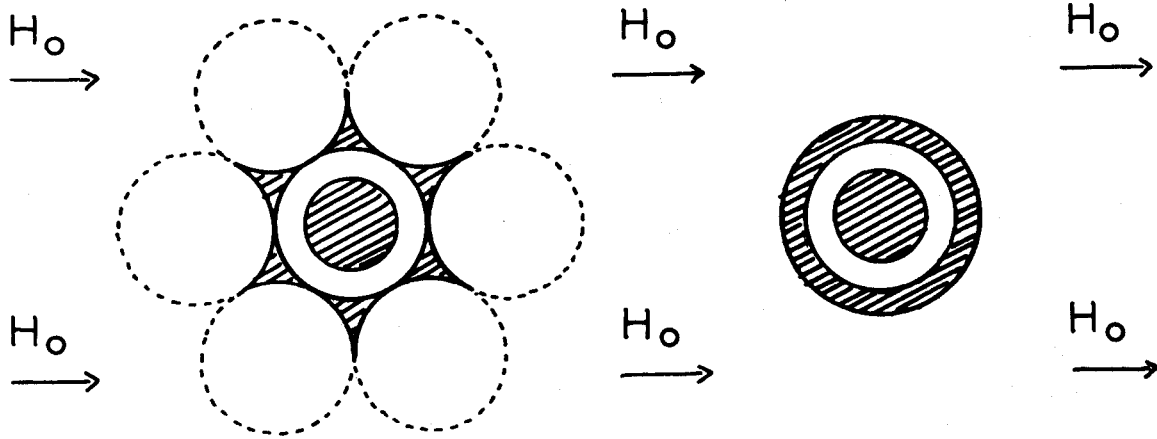


figure 14 b

figure 14 c

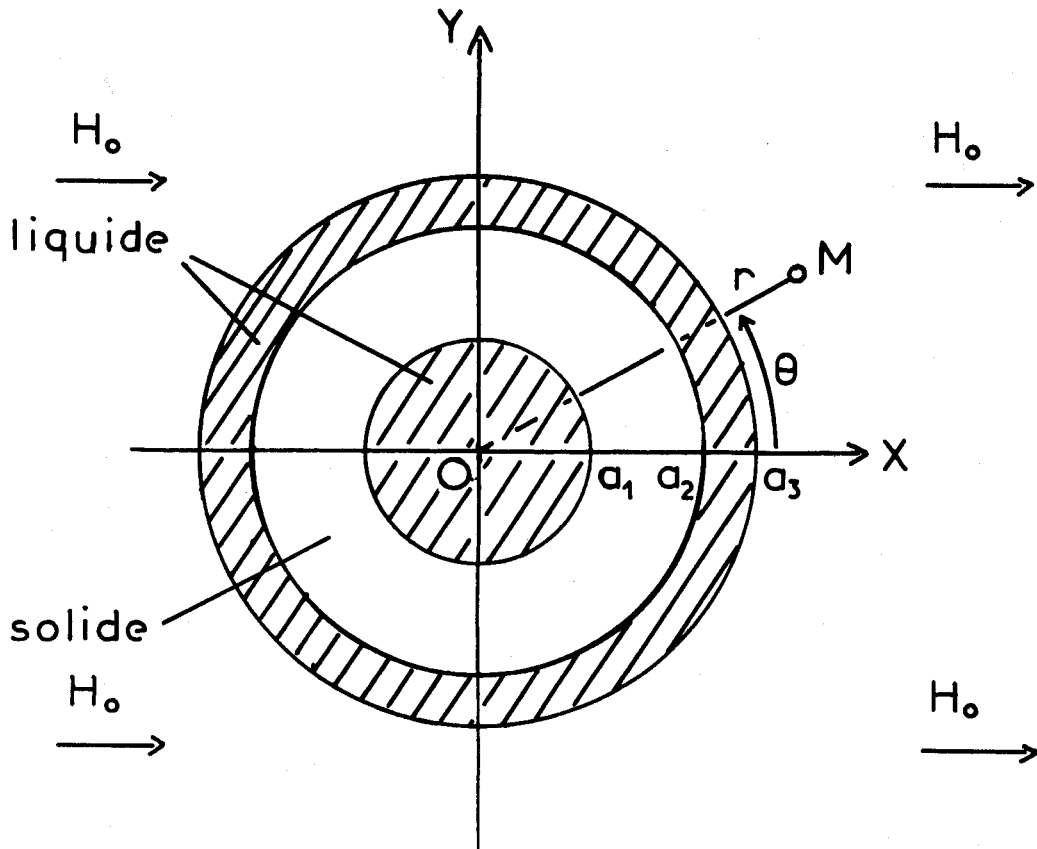


figure 15

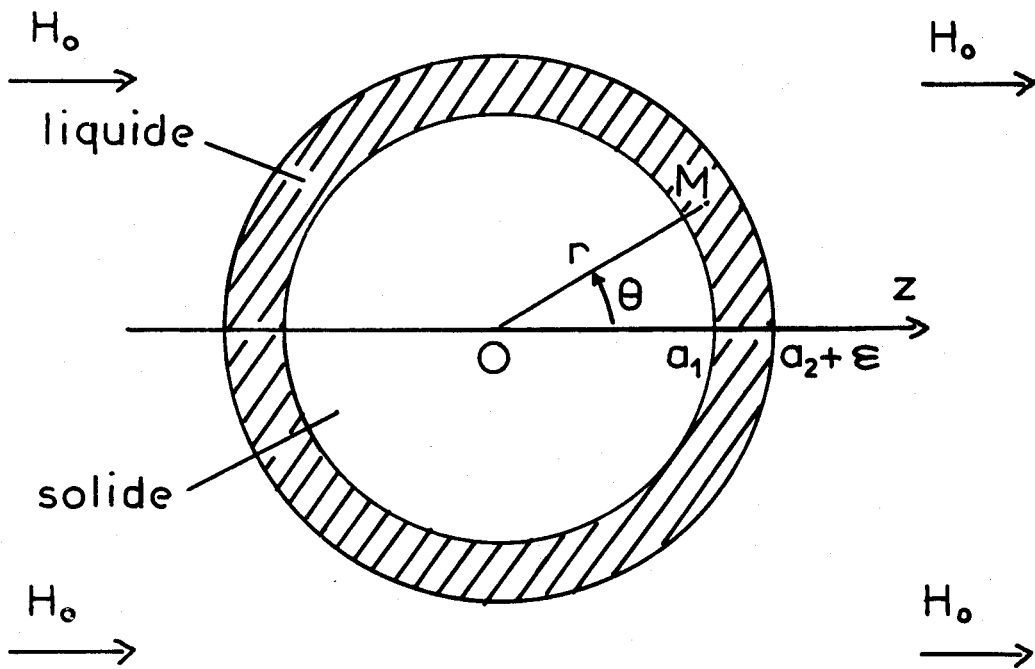


figure 16

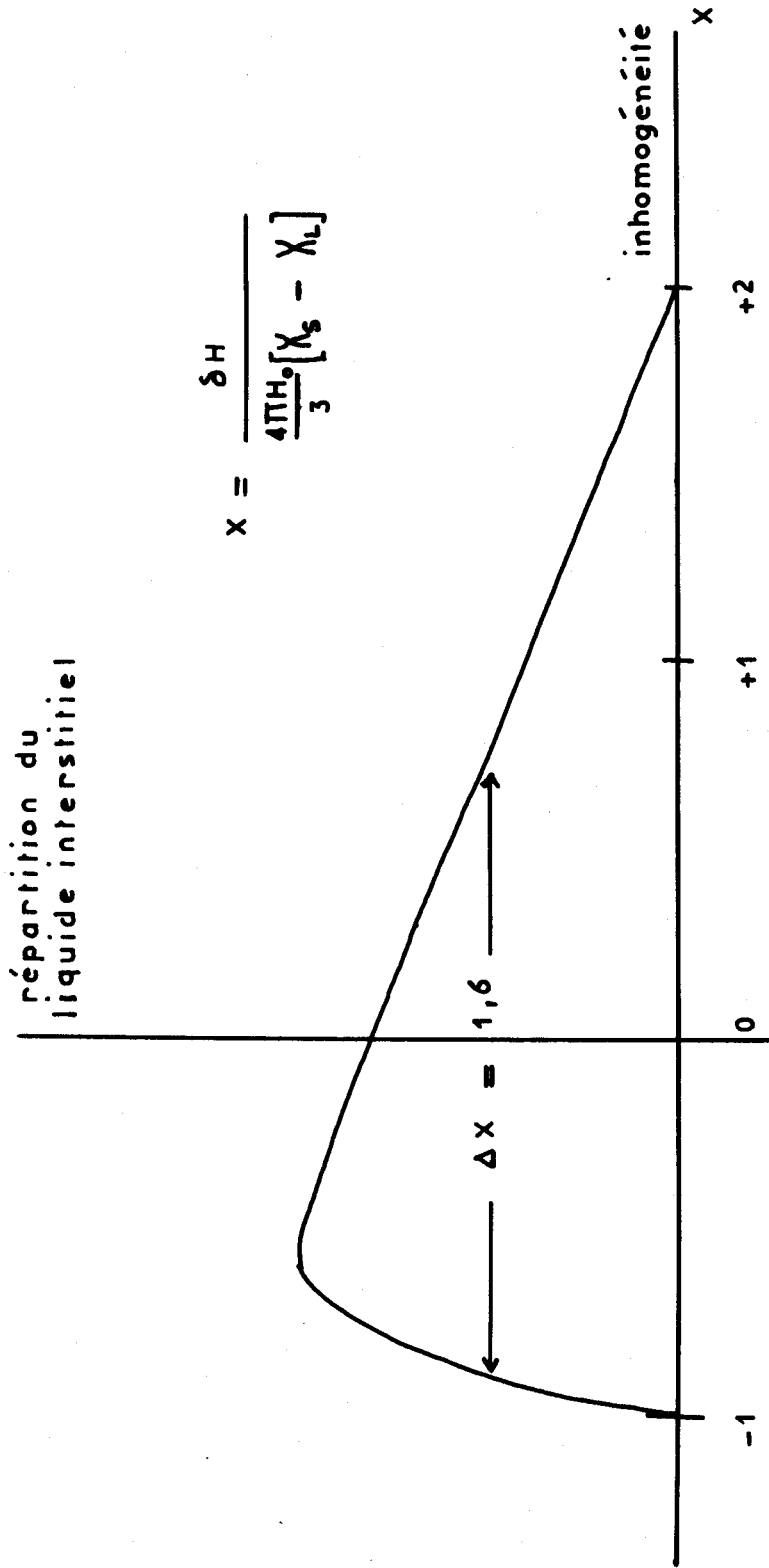


Figure 17



250 Herz →

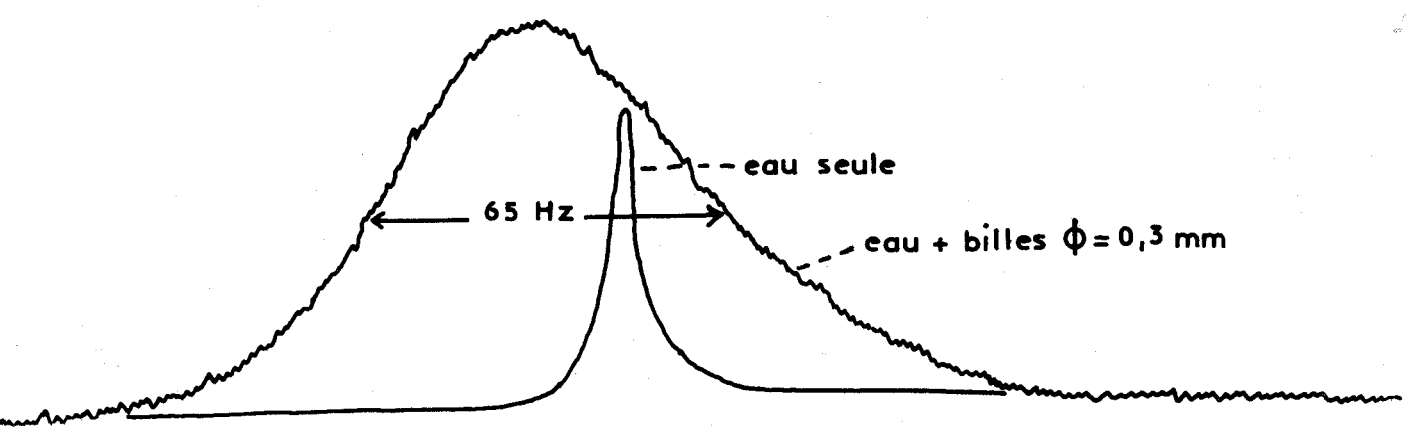
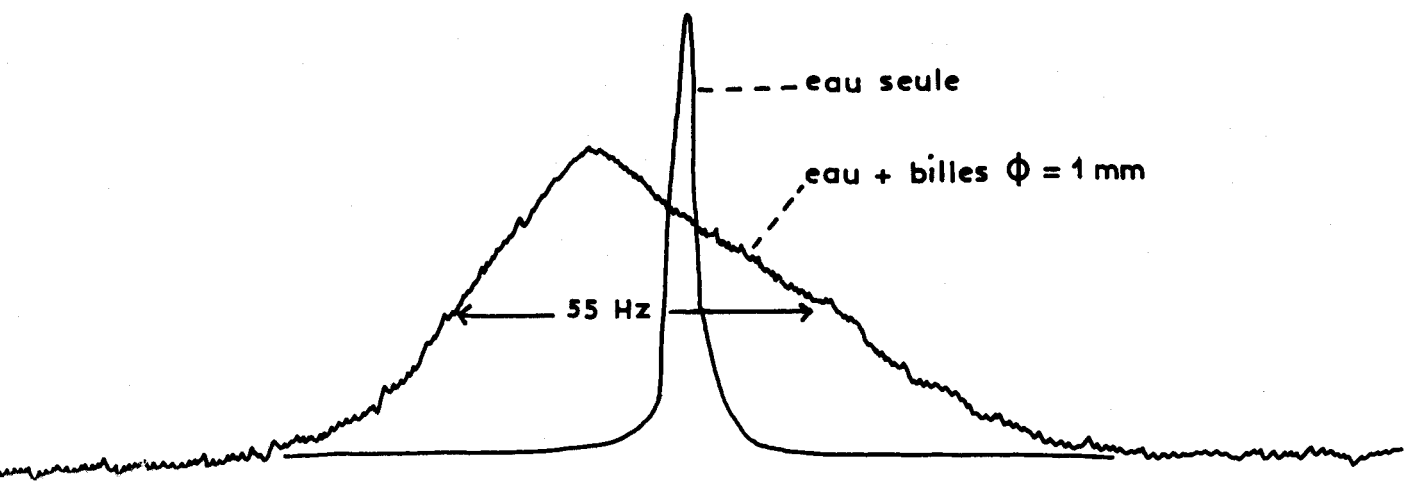
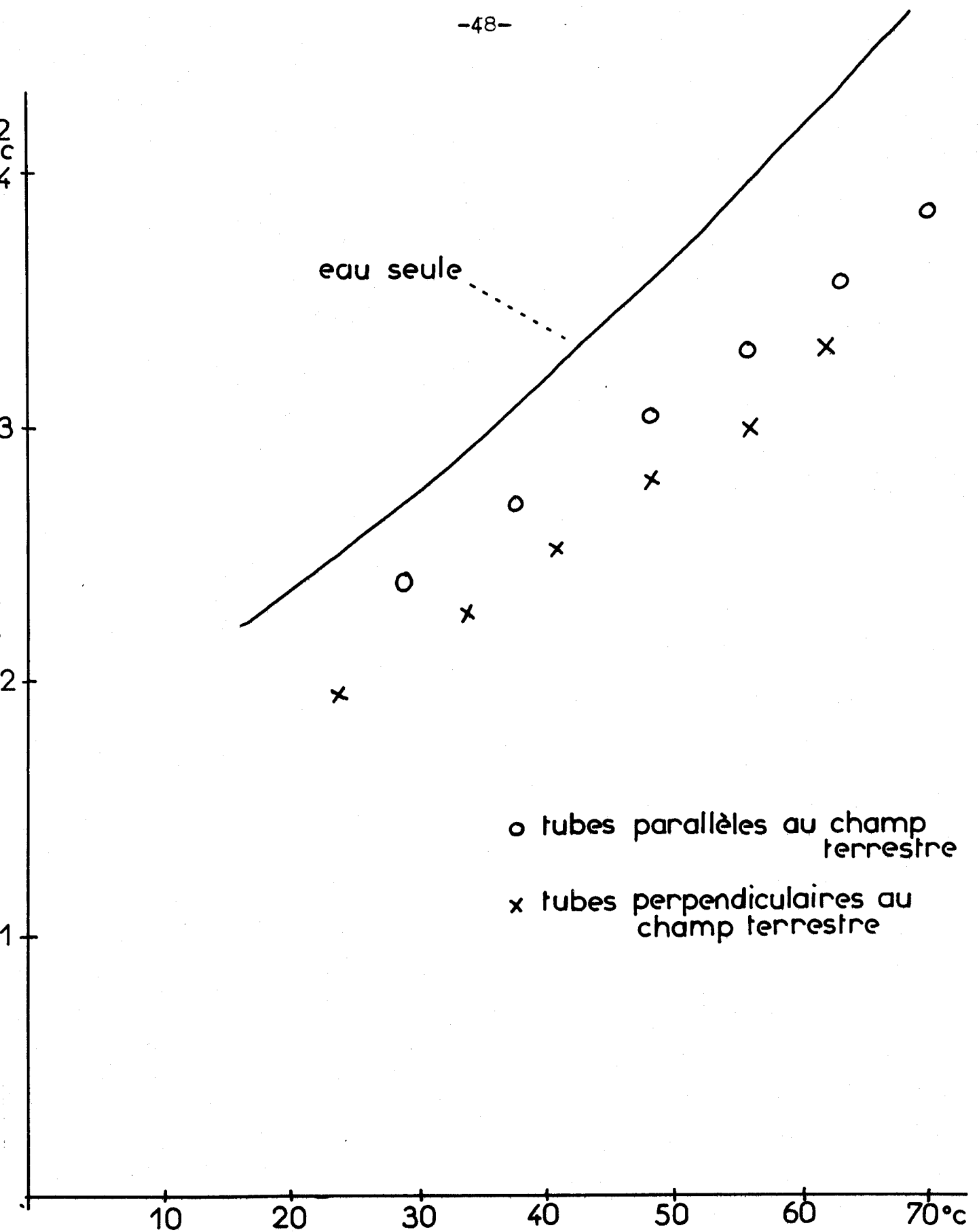


figure 18

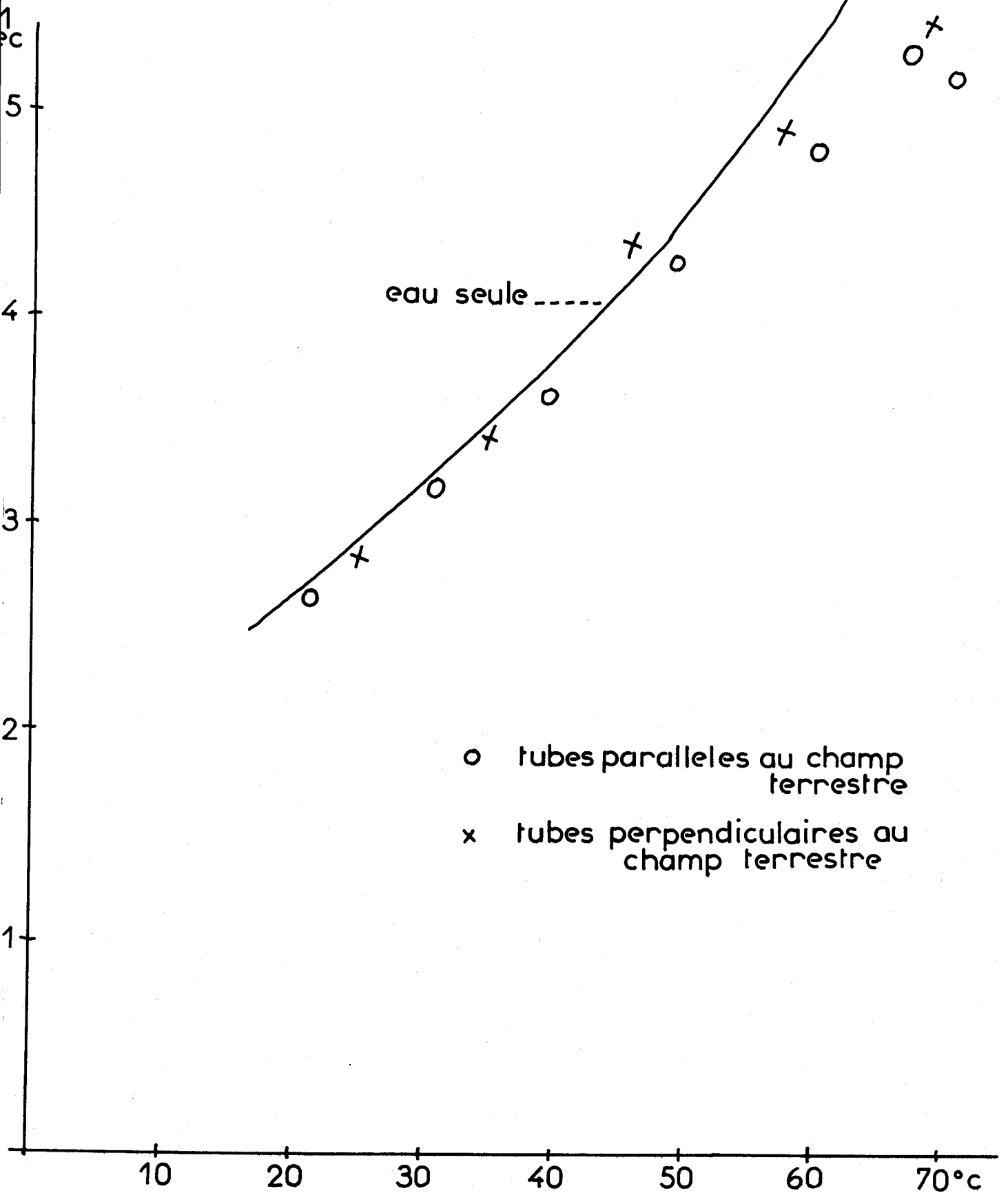




o tubes parallèles au champ terrestre  
x tubes perpendiculaires au champ terrestre

figure 19 a





o tubes paralleles au champ terrestre

x tubes perpendiculaires au champ terrestre

figure 19 b





CHAPITRE V

ETUDE DE L'INFLUENCE D'IMPURETES PARAMAGNETIQUES OU  
FERROMAGNETIQUES, INCLUSES DANS LE SOLIDE, SUR LA  
RELAXATION NUCLEAIRE DU LIQUIDE INTERSTITIEL.

Cette étude est limitée au cas des oxydes à base de fer ; en effet, ces oxydes sont presque toujours présents dans les corps minéraux et siliceux, soit naturels comme les roches, soit synthétiques comme les verres ; parmi toutes les impuretés existant dans ces roches ou dans ces verres, ils ont une importance de premier plan concernant la relaxation du liquide interstitiel car ils présentent simultanément des propriétés ferromagnétiques et paramagnétiques.

Dans ce chapitre, nous présentons, d'abord, les analyses et expériences mettant en évidence la présence d'oxydes de fer dans les verres que nous avons utilisés pour simuler les milieux poreux ; puis nous précisons l'influence de l'oxyde ferrique en étudiant les résultats d'expériences de précession libre pratiquées en champ terrestre avec de l'eau et des billes enrobées avec une couche dense de cet oxyde.

1 - Mise en évidence d'oxydes de fer dans les verres simulant les milieux poreux

On envisage trois modes d'investigation : les spectres de fluorescence X, les spectres de résonance paramagnétique électronique, les mesures de susceptibilités statiques.

1 - 1 - Spectres de fluorescence X

Ces spectres ont été étudiés pour tous les verres utilisés (par le Laboratoire de Chimie Minérale du Professeur VANDORPE à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE); ils comportent tous une raie traduisant la présence de fer ; le pourcentage de ce dernier a été déterminé, pour chaque échantillon, par comparaison de l'amplitude de la raie obtenue avec l'amplitude d'une raie de référence fournie par une quantité connue d'oxyde ferrique ; ce pourcentage est donné, en poids, par le tableau 2.

	Fer % (en poids)	$\chi \times 10^6$ u.e.m.c.g.s./gr
billes $\phi = 4$ mm	0,020	- 0,175 $\pm$ 0,02
2 mm	0,015	- 0,175 $\pm$ 0,02
1 mm	0,0035	- 0,333 $\pm$ 0,02
0,3 mm	0,0040	- 0,325 $\pm$ 0,02
0,1 mm	0,020	- 0,200 $\pm$ 0,02
0,06 mm	0,095	+ 3 $\pm$ 0,2
tubes silice pure	0,0018	- 0,370 $\pm$ 0,02

Tableau 2

Ce sont les billes de 0,06 mm qui renferment la plus grande quantité de fer ; puis viennent, ensuite, par ordre de pourcentage décroissant, les billes de 0,1 mm, puis celles de 4 mm et 2 mm, puis celles de 1 mm et 0,3 mm et, enfin, les tubes de silice pure. Nous allons voir, dans ce qui suit, comment se traduit dans les spectres R.P.E. la présence de ce fer.

1 - 2 - Spectres de R.P.E.

Ces spectres ont déjà été présentés au chapitre III sur les figures 6 et 7, pour les six catégories de billes de verre. Les spectres a, b, c et d des billes de 4 mm, 2 mm, 1 mm et 0,3 mm ont une forme que l'on peut attribuer avec une quasi certitude à la résonance d'ions  $Fe^{+++}$  ; en effet, des spectres tout à

fait similaires ont été obtenus par CASTNER, NEWELL, HOLTON et SLICHTER (26) à partir de verres ayant dans leur composition une certaine quantité d'oxyde ferrique  $Fe_2O_3$ ; ils ont montré, expérimentalement, que la raie la mieux résolue de ces spectres, située aux environs de 1500 gauss, a une amplitude proportionnelle à la concentration en ions  $Fe^{+++}$ ; ils ont expliqué la position spectrale de cette raie par l'influence d'un champ électrique cristallin qui résulterait de la substitution, dans la maille normale de la silice  $SiO_2$ , d'ions trivalents  $Fe^{+++}$  à des ions quadrivalents  $Si^{++++}$ . Le spectre e de la figure 7, correspondant aux billes de 0,1 mm, a un aspect très différent; il comporte toujours, aux environs de 1500 gauss, une raie relativement étroite, sans doute due, comme précédemment, à des ions  $Fe^{+++}$ , mais présente, dans sa partie centrale, une ondulation qui semble contenir deux raies très larges; il est probable que ces raies correspondent à des résonances ferromagnétiques; cette hypothèse est très vraisemblable car les oxydes  $Fe_2O_3$  et  $Fe_3O_4$  qui constituent les combinaisons les plus courantes du fer avec l'oxygène, sont ferromagnétiques sous certaines formes cristallines, le premier faiblement et le second fortement; leurs raies de résonance magnétique ont généralement des largeurs comprises entre quelques centaines et un millier de gauss: ceci a été montré expérimentalement par SINGER (27) pour des traces de  $Fe_3O_4$  dans des zéolithes et par ANDERSON (28) et KUMAGAI (29) pour  $Fe_2O_3$ . Le spectre f de la figure 7 correspond à des billes de 0,06 mm; c'est un exemple peu reproductible; d'autres spectres, de formes différentes, ont en effet été obtenus avec cette même catégorie de billes; ceci peut s'expliquer en admettant que la grande quantité de fer observé dans ces billes se trouve en de nombreuses variétés d'oxydes et de sites cristallins; les raies observées sont très larges, non résolues, et correspondent probablement, dans la plupart des cas, à des résonances ferromagnétiques.

On peut remarquer la corrélation existant entre l'amplitude des spectres et la quantité de fer contenu dans les différents verres: les spectres a, b, c, d et e sont obtenus avec le même gain de la chaîne de réception tandis que le spectre f est obtenu avec un gain 20 fois plus petit.

### 1 - 3 - Susceptibilités magnétiques statiques

Elles sont portées sur le tableau 2 en regard des pourcentages de fer. On constate que le verre est d'autant moins diamagnétique qu'il contient plus de fer; ce résultat est tout à fait cohérent puisque les oxydes de fer sont, soit paramagnétiques, soit ferromagnétiques et apportent une contribution positive à la susceptibilité, normalement négative, des verres; cette contribution est, grossièrement, proportionnelle à la quantité de fer présente.

## 1 - 4 - Conclusion

Les spectres de fluorescence X, les spectres de R.P.E. et les mesures de susceptibilités magnétiques statiques donnent des résultats convergents qui permettent d'affirmer que les impuretés paramagnétiques et ferromagnétiques présentes dans les verres utilisés sont, en majorité, des oxydes de fer ; la variété  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  semble dominer lorsque le pourcentage de fer est faible et est surtout paramagnétique ; lorsque le pourcentage de fer est important, il est difficile de distinguer laquelle des deux variétés  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  prédomine mais, quoi qu'il en soit, le paramagnétisme semble alors être supplanté par le ferromagnétisme.

## 2 - Etude de l'influence d'une couche d'oxyde ferrique sur la relaxation nucléaire du liquide interstitiel

La précession libre, en champ terrestre, du liquide interstitiel n'est observable qu'avec les billes de 4 mm, 2 mm, 1 mm et 0,3 mm ; or, d'après ce que nous venons de voir, ces billes renferment très peu de fer ; aussi est-il normal de se demander si ces deux faits sont corrélés. Dans ces billes, le fer se trouve, essentiellement, sous forme d'oxyde ferrique  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Nous allons donc essayer de préciser l'effet de cet oxyde, celui-ci étant, non plus à l'état diffus mais à l'état de couche dense disposée sur les surfaces des billes. Pour cela nous avons fabriqué de la manière décrite aux paragraphes suivants des billes recouvertes d'une couche dense d'oxyde ferrique.

### 2 - 1 - Définition des oxydes ferriques utilisés

#### 2 - 1 - 1 - Provenances

Il y en a deux :

- a) la qualité "pur anhydre", en poudre, commercialisée par PROLABO,
- b) le produit résiduel obtenu par nos soins en évaporant, à  $400^\circ\text{C}$ , du nitrate ferrique  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , également commercialisé par PROLABO.

#### 2 - 1 - 2 - Elaboration de la couche d'oxyde sur les billes

Les billes utilisées ont un diamètre de 4 mm ; elles sont identiques à celles que l'on a étudiées précédemment. En ce qui concerne l'oxyde commercial, la couche a été obtenue en agitant les billes dans un récipient rempli par la poudre de cet oxyde. En ce qui concerne l'oxyde provenant du nitrate, la couche a été obtenue en plaçant les billes directement dans le tube de verre dans lequel avait lieu l'évaporation. Dans les deux cas, la couche déposée se présente, observée au microscope, sous forme d'agglomérats de grains.

### 2 - 1 - 3 - Pureté

Les spectres de fluorescence X, réalisés à partir des deux qualités d'oxyde, ne décèlent en tant que métal que du fer.

Le dosage par le sel cérique des ions  $Fe^{+++}$  (réalisé par Monsieur le Professeur VANDORPE) indique :

- que le produit vendu par PROLABO est  $Fe_2O_3$  à mieux que 99% en poids,
- que le produit obtenu par évaporation du nitrate ferrique est  $Fe_2O_3$  à 98% environ ; les 2% restants ne correspondant pas à du nitrate ferrique non éliminé au cours de la préparation (ceci a été montré par une autre analyse portant sur les traces d'azote).

### 2 - 1 - 4 - Caractéristiques magnétiques

#### 2 - 1 - 4 - 1 - Courbes d'aimantation

Les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué sont données sur la figure 20a pour l'oxyde commercial et la figure 20b pour l'oxyde obtenu à partir du nitrate ferrique ; ces courbes résultent des mesures effectuées avec la balance de WEISS en faisant varier le champ magnétique de 3300 à 8600 oersteds (la valeur minimum correspond à la limite d'utilisation de l'appareil).

- Oxyde obtenu à partir du nitrate :

dans la plage de variation de champ utilisé, la courbe est linéaire ; sa pente correspond à une susceptibilité différentielle de  $2,75 \cdot 10^{-5}$  u.e.m.c.g.s./gr ; l'extrapolation de cette droite en champ nul indique une aimantation résiduelle de  $6 \cdot 10^{-2}$  u.e.m.c.g.s./gr. Ce comportement est très voisin de celui trouvé par les auteurs (30), (31), (32), (33) qui ont étudié la variété de  $\alpha Fe_2O_3$ , c'est à dire la forme rhomboédrique de l'oxyde ferrique ; cette forme cristalline possède une structure quasi antiferromagnétique dans laquelle les moments magnétiques des ions  $Fe^{+++}$  ne sont pas rigoureusement antiparallèles et, de ce fait, produisent une légère aimantation résiduelle en champ nul ; la partie linéaire de la courbe traduit l'antiferromagnétisme dont la susceptibilité est indépendante du champ, comme pour le paramagnétisme, et le décalage à l'origine correspond au ferromagnétisme faible.

- Oxyde commercial :

la courbe n'est pas linéaire ; à toutes les valeurs du champ, l'aimantation est plus élevée que pour l'autre oxyde ; l'extrapolation (par tangente) en champ nul donne une aimantation résiduelle de 0,6 u.e.m.c.g.s./gr. Cet oxyde présente donc un ferromagnétisme qui, tout en étant encore faible, est nettement plus marqué que pour l'autre oxyde. Ce comportement peut s'expliquer en supposant la présence

d'une certaine quantité, soit de la variété cubique  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  de l'oxyde ferrique, soit de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  qui sont, l'une et l'autre plus ferromagnétiques que  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

#### 2 - 1 - 4 - 2 - Spectres de résonance magnétique électronique

Les spectres ont été obtenus avec le spectromètre VARIAN R.P.E. V 4502 ; ils sont donnés par les figures 21a et 21b. On constate, dans les deux cas, la présence d'une raie centrée aux environs de 3000 gauss, ayant une largeur de 700 gauss pour l'oxyde provenant du nitrate et de 1500 gauss pour l'oxyde commercial ; les poids de matière utilisés sont de 126 mgr pour le premier et de 2 mgr pour le second ; le gain de la chaîne de réception est 10 fois plus grand pour le premier que pour le second ; à poids égal, l'amplitude du signal est donc 600 à 700 fois plus grande pour l'oxyde commercial que pour l'oxyde provenant du nitrate.

La corrélation qui semble exister entre l'ampleur du ferromagnétisme et l'amplitude de la raie de résonance conduit à penser que l'on est en présence de résonances ferromagnétiques. La vraisemblance de cette hypothèse est confirmée par le fait que des résonances de ce type ont déjà été observées, dans le passé, soit sur des échantillons de  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  (28), (29), soit sur des traces de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (27) et que les raies obtenues présentaient des formes et des largeurs très similaires.

#### 2 - 1 - 4 - 3 - Conclusion

Les couches d'oxydes ferriques dont nous nous proposons d'étudier l'influence ont des propriétés magnétiques complexes. Le comportement de ces oxydes apparaît comme la superposition d'un ferromagnétisme faible et d'un pseudo-paramagnétisme qui est probablement un mélange de paramagnétisme vrai et d'antiferromagnétisme. Nous tiendrons compte de ces différents aspects du magnétisme des ions  $\text{Fe}^{+++}$  dans l'interprétation des mesures ultérieures.

#### 2 - 2 - Effets produits sur la précession libre en champ terrestre du liquide interstitiel

##### 2 - 2 - 1 - Mesures de $T_1$ et $T_2$

Le champ de prépolarisation est de 80 gauss ; les échantillons sont constitués par des flacons en verre de 500 cm<sup>3</sup> remplis d'eau déminéralisée et dégazée et de billes de 4 mm enrobées d'oxyde.

Les valeurs obtenues pour les temps  $T_1$  et  $T_2$  de l'eau interstitielle sont données par les figures 22 et 23 pour l'oxyde commercial et les figures 24 et 25 pour l'oxyde provenant du nitrate. On a porté sur ces figures, pour comparaison, les courbes de l'eau libre et de l'eau en présence des mêmes billes de 4 mm mais non enrobées. On constate que la relaxation longitudinale est plus rapide avec l'oxyde provenant du nitrate qu'avec l'oxyde commercial et que, par contre, la situation est inversée pour la relaxation transversale.

2 - 2 - 2 - Estimation des contributions ferromagnétiques et paramagnétiques

2 - 2 - 2 - 1 - Contribution ferromagnétique

Le ferromagnétisme n'agit que sur  $T_2$  ; sa contribution  $T'_2$  peut être calculée avec l'expression théorique de BROWN, exposée au chapitre I :

$$T'_2 = \frac{1}{4,6 M\gamma}$$

L'aimantation rémanente, par  $\text{cm}^3$ ,  $M$  résulte ici de l'application du champ de polarisation de 80 gauss dans la première phase de l'expérience de précession libre ; le calcul de  $T'_2$  nécessite la connaissance de cette aimantation ; nous avons déterminé celle-ci par l'expérience décrite ci-après.

2 - 2 - 2 - 1 - 1 - Mesures de la rémanence

On utilise le dispositif de précession libre en champ terrestre avec un échantillon spécial; celui-ci est constitué par un flacon en verre, cylindrique, de  $500 \text{ cm}^3$ , renfermant une ampoule sphérique placée en son centre et maintenue grâce à un tube solidaire du goulot ; ampoule et tube étant également en verre ; l'ensemble est représenté par la figure 26.

La méthode opératoire comporte deux phases :

- tout d'abord, l'ampoule est vide et le volume du flacon qui l'entoure est rempli d'eau ; on mesure le temps de relaxation  $T_2^x$  de cette eau, dans ces conditions,

- puis une faible quantité d'oxyde est placée dans l'ampoule ; on mesure alors le nouveau temps de relaxation transversal  $T_2$  de l'eau.

Ces deux mesures sont effectuées avec le même champ de polarisation de 80 gauss. La valeur  $m$  de l'aimantation rémanente de la totalité de l'oxyde placé dans l'ampoule peut être déduite des expressions :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2^x} + \frac{1}{T_2''}$$

$$T_2'' = \frac{1}{\gamma \cdot 10^{-2} m}$$

Ces expressions sont établies en supposant que, après suppression du champ de polarisation, le petit volume d'oxyde, étant équivalent à un dipôle magnétique, produit un champ inhomogène autour de lui dont la courbe de répartition a, approximativement, une forme de LORENTZ. On donne dans l'annexe III, le détail des développements conduisant à ces expressions.

Les résultats des mesures sont les suivants :

- eau seule :  $T_2^x = 1,65$  s
- eau + 0,15 g d'oxyde commercial :  $T_2 = 1$  s
- eau + 2,17 g d'oxyde provenant du nitrate :  $T_2 = 1,56$  s

ce qui correspond à une aimantation rémanente :

$$m \approx 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ u.e.m.c.g.s. pour l'oxyde commercial}$$

$$m \approx 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ u.e.m.c.g.s. pour l'oxyde provenant du nitrate.}$$

Sachant que la densité de ces oxydes est de 1,5, on en déduit une aimantation rémanente par  $\text{cm}^3$  :

$$m_0 \approx 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ pour l'oxyde commercial}$$

$$m_0 \approx 10^{-4} \text{ pour l'oxyde provenant du nitrate.}$$

#### 2 - 2 - 2 - 1 - 2 - Calcul de la contribution ferromagnétique

L'aimantation M qui intervient dans la formule de BROWN est différente de  $m_0$  ; V étant le volume d'une bille et  $\Delta V$  le volume de la couche d'oxyde qui l'entoure, sachant que les billes occupent 60% du volume total de l'échantillon, on a :

$$M = \frac{3}{5} \times \frac{\Delta V}{V} \times m_0$$

ici, on a :  $\Delta V \ll V$ , donc le rapport  $\Delta V/V$  est donné par l'expression :

$$\chi_V - 0 = \chi_V + \frac{\Delta V}{V} \chi_0$$

$\chi_V - 0$ ,  $\chi_V$  et  $\chi_0$  étant les susceptibilités par  $\text{cm}^3$ , respectivement, des billes enrobées par l'oxyde, des billes et de l'oxyde ; ces susceptibilités, mesurées avec la balance de WEISS à 8000 gauss, ont pour valeurs :

$$\begin{aligned} \text{- pour l'oxyde commercial : } \chi_V - 0 &= - 0,074 \cdot 10^{-6} \text{ u.e.m.c.g.s./cm}^3 \\ \chi_V &= - 0,435 \cdot 10^{-6} \text{ u.e.m.c.g.s./cm}^3 \\ \chi_0 &= + 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ u.e.m.c.g.s./cm}^3 \end{aligned}$$



- pour l'oxyde provenant du nitrate :

$$\begin{aligned}X_V - 0 &= - 0,135 \cdot 10^{-6} \text{ u.e.m.c.g.s./cm}^3 \\X_V &= - 0,435 \cdot 10^{-6} \text{ u.e.m.c.g.s./cm}^3 \\X_O &= + 4,15 \cdot 10^{-5} \text{ u.e.m.c.g.s./cm}^3\end{aligned}$$

On trouve :  $\frac{\Delta V}{V} = 1,4 \cdot 10^{-3}$  pour l'oxyde commercial

$$\frac{\Delta V}{V} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ pour l'oxyde provenant du nitrate}$$

d'où :  $M \approx 1,28 \cdot 10^{-5} \text{ u.e.m.c.g.s./cm}^3$  et  $T'_2 = 0,65 \text{ s}$  pour l'oxyde commercial

$M \approx 4,7 \cdot 10^{-7} \text{ u.e.m.c.g.s./cm}^3$  et  $T'_2 = 17,5 \text{ s}$  pour l'oxyde provenant du nitrate.

On peut donc tirer les conclusions suivantes :

- dans le cas des billes enrobées par l'oxyde commercial, le temps de relaxation  $T_2$  mesuré est compris entre 0,5 et 0,8 s, selon la température ; ces valeurs sont peu différentes de la contribution ferromagnétique  $T'_2$  calculée ; il semble donc que cette contribution est prédominante,

- le cas des billes enrobées par l'oxyde provenant du nitrate est totalement différent ; le temps de relaxation  $T_2$  mesuré est compris entre 1 et 2 s, selon la température, donc très inférieur à la valeur calculée de  $T'_2$  ; la contribution ferromagnétique est donc faible ; si elle n'existait pas  $T_2$  serait supérieur d'environ 10%, c'est à dire encore très inférieur aux valeurs obtenues dans le cas des billes vierges ; cette différence importante laisse supposer, soit l'intervention du paramagnétisme (interactions avec les spins électroniques) soit l'augmentation des interactions dipolaires entre les spins nucléaires de l'eau de la phase liée aux parois.

#### 2 - 2 - 2 - 2 - Contribution paramagnétique

Deux effets relaxateurs, s'apparentant au paramagnétisme, peuvent être produits par la couche d'oxyde ferrique :

- un effet de contraste entre la susceptibilité de l'eau et la susceptibilité pseudo-paramagnétique de l'oxyde, c'est à dire, la susceptibilité donnée par la pente de la partie linéaire de la courbe d'aimantation,

- une interaction dipolaire ou scalaire entre les spins nucléaires de l'eau et les spins électroniques des ions  $Fe^{+++}$  qui se trouvent en surface de la couche d'oxyde.

L'effet de contraste affecte uniquement  $T_2$  tandis que l'interaction dipolaire ou scalaire agit sur  $T_2$  et  $T_1$ .

2 - 2 - 2 - 2 - 1 - Contraste de susceptibilité

Pour calculer cet effet, on remplace la structure réelle de l'échantillon par un modèle simplifié, analogue à celui utilisé au Chapitre IV et dont la validité a été éprouvée ; on assimile le volume d'eau interstitielle en contact avec une bille donnée à une couronne sphérique ; cette couronne est limitée intérieurement et extérieurement par une couche d'oxyde comme il est représenté sur la figure 27. Il est montré, dans l'annexe II, que le champ existant en un point donné à l'intérieur de cette couronne, parallèlement au champ extérieur appliqué, a pour expression :

$$H_z = H_0 \left[ 1 + \frac{4\pi}{3} (X_L + S_1 + S_2 - X_L) \right] + \frac{4\pi H_0 r^{-3}}{3} \left[ a_1^3 (X_{S_1} - X_L) + 3 a_1^2 h (X_{S_2} - X_L) \right] (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$r$  et  $\theta$  étant les coordonnées du point considéré (voir figure 27),  $a_1$  le rayon de la bille,  $h$  l'épaisseur de la couche d'oxyde,  $X_{S_1}$ ,  $X_{S_2}$ ,  $X_L$  et  $X_L + S_1 + S_2$  les susceptibilités par  $\text{cm}^3$  du verre, de l'oxyde, de l'eau et de l'ensemble de l'échantillon,  $H_0$  le champ moyen dans l'échantillon, (peu différent du champ extérieur appliqué).

La répartition de l'inhomogénéité du champ  $H_z$  est décrite par une courbe analogue à celle de la figure 17 du chapitre IV; en s'inspirant des résultats de ce chapitre, on en déduit que l'inhomogénéité peut être estimée par une largeur :

$$\Delta H = 1,6 \times \frac{4\pi H_0}{3} \left[ (X_{S_1} - X_L) + \frac{3h}{a_1} (X_{S_2} - X_L) \right]$$

avec  $\frac{h}{a_1} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V}$  où  $V$  est le volume d'une bille et  $\Delta V$  le volume de la couche d'oxyde qui l'entoure.

En prenant pour  $X_{S_2}$  la valeur  $+ 4,15 \cdot 10^{-5}$  donnée par la partie linéaire de la courbe d'aimantation de l'oxyde provenant du nitrate, pour  $X_{S_1}$  et  $X_L$  les valeurs usuelles  $- 0,435 \cdot 10^{-6}$  et  $- 0,72 \cdot 10^{-6}$ , et pour  $H_0$  la valeur 0,5 gauss, on trouve :  $\Delta H = 1,5 \cdot 10^{-6}$  gauss dans le cas de l'oxyde

commercial où l'on a :  $\frac{\Delta V}{V} = 1,4 \cdot 10^{-3}$  et  $\Delta H = 4,1 \cdot 10^{-6}$  gauss dans le cas de l'oxyde provenant du nitrate, pour lequel  $\frac{\Delta V}{V} = 7,5 \cdot 10^{-3}$ . Ce qui correspond à une contribution  $\frac{2}{\gamma \Delta H}$  égale à 50 sec pour l'oxyde commercial et à 18,5 s pour l'oxyde provenant du nitrate. D'après cette estimation, l'effet de contraste de susceptibilité attaché au pseudo-paramagnétisme de la couche d'oxyde n'intervient pratiquement pas dans la relaxation transversale dans le cas de l'oxyde commercial, pour lequel le ferromagnétisme est prépondérant et intervient pour environ 10% dans le cas de l'oxyde provenant du nitrate.

2 - 2 - 2 - 2 - 2 - Intéactions dipolaires ou scalaires  
avec les spins électroniques

On ne dispose d'aucune théorie simple (voir chapitre I) pour décrire les interactions dipolaires ou scalaires entre les spins électroniques des ions  $Fe^{+++}$  de la surface de la couche d'oxyde et les spins nucléaires de l'eau interstitielle. Pour avoir une estimation de l'importance de cet effet, nous devons nous contenter des résultats expérimentaux.

En ce qui concerne la relaxation longitudinale, une estimation maximum est donnée par l'écart existant entre la courbe correspondant aux billes vierges et celle correspondant aux billes enrobées sur les figures 22 et 24 ; ce faisant, on suppose que la relaxation par interactions dipolaires entre les spins nucléaires de l'eau est la même dans les deux cas, ce qui est probablement inexact. L'écart entre les deux courbes est plus grand pour l'oxyde provenant du nitrate que pour l'autre oxyde ; ceci doit être dû au fait que la couche étant poreuse, il y a augmentation artificielle de la surface de contact avec l'eau et que cette augmentation est d'autant plus grande que la couche est plus épaisse. On retient le cas maximum, en sachant qu'il correspond à un nombre d'ions  $Fe^{+++}$  probablement très supérieur à celui que donnerait le remplissage jointif de la surface d'une bille, en supposant celle-ci parfaitement sphérique. On trouve, en soustrayant les taux de relaxation relatifs aux billes vierges et aux billes enrobées, que la contribution des interactions avec des ions superficiels à la relaxation longitudinale est de l'ordre de 15 secondes ; il s'agit là, rappelons-le d'une valeur minimum établie avec l'hypothèse très défavorable que la relaxation par interactions dipolaires entre les spins nucléaires de l'eau est la même pour les billes vierges et pour les billes enrobées.

En ce qui concerne la relaxation transversale, il est impossible de faire une estimation de l'influence des interactions avec les spins électroniques à partir des résultats relatifs à l'oxyde commercial car le ferromagnétisme masque tout autre effet ; par contre, cette estimation est possible dans le cas de l'oxyde provenant du nitrate : après déduction

des légères contributions du ferromagnétisme et du contraste de susceptibilité (en soustrayant du taux de relaxation mesuré les taux calculés précédemment correspondant à ces effets) on trouve que la contribution de l'interaction scalaire ou dipolaire avec les ions superficiels  $Fe^{+++}$  est, dans les conditions les plus défavorables (en supposant que la relaxation par interactions dipolaires entre les spins nucléaires de l'eau est identique pour les billes vierges et pour les billes enrobées), de l'ordre de 10 secondes.

### 3 - Conclusion

A l'issue de ce chapitre, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

a) toutes les billes de verre utilisées pour simuler les milieux poreux renferment des impuretés ferromagnétiques et paramagnétiques qui sont, majoritairement, à base de fer,

b) les impuretés sont essentiellement paramagnétiques, sous forme d'ions  $Fe^{+++}$ , dans les quatre catégories de billes avec lesquelles un signal de précession libre en champ terrestre peut être observé, c'est à dire celles de 4 mm, 2 mm, 1 mm et 0,3 mm de diamètre ; par contre, elles sont, à la fois, paramagnétiques et ferromagnétiques dans les billes de 0,1 mm et 0,06 mm de diamètre ; la présence de ce ferromagnétisme est certainement responsable du fait que, pour ces billes, le signal de l'eau interstitielle n'est observable qu'avec le dispositif de P.A.R. qui permet d'éliminer les effets d'inhomogénéité du champ.

c) l'étude faite avec les billes de 4 mm de diamètre recouvertes d'une couche dense d'ions  $Fe^{+++}$ , sous forme d'oxyde ferrique, montre que l'interaction dipolaire ou scalaire entre les spins électroniques de ces ions et les spins nucléaires de l'eau interstitielle apporte à la relaxation de ces derniers une contribution qui n'est probablement jamais inférieure à 15 secondes pour  $T_1$  et à 10 secondes pour  $T_2$  ; l'intérêt de ce résultat est de permettre une estimation de l'importance de cette interaction pour les différentes catégories de billes à l'état vierge :

en admettant, par analogie avec ce qui se passe dans les solutions paramagnétiques (voir chapitre I, expressions (I - 3) et (I - 4)), que le taux de relaxation relatif à cette interaction est proportionnel au nombre total d'ions  $Fe^{+++}$  présents sur les surfaces des billes et inversement proportionnel au nombre total des protons de l'eau interstitielle, on a entre les contributions  $T'_1$ ,  $T'_2$  et  $T_1$ ,  $T_2$ , relatives à deux catégories de billes de rayon  $R'$  et  $R$  ayant des pourcentages de Fer  $P'$  et  $P$ , la relation :

$$\frac{T'_1}{T_1} = \frac{T'_2}{T_2} = \frac{R'}{R} \times \frac{P}{P'}$$

En prenant comme référence les billes de 4 mm enrobées de  $Fe_2O_3$ , on a :

$$R = 2 \text{ mm} \quad P = 70\% \quad T_1 = 15 \text{ s} \quad T_2 = 10 \text{ s}$$

et, on peut en déduire les contributions  $T'_1$  et  $T'_2$  relatives à toutes les billes vierges ; les résultats de ces calculs sont donnés dans le tableau 3 ; ils doivent être considérés comme des ordres de grandeur car ils sont susceptibles d'être sensiblement différents, soit parce que le mécanisme de relaxation n'est pas exactement le même que dans les solutions paramagnétiques, soit parce que le pouvoir relaxateur des ions  $Fe^{+++}$  n'est pas identiques dans  $Fe_2O_3$  à l'état massif et dans  $Fe_2O_3$  dilué dans les verres ; malgré ces incertitudes, étant donné la très grande différence existant entre ces ordres de grandeurs et les temps de relaxation effectivement observés, on peut affirmer que cette interaction est négligeable pour toutes les catégories de billes utilisées à l'état vierge.

P' %	R' mm	T' <sub>1</sub> s	T' <sub>2</sub> s
0,02	2	$5 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^4$
0,015	1	$3,5 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^4$
0,0035	0,5	$7,5 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$
0,0040	0,15	$2 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^4$
0,020	0,05	$1,3 \cdot 10^3$	$0,87 \cdot 10^3$
0,095	0,03	$1,5 \cdot 10^2$	$10^2$

TABLEAU 3

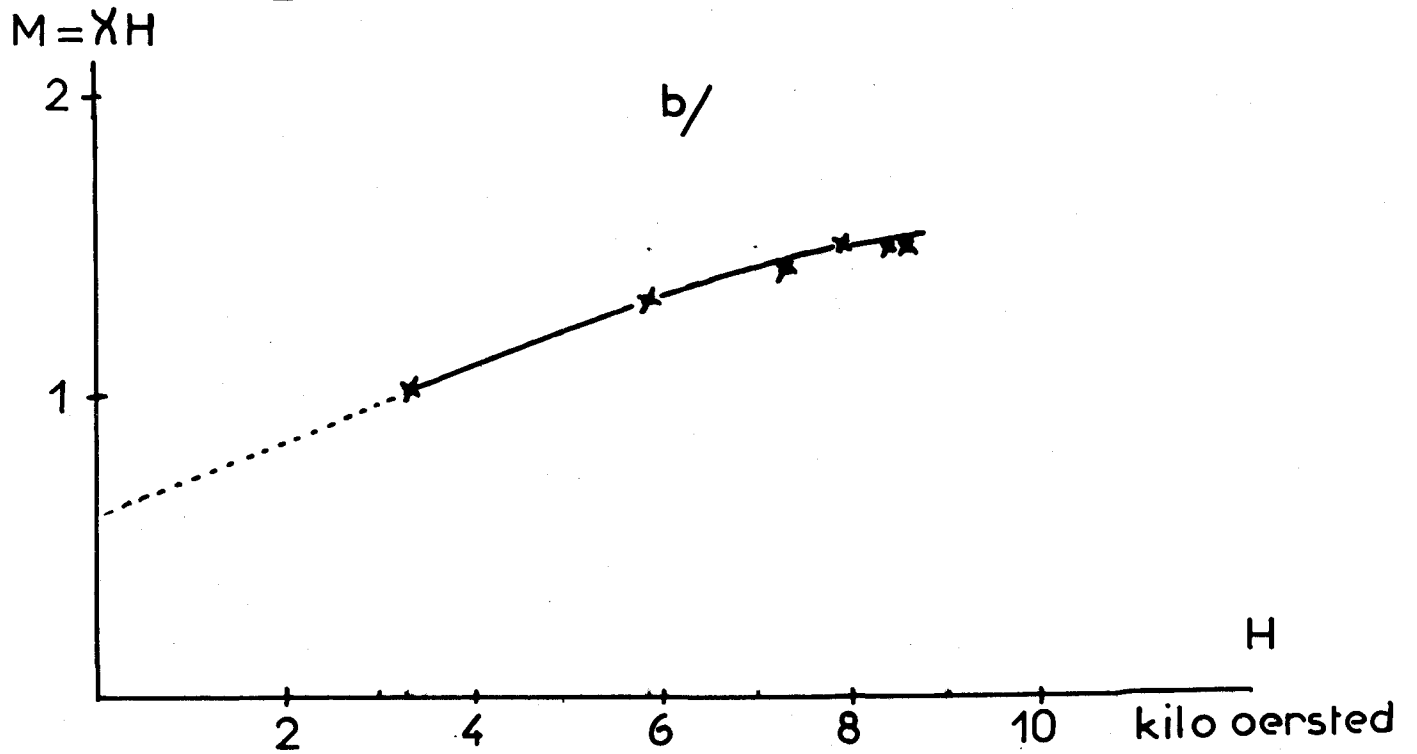
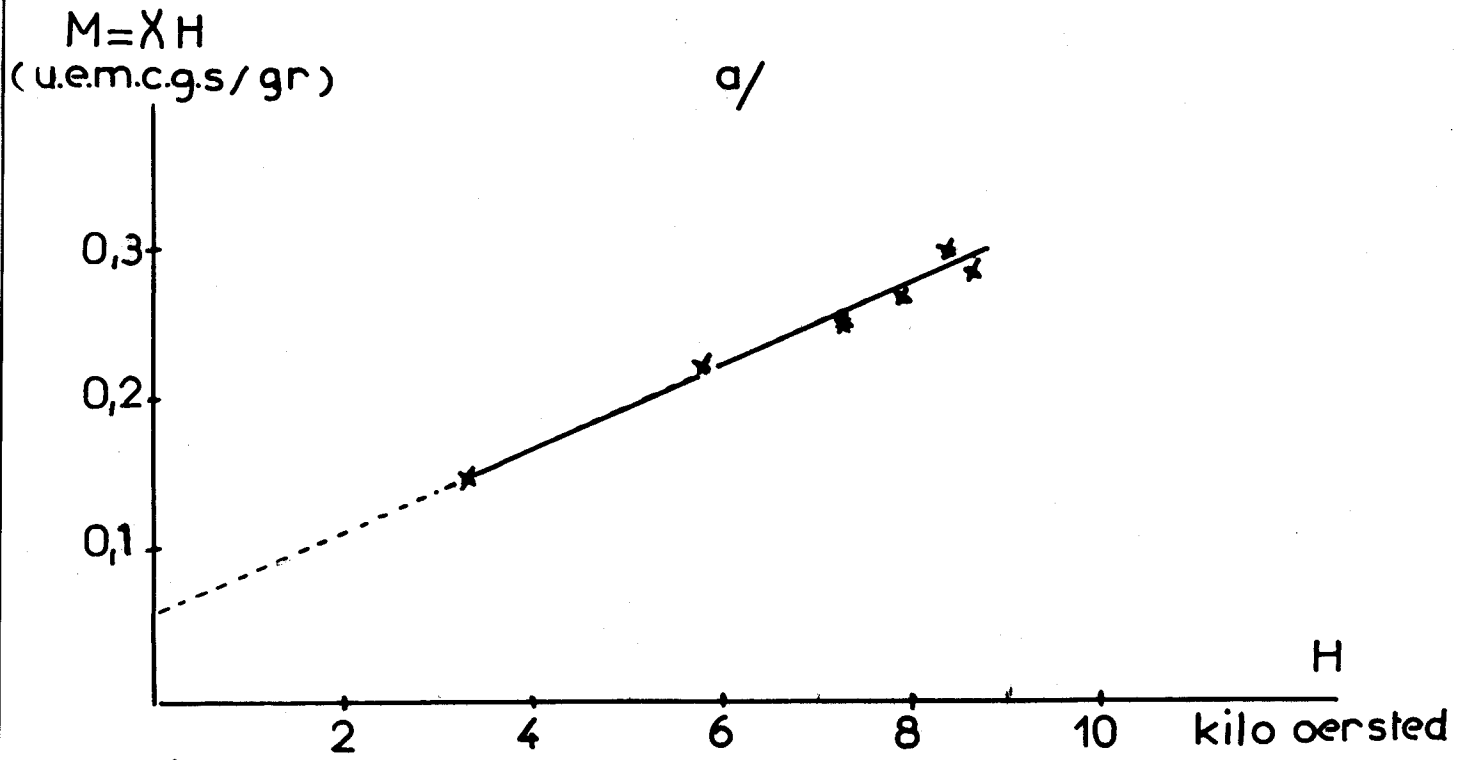
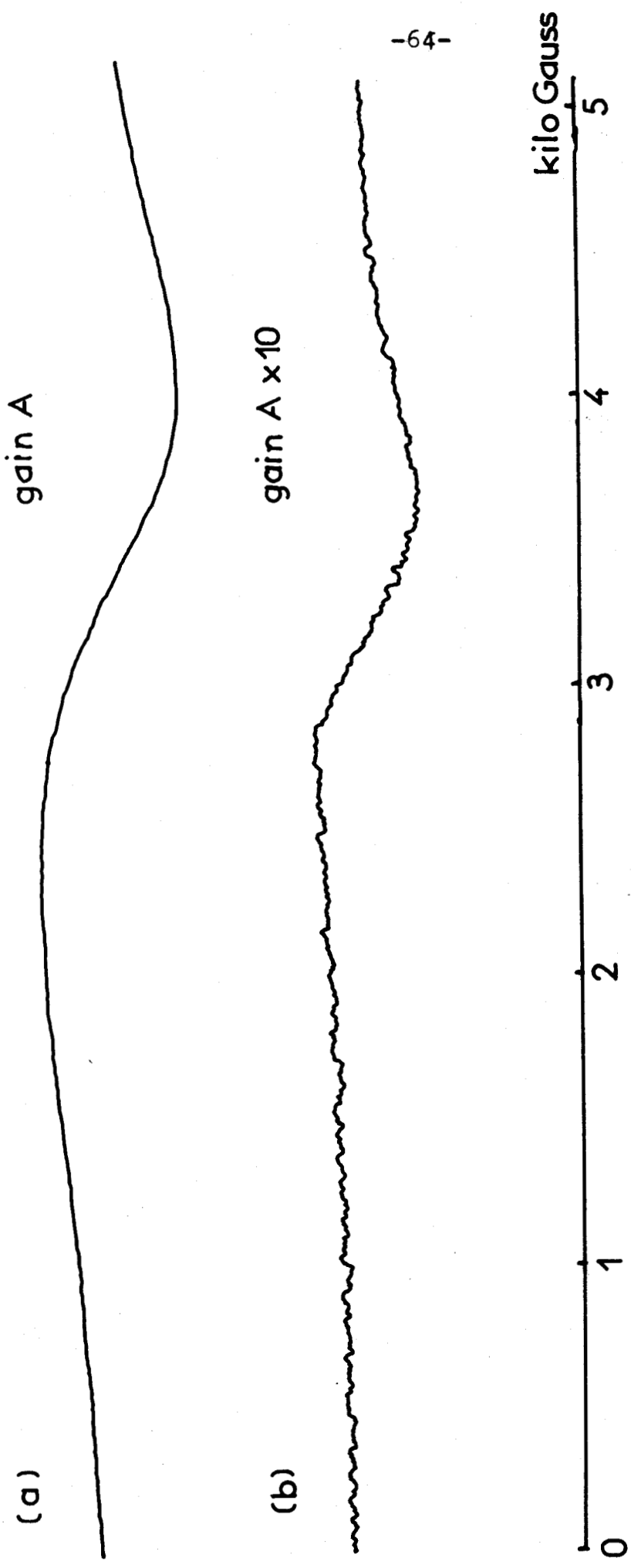


figure 20





-64-

- a : oxyde commercial
- b : oxyde provenant de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

figure 21



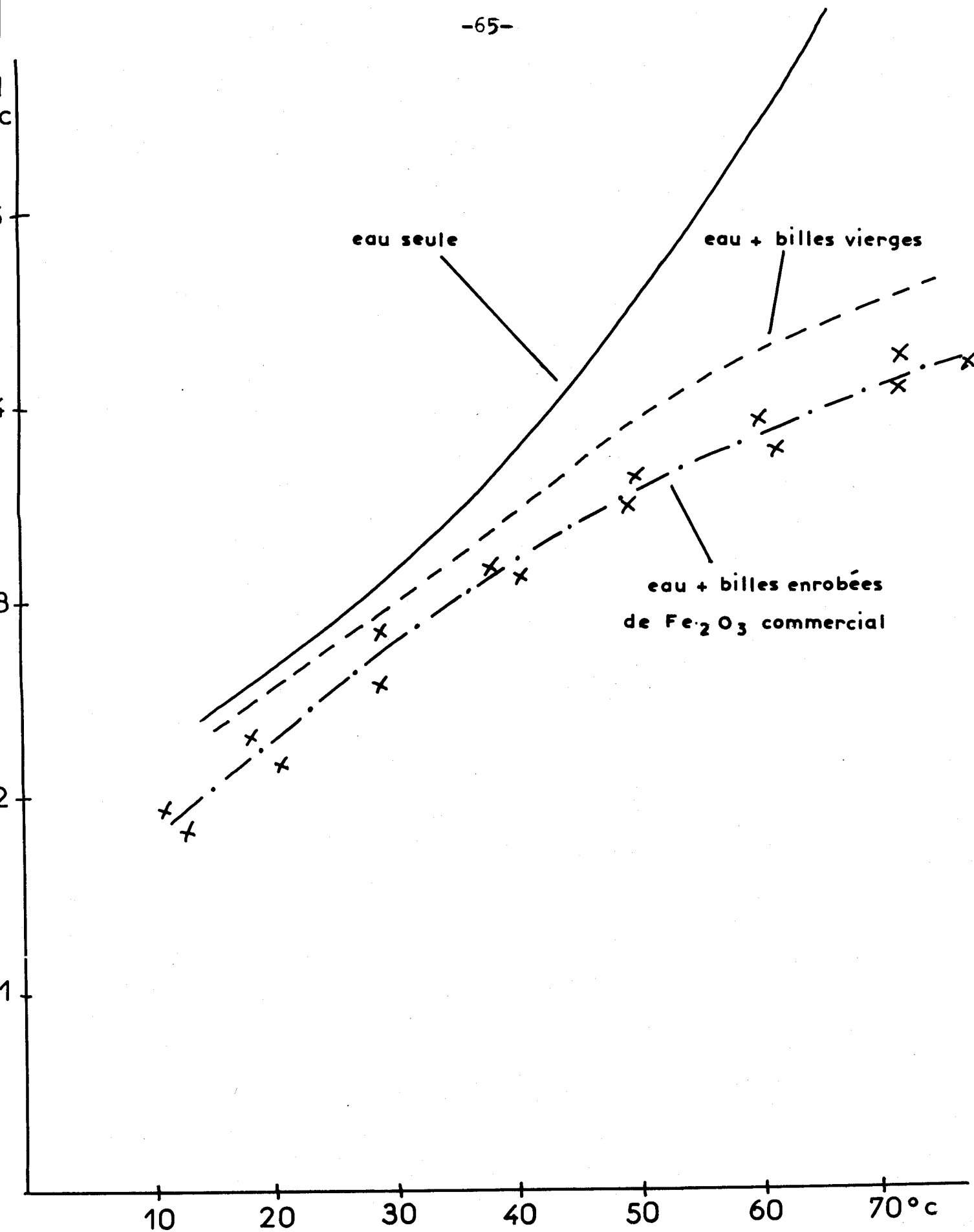


figure 22





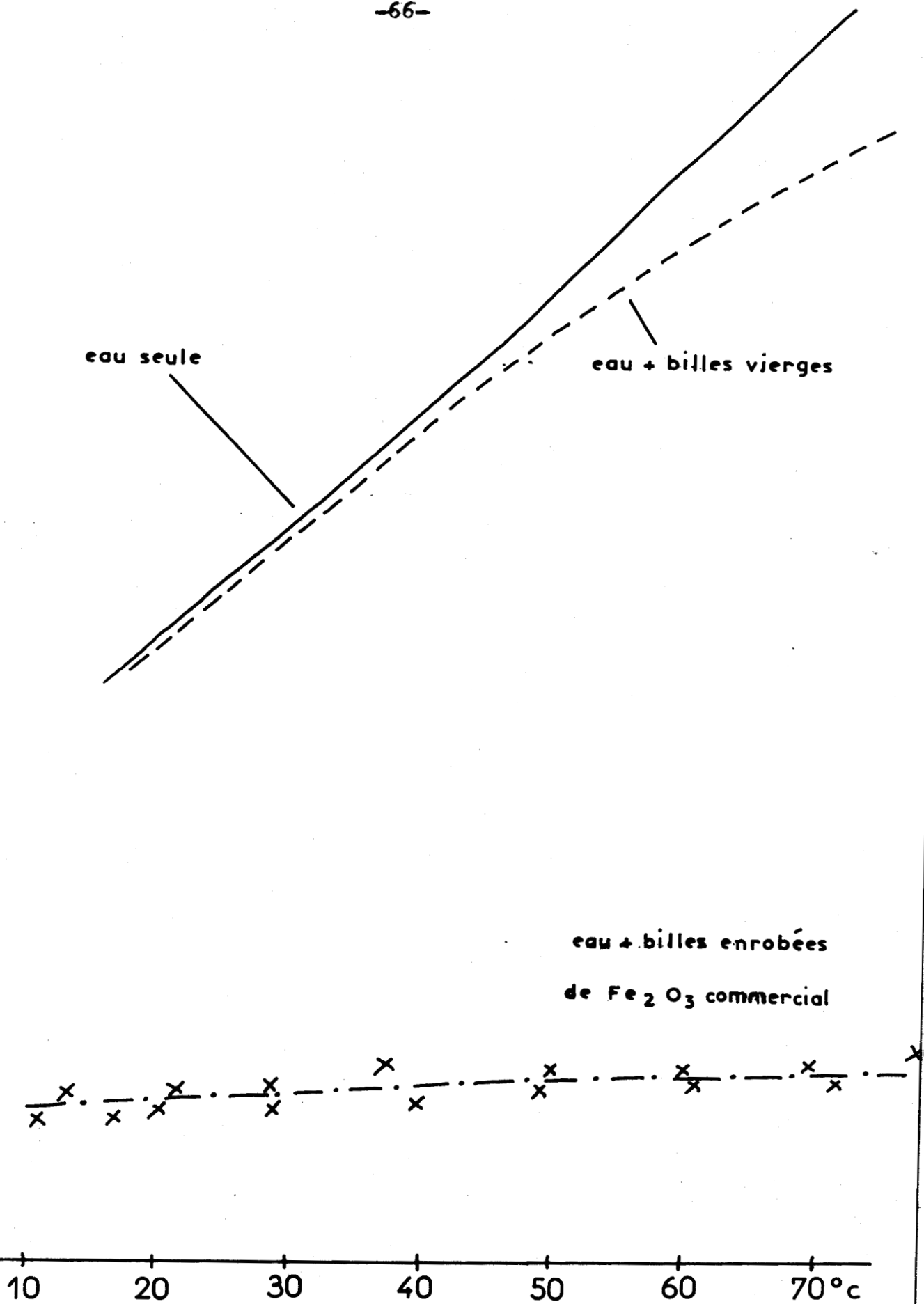


figure 23



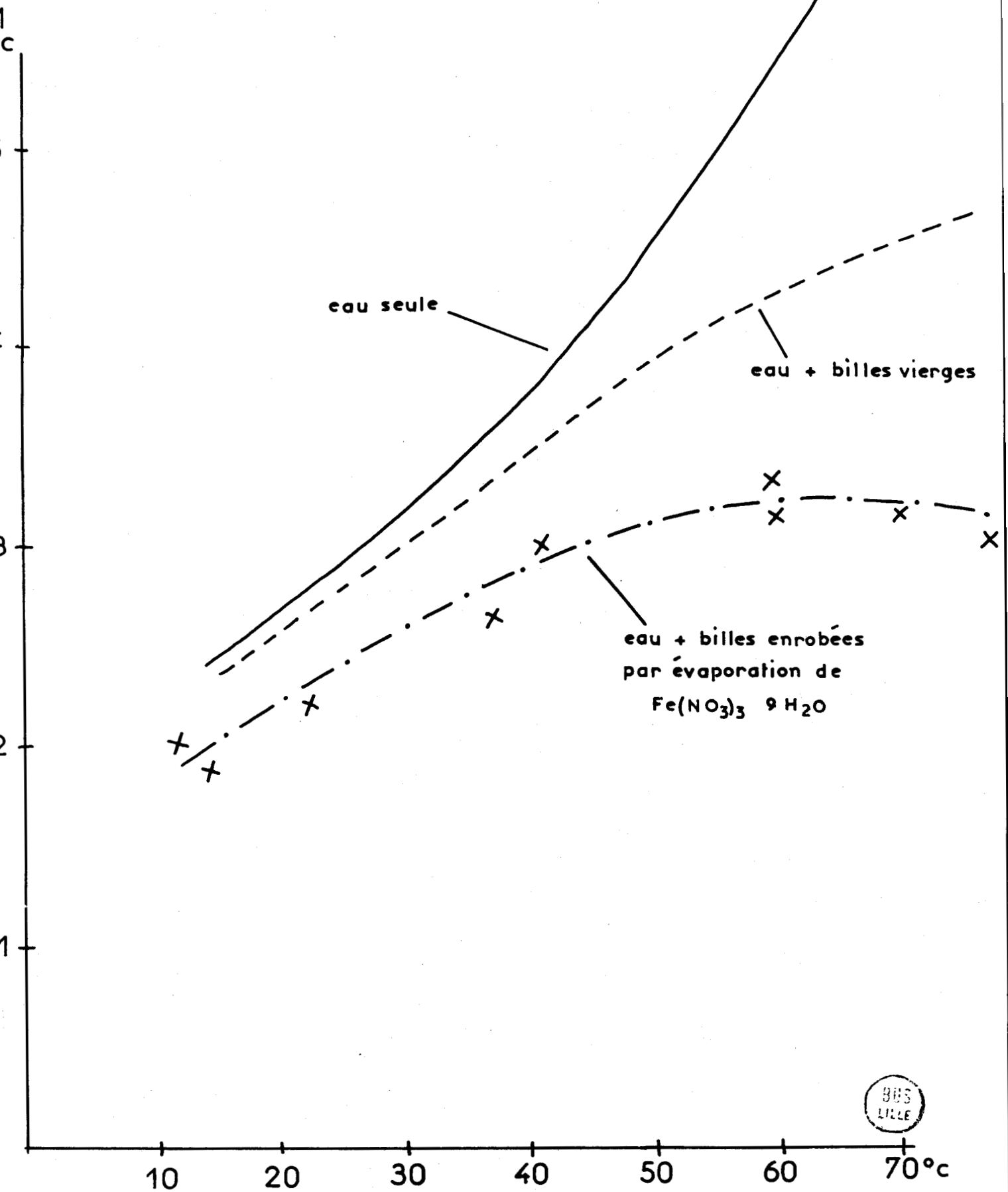


figure 24



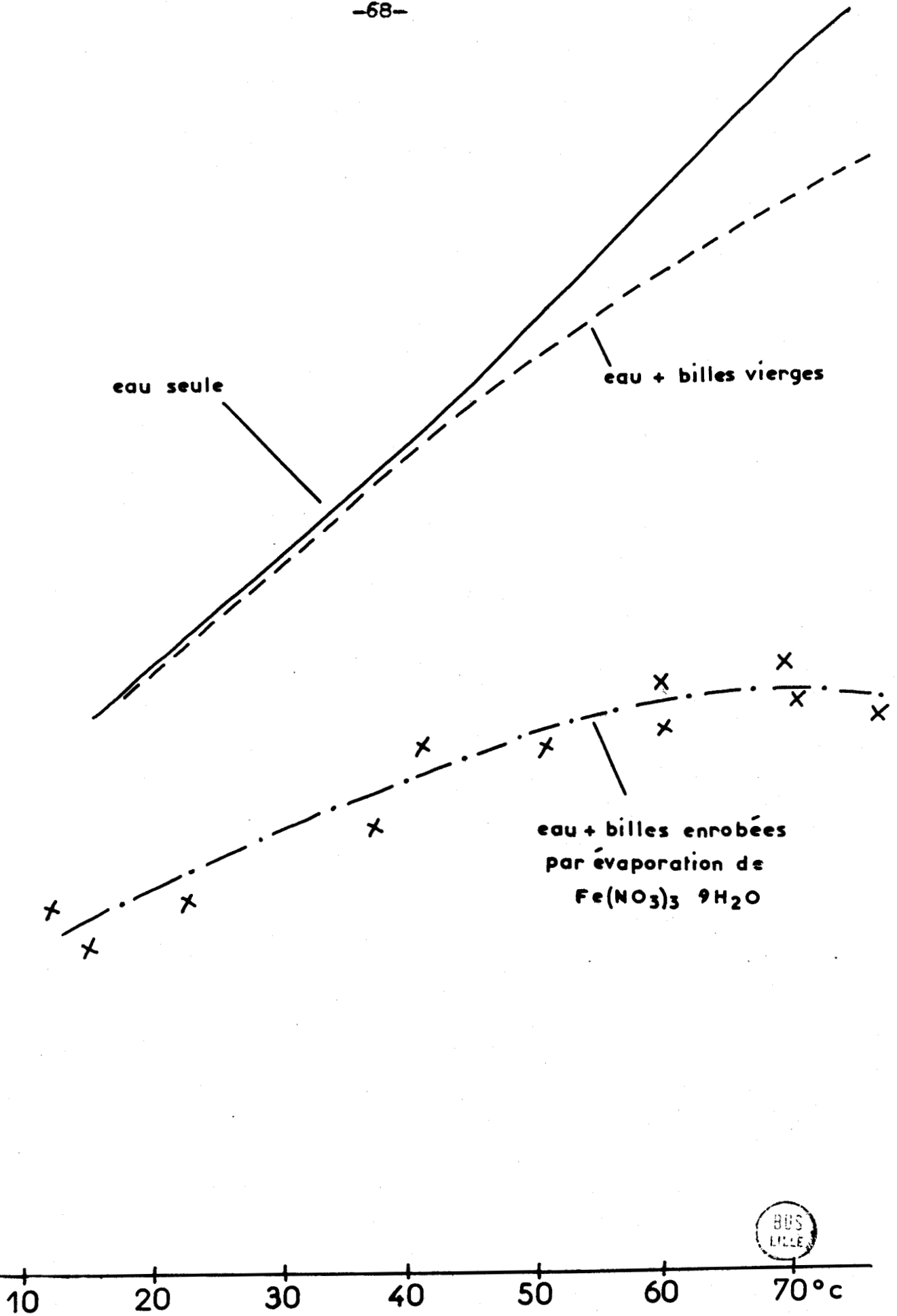


figure 25



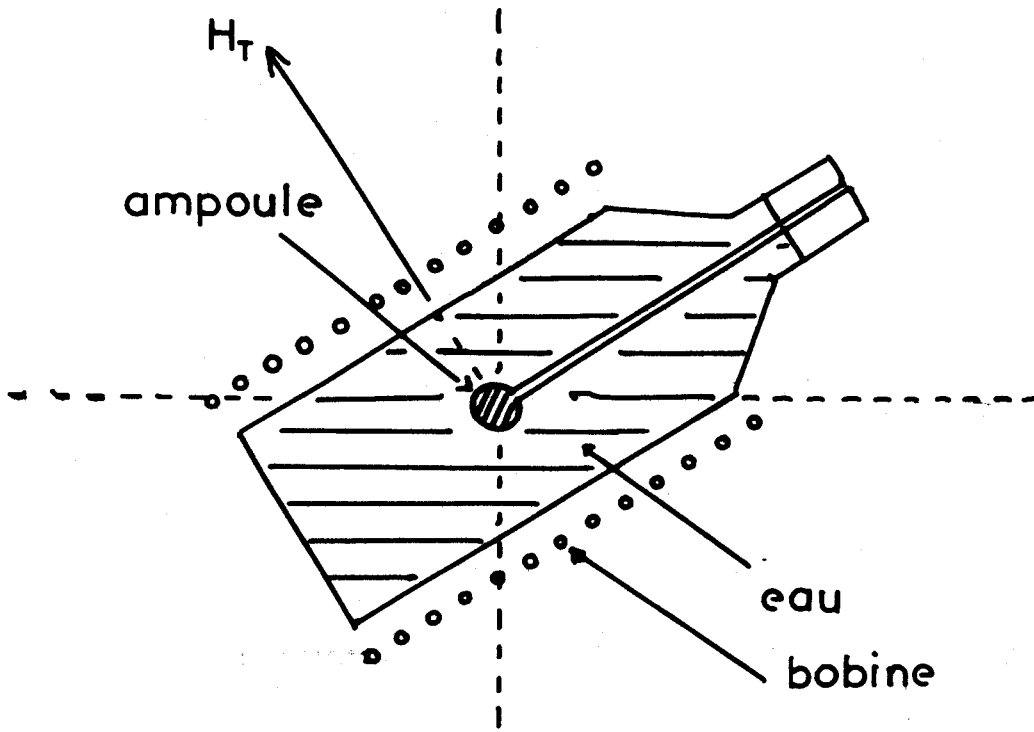


figure 26

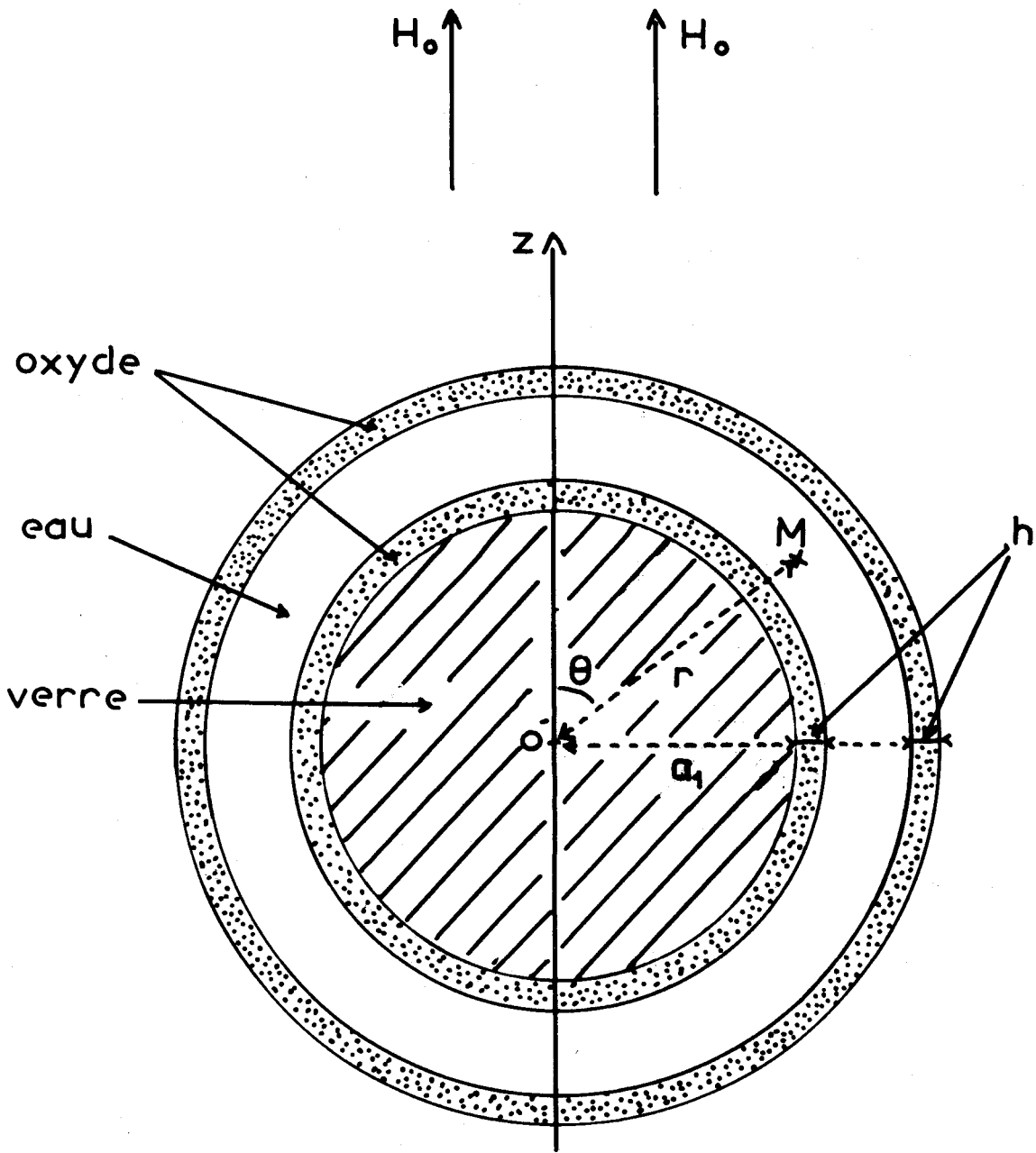


figure 27

CHAPITRE.VI.

RECHERCHE D'UN MODELE THEORIQUE DE LA RELAXATION NUCLEAIRE DU LIQUIDE  
INTERSTITIEL DANS LE CAS OU LES SEULS EFFETS RESPONSABLES SONT LA  
DIFFUSION ET LES INTERACTIONS MAGNETIQUES DIPOLAIRES ENTRE SES SPINS  
NUCLEAIRES

---

Ce chapitre a pour objet de définir l'aspect de la relaxation nucléaire du liquide interstitiel dans le cas où n'interviennent que deux effets relaxateurs qualifiables de principaux parce que toujours présents : les interactions dipolaires entre les spins nucléaires du liquide et la diffusion responsable des échanges entre phase libre et phase adsorbée sur les parois.

Les effets de la diffusion ont été étudiés théoriquement par Zimmerman et Brittin<sup>(20)</sup> ; mais, nous l'avons vu au chapitre.I., la théorie de ces auteurs ne peut être exploitée que dans les deux cas extrêmes d'échanges très lents ou très rapides entre la phase libre du liquide et sa phase liée aux surfaces ; les frontières de ces deux cas extrêmes sont, par ailleurs, difficiles à définir. C'est pourquoi nous avons recherché une autre formulation, plus descriptive, faisant intervenir des paramètres tels que : dimensions des pores, coefficients de diffusion ... etc. Parmi ces paramètres certains sont bien connus ou facilement mesurables ; c'est le cas de la dimension des pores, du coefficient de diffusion et du temps de relaxation relatif à la phase libre du liquide ; par contre, d'autres sont peu connus et difficilement mesurables ; c'est le cas du coefficient de diffusion et du temps de relaxation relatif à la phase liée du liquide.

Dans l'ignorance de ces paramètres, il faut envisager notamment :

- le cas des parois très fortement relaxantes,
- le cas des parois moyennement relaxantes,

et confronter les résultats théoriques avec l'expérience pour savoir lequel de ces deux cas est le plus conforme à la réalité. Nous avons déjà abordé, de manière succincte, ces problèmes dans des publications antérieures<sup>(34, 35, 36)</sup>. L'étude détaillée, qui suit, apporte les précisions et compléments qui faisaient alors défaut.

### 1. Théorie de la relaxation dans le cas de parois très fortement relaxantes

On peut tenir compte de l'intervention de la diffusion dans la relaxation nucléaire du liquide interstitiel en décrivant l'aimantation nucléaire de celui-ci à l'aide de l'équation de Bloch complétée, comme le proposa Torrey<sup>(37)</sup>, par un terme représentant ce phénomène de transport. L'équation de Bloch, ainsi modifiée, s'écrit, dans le trièdre  $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$  du laboratoire :

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = (\gamma \vec{M} \wedge \vec{H}) - \frac{M_x \vec{i} + M_y \vec{j}}{T_2} - \frac{(M_z - M_0) \vec{k}}{T_1} + D \nabla^2 (\vec{M} - \vec{M}_0)$$

où  $T_1$  et  $T_2$  sont les termes de relaxation longitudinal et transversal que présenteraient les spins sans l'influence des surfaces,

D le coefficient de diffusion des molécules du liquide interstitiel,

$\nabla^2$  l'opérateur Laplacien

H le champ magnétique extérieur auquel est soumis l'échantillon,

$M_0$  la valeur de l'aimantation M à l'équilibre.

Que les mesures soient faites par précession libre en champ terrestre ou par passage adiabatique rapide à 2500 Gauss, on utilise toujours un champ continu  $H_0$ .

Si l'on se place dans un trièdre tournant autour de la direction de  $H_0$  avec une vitesse angulaire  $\gamma H_0$ , on peut mettre l'équation ci-dessus sous la forme suivante :

$$\frac{\partial m}{\partial t} = - \frac{m}{T} + D \nabla^2 m \quad (\text{VI.1.})$$

Cette forme est très générale et convient indifféremment à la mesure de  $T_2$  ou celle de  $T_1$  à condition de remplacer  $T$  par  $T_2$  ou  $T_1$  et de définir  $m$  comme l'écart de l'aimantation, en un point donné et à un instant donné, par rapport à sa valeur d'équilibre. L'hypothèse des parois très fortement relaxantes est traduite par la condition :  $m = 0$  sur les parois, à n'importe quel instant après le début de la mesure.

Juste avant le début de la mesure, on a :

$m = m_0$ , en tous points du liquide interstitiel,  $m_0$  étant une constante.

La résolution de l'équation (VI.1) nécessite, en plus de ces hypothèses, que soit défini le volume interstitiel dans lequel s'effectue la diffusion. La forme de ce volume est particulièrement complexe dans le cas du milieu poreux granulaire que nous étudions ici. Pour tourner cette difficulté nous allons résoudre successivement l'équation (VI.1) pour un volume cylindrique puis pour un volume sphérique et nous établirons, à partir des résultats obtenus, un compromis adaptable à la structure granulaire.

### 1.1. Diffusion à symétrie cylindrique

On suppose que le cylindre est plus long que large ; avec cette hypothèse, on peut admettre que la diffusion la plus efficace pour accélérer la relaxation est celle qui s'exerce dans les plans diamétraux du cylindre. En ne retenant donc que les directions de diffusion normales aux parois du cylindre, l'équation (VI.1) devient :

$$\frac{\partial m}{\partial t} = - \frac{m}{t} + D \left[ \frac{\partial^2 m}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial m}{\partial r} \right] \quad (\text{VI.2.})$$

$r$  étant la distance d'un point donné de l'intérieur du cylindre à l'axe de celui-ci (figure.28.).



L'équation (VI.2) est résolue facilement par la méthode de séparation des variables, en posant :

$$m = X(t) P(r)$$

On trouve :

$$X = e^{-(\lambda^2 + \frac{1}{T})t} \quad \text{où } \lambda^2 \text{ est une constante à définir}$$

$$P = A J_0\left(r \frac{\lambda}{\sqrt{D}}\right) + B Y_0\left(r \frac{\lambda}{\sqrt{D}}\right)$$

où A et B sont des constantes à définir et  $J_0$  et  $Y_0$  les fonctions de Bessel d'ordre zéro.

On doit avoir pour m une valeur finie quelque soit r, or, pour  $r = 0$  on a  $Y_0 = \infty$  ; donc il faut nécessairement que l'on ait :  $B = 0$ .

#### Détermination de $\lambda$

On doit avoir :  $m = 0$  pour  $r = r_0$ ,  $r_0$  étant le rayon du cylindre.

Cette condition entraîne :  $0 = A J_0\left(r_0 \frac{\lambda}{\sqrt{D}}\right)$  ;  $\lambda$  doit donc être telle que

$\frac{r_0}{\sqrt{D}}$  soit racine de la fonction de Bessel  $J_0$  ; il y a une infinité de valeurs  $\lambda_n$  satisfaisant cette condition.

Il en résulte que la forme complète de m est :

$$m = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-(\lambda_n^2 + \frac{1}{T})t} A_n J_0\left(r \frac{\lambda_n}{\sqrt{D}}\right)$$

#### Détermination des coefficients $A_n$

Ce problème est classique ; il a été traité par Sommerfeld<sup>(38)</sup> dans le cas de propagation de chaleur.

On a :

$$A_n = \frac{1}{N_n} \int_0^{r_0} f(r) J_0\left(\lambda_n \frac{r}{\sqrt{D}}\right) r dr$$

avec :

$$N_n = \frac{r_0^2}{2} \left| J_0 \left( \lambda_n \frac{r_0}{\sqrt{D}} \right) \right|^2$$

et

$$f(r) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n J_0 \left( \lambda_n \frac{r}{\sqrt{D}} \right)$$

Il apparaît que  $f(r)$  est la valeur de  $m$  pour  $t = 0$ , donc :

$$f(r) = m_0$$

D'après une propriété des fonctions de Bessel, on a :

$$J_0 \left( \lambda_n \frac{r}{\sqrt{D}} \right) = r J_1 \left( \lambda_n \frac{r_0}{\sqrt{D}} \right)$$

On peut alors écrire :

$$N_n = \frac{r_0^2}{2} \left[ J_1 \left( \lambda_n \frac{r_0}{\sqrt{D}} \right) \right]^2$$

et il vient :

$$A_n = \frac{2}{r_0^2} \frac{m_0}{\left[ J_1 \left( \lambda_n \frac{r_0}{\sqrt{D}} \right) \right]^2} \int_0^{r_0} J_0 \left( \lambda_n \frac{r}{\sqrt{D}} \right) r \, dr$$

Or, on a entre les deux fonctions de Bessel  $J_1$  et  $J_0$  la relation :

$$\int_0^{r_0} J_0 \left( \lambda_n \frac{r}{\sqrt{D}} \right) r \, dr = \frac{\sqrt{D}}{\lambda_n} r_0 J_1 \left( \frac{\lambda_n r_0}{\sqrt{D}} \right)$$

et, finalement :

$$A_n = \frac{2m_0 \sqrt{D}}{r_0 \lambda_n} \times \frac{1}{J_1 \left( \lambda_n \frac{r_0}{\sqrt{D}} \right)}$$

Expression de m

En remplaçant  $A_n$  par son expression on obtient :

$$m = 2m_0 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\left(\frac{\xi_n^2 D}{r_0^2} + \frac{1}{T}\right)t} \frac{J_0\left(\xi_n \frac{r}{r_0}\right)}{\xi_n J_1(\xi_n)}$$

avec  $\xi_n = \frac{r_0 \lambda_n}{\sqrt{D}}$  = racine d'ordre n de  $J_0\left(r_0 \frac{\lambda}{\sqrt{D}}\right)$ .

Expression de l'aimantation observable

Dans les expériences pratiquées pour mesurer les temps de relaxation, l'information accessible n'est pas m qui ne concerne qu'un volume élémentaire donné mais l'intégrale M de m étendue à tout le volume du cylindre.

On a donc :

$$M = h \int_0^{2\pi} \int_0^{r_0} m \, d\theta \, r \, dr$$

h étant la longueur du cylindre.

Il vient alors :

$$M = 2\pi h \int_0^{r_0} m \, r \, dr$$

et, en remplaçant m par l'expression précédente :

$$M = 4\pi h m_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\left(\frac{\xi_n^2 D}{r_0^2} + \frac{1}{T}\right)t}}{\xi_n J_1(\xi_n)} \int_0^{r_0} J_0\left(\xi_n \frac{r}{r_0}\right) r \, dr$$

Or, on a l'égalité :

$$\int_0^{r_0} J_0\left(\xi_n \frac{r}{r_0}\right) r \, dr = \frac{r_0^2}{\xi_n} J_1(\xi_n)$$

ce qui entraîne :

$$M = 4\pi h m_o r_o^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\xi_n^2} e^{-\left(\frac{\xi_n^2 D}{r_o^2} + \frac{1}{T}\right)t}$$

L'aimantation instantannée  $M_i$  de tout le cylindre s'obtient à partir de l'expression ci-dessus de  $M$  en posant :

$$M = M_i - M_{\text{éq.}}$$

$$m_o = m_{i_o} - m_{\text{éq.}}$$

$M_{\text{éq.}}$  étant l'aimantation, à l'équilibre ( $t \rightarrow \infty$ ) de tout le cylindre,

$m_{\text{éq.}}$  étant l'aimantation, à l'équilibre, en tout point du cylindre,

$m_{i_o}$  étant l'aimantation initiale ( $t=0$ ), en tout point du cylindre.

On peut conclure de ce résultat que l'aimantation observée au cours d'une mesure a une variation dont la forme n'est pas celle d'une exponentielle unique mais d'une somme d'exponentielles. Dans cette somme, une exponentielle d'ordre  $n$  a son amplitude inversement proportionnelle à  $\xi_n^2$  et la partie de son exposant qui dépend de la diffusion est proportionnelle à  $\xi_n^2$ ,  $\xi_n$  étant la racine d'ordre  $n$  de la fonction de Bessel  $J_o(\xi_n)$  ; or les valeurs des racines  $\xi_n$  sont, dans l'ordre : 2,405 ; 5,520 ; 8,654 ; 11,792 ; 14,939 ... etc ; il apparaît donc que la racine ayant la plus faible valeur est pratiquement la seule à intervenir.

Finalement, on peut écrire :

$$M \approx \frac{4\pi h m_o r_o^2}{5,75} e^{-\left(\frac{5,75D}{r_o^2} + \frac{1}{T}\right)t}$$

1.2. Diffusion à symétrie sphérique

Dans un volume sphérique la diffusion est isotrope donc l'aimantation en un point donné ne dépend que du temps et de la distance  $r$  séparant ce point du centre de la sphère. L'équation de relaxation est alors :

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -\frac{m}{T} + D \left[ \frac{\partial^2 m}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial m}{\partial r} \right] \quad (\text{VI.3.})$$

où, selon les mêmes conventions que précédemment,  $m$  désigne l'écart entre l'aimantation instantanée et l'aimantation à l'équilibre en un point donné à l'intérieur de la sphère. L'hypothèse de paraois très fortement relaxantes est toujours traduite par l'égalité :  $m = 0$  pour  $r = r_0$ , quelque soit l'instant après le début de la mesure,  $r_0$  étant le rayon de la sphère (figure.29.).

En posant :  $m = X(t) \cdot P(r)$

On trouve que  $X$  est de la forme :  $X = e^{-(\lambda^2 + \frac{1}{T})t}$  où  $\lambda$  est une constante à définir, tandis que  $P$  vérifie l'équation :

$$\frac{\partial^2 P}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial P}{\partial r} + \frac{\lambda^2}{D} P = 0 \quad (\text{VI.4.})$$

La solution générale de cette équation est :

$$P = \frac{\sqrt{D}}{\lambda r} \left| A \sin\left(\frac{\lambda}{\sqrt{D}} r\right) + B \cos\left(\frac{\lambda}{\sqrt{D}} r\right) \right|$$

$A$  et  $B$  étant des constantes.

L'aimantation devant avoir une valeur finie en tous les points à l'intérieur de la sphère et en particulier au centre ( $r=0$ ), il faut que  $B$  soit nul.

On a donc :

$$m = e^{-(\lambda^2 + \frac{1}{T})t} \frac{\sqrt{D}}{\lambda r} A \sin\left(\frac{\lambda}{\sqrt{D}} r\right)$$

Détermination de  $\lambda$

On doit avoir pour  $r = r_0; m = 0 = \frac{\sqrt{D}}{\lambda r} A \sin(\frac{\lambda}{\sqrt{D}} r_0)$

Cette égalité est vérifiée par une infinité de valeurs  $\lambda_n$  de  $\lambda$  telles que :

$$\lambda_n = \frac{\sqrt{D}}{r_0} n\pi$$

$n$  étant un nombre entier.

Il en résulte que  $m$  s'écrit sous la forme de la série :

$$m = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\left(\frac{D}{r_0^2} n^2 \pi^2 + \frac{1}{T}\right)t} \frac{A_n}{n\pi} \frac{r_0}{r} \sin\left(n\pi \frac{r}{r_0}\right)$$

Détermination des coefficients  $A_n$

A  $t = 0$ , on doit avoir :

$$m = m_0 = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{r_0}{n\pi r} \sin\left(\frac{n\pi r}{r_0}\right) \quad \text{quelque soit } r,$$

soit :

$$\frac{\pi r}{r_0} = \frac{1}{m_0} \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin\left(\frac{n\pi r}{r_0}\right).$$

Cette égalité représente, simplement, le développement en série de Fourier de  $\pi \frac{r}{r_0}$  ; les coefficients  $A_n/m_0$  sont obtenus par identification ; on trouve :

$$A_n = 2m_0(-1)^{n-1}$$

Expression de l'aimantation observable

L'aimantation instantannée observable  $M_i$  est donnée par la relation :

$$M_i = M + M_{\text{éq.}}$$

avec :

$$M = \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{r_0} m r^2 dr$$

et  $M_{\text{équi.}} = \frac{4}{3} \pi r_0^3 m_{\text{équi.}}$

Tous calculs faits, on obtient :

$$M = \frac{8r_0^3}{\pi} m_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\left(\frac{D}{r_0^2} n^2 \pi^2 + \frac{1}{T}\right)t}$$

avec  $m_0 = m_{i_0} - m_{\text{équi.}}$ ,  $m_{i_0}$  étant l'aimantation en tout point de la sphère à l'instant du début de la mesure ( $t=0$ ) et  $m_{\text{équi.}}$  l'aimantation en tout point de la sphère à la fin de la mesure ( $t = \infty$ ).

Comme dans le cas de la diffusion à symétrie cylindrique, on trouve que la relaxation a une variation constituée par une somme d'exponentielles ; mais, là aussi, il apparaît qu'une des exponentielles prédomine largement ; c'est celle qui correspond à  $n = 1$ .

Finalement, on a :

$$M \approx \frac{8r_0^3}{\pi} m_0 e^{-\left(\frac{D}{r_0^2} \pi^2 + \frac{1}{T}\right)t}$$

### 1.3. Application aux milieux granulaires

On constate que les taux de relaxation additionnels résultant de la diffusion ont des expressions très voisines pour les deux cas de volumes envisagés ; ces taux de relaxation sont proportionnels au coefficient de diffusion  $D$  et inversement proportionnels au carré du rayon  $r_0$  ; les coefficients de proportionnalité, bien que différents, sont du même ordre de grandeur.

On peut donc conclure qu'il n'est pas indispensable, pour déterminer l'effet de la diffusion, de tenir compte de la forme exacte des interstices ; on peut admettre un taux de relaxation de la forme :  $k \frac{D}{r_0^2}$  en prenant pour  $r_0$  la distance moyenne séparant le point le plus central d'un interstice de ses parois et en admettant que  $k$  est compris entre 6 et 10.

#### 1.4. Confrontation avec l'expérience

On donne sur les figures.30. et.31. les courbes théoriques des variations de  $T_1$  et  $T_2$ , en fonction de  $S/V$ , calculées à partir des expressions :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{kD}{r_0^2} + \frac{1}{T_{1l}} \qquad \frac{1}{T_2} = \frac{kD}{r_0^2} + \frac{1}{T_{2l}}$$

Quatre températures sont envisagées : 30°C ; 45°C ; 60°C et 80°C et deux valeurs de  $r_0$  :  $R/2$  et  $R$ ,  $R$  étant le rayon des billes.

Les valeurs prises pour  $T_{1l}$  et  $T_{2l}$  sont celles que nous avons obtenues personnellement pour l'eau libre et qui sont données au chapitre.III.

Les valeurs de  $D$  sont celles usuellement admises pour l'eau<sup>(39)</sup>.  
 $k$  est pris égal à 10.

Le rapport  $S/V$  est relié à  $R$  par la relation :  $S/V = 4,5/R$

On a porté sur ces mêmes figures les points expérimentaux relatifs aux mesures effectuées par précession libre en champ terrestre sur les billes de 4mm, 2mm, 1 et 0,3mm de diamètre et aux mesures effectuées par P.A.R. à 10,8MHz sur les billes de 0,1 et 0,06 mm de diamètre. Ces points expérimentaux respectent bien les hypothèses formulées en tête de ce chapitre, que la relaxation est due, essentiellement, aux interactions dipolaires entre spins nucléaires du liquide et aux échanges entre phase libre et phase liée. En effet, on sait, par les chapitres IV et V :

- que l'interaction des spins électroniques de surface avec les spins nucléaires du liquide est probablement très faible pour les six catégories de billes.



- que l'influence du contraste de susceptibilité et des inclusions ferromagnétiques est négligeable pour les billes ayant les quatre plus grands diamètres et non négligeable mais éliminée par le passage adiabatique rapide pour les billes ayant les deux plus petits diamètres.

On constate un accord satisfaisant entre théorie et expérience pour les rapports S/V inférieurs à  $100\text{cm}^{-1}$  et en prenant  $r_0 = R/2$ . Par contre, le désaccord est complet pour les rapports S/V supérieurs à  $100\text{cm}^{-1}$  :

- à température donnée et rapport S/V croissant, les courbes théoriques décroissent beaucoup plus rapidement que les résultats expérimentaux ;

- à rapport S/V donné et température croissante, les valeurs théoriques décroissent alors que les valeurs expérimentales restent quasiment constantes.

On ne peut pas attribuer ce désaccord au choix du coefficient de proportionnalité  $k$  intervenant dans les expressions théoriques de  $T_1$  et  $T_2$  ; ce coefficient a été pris égal à 10 ; diminuer sa valeur permettrait un meilleur accord théorie-expérience pour les rapports S/V élevés mais provoquerait un désaccord très important pour les faibles rapports S/V.

On peut donc supposer que l'origine de ce désaccord est, surtout, l'hypothèse des parois très fortement relaxantes. Nous allons donc étudier, dans ce qui suit, s'il est possible d'obtenir un meilleur accord avec l'expérience en supposant moins rapide la relaxation sur les parois.

## 2. Théorie de la relaxation dans le cas de parois moyennement relaxantes

### 2.1. Hypothèses simplificatrices

Pour rendre compte de l'hypothèse de parois moyennement relaxantes on assigne, maintenant, aux molécules du liquide appartenant à la phase liée un taux de relaxation non infini. Dans un but de

simplification, on suppose que, dans la phase liée, toutes les molécules ont même coefficient de diffusion  $D_s$  et même taux de relaxation  $r_s$  tandis que, dans la phase libre, toutes les molécules ont même coefficient de diffusion  $D_l$  et même taux de relaxation  $r_l$ . Malgré cette simplification, la résolution de l'équation de Bloch avec terme de diffusion s'avère difficile même en choisissant une forme simple de volume interstitiel : cylindrique ou sphérique. Pour éviter ces difficultés, on effectue les simplifications supplémentaires suivantes :

On suppose le milieu poreux constitué par des grains sphériques identiques et tassés : on assimile le volume de liquide en contact immédiat avec un grain donné à une couronne sphérique comme il est représenté sur la figure.32. ; l'épaisseur de cette couronne sphérique est prise égale à  $0,185R$ ,  $R$  étant le rayon du grain, pour respecter le rapport de 1,5 existant entre le volume de la partie solide et le volume interstitiel de l'ensemble du milieu poreux.

A l'intérieur de cette couronne sphérique, la diffusion s'opère dans toutes les directions mais il est certain que la direction la plus efficace pour la relaxation est celle qui correspond au plus court trajet, c'est-à-dire suivant la normale aux surfaces solides. En première approximation on ne retient donc que cette direction de diffusion, ce qui revient à remplacer le modèle de la figure.32. par le modèle linéaire de la figure.33. ; avec ce modèle, les molécules sont astreintes à se déplacer suivant le seul axe  $Ox$  perpendiculaire aux deux surfaces solides d'abscisses  $-x_2$  et  $+x_2$  ; pour  $x$  compris entre  $-x_1$  et  $+x_1$  les molécules sont dans la phase libre avec un coefficient de diffusion  $D_l$  et un taux de relaxation  $r_l$  ; pour  $x$  compris entre  $-x_1$  et  $-x_2$ , d'une part, et  $+x_1$  et  $+x_2$ , d'autre part, les molécules sont dans la phase liée avec un coefficient de diffusion  $D_s$  et un temps de relaxation  $r_s$ .

## 2.2. Détermination de l'expression de l'aimantation observable

Dans la phase liée la diffusion est lente et la relaxation est rapide ; dans la phase libre la situation est inversée. On a les inégalités :

$$r_s \gg r_l \qquad D_l \gg D_s.$$

Il résulte de ces inégalités que c'est à proximité immédiate des parois, c'est-à-dire pour  $x = -x_2$  ou  $+x_2$ , que l'aimantation évolue le plus rapidement et que c'est au milieu de l'interstice en  $x = 0$ , qu'elle évolue le plus lentement.

En général l'épaisseur de la phase liée se limite à quelques couches moléculaires ; ceci a été mis en évidence par tous les spécialistes de l'étude des corps microporeux ; donc, dans le cas des macropores, que nous étudions, on peut admettre que l'épaisseur de la phase liée est très petite devant celle de la phase libre c'est-à-dire que :  $x_2 - x_1 \ll x_1$ . L'aimantation de la phase liée évoluant vers l'équilibre plus vite que celle de la phase libre, on peut considérer, en première approximation, que l'aimantation observable est celle de la phase libre, c'est-à-dire la somme des aimantations partielles entre les abscisses  $-x_1$  et  $+x_1$ .

### 2.2.1. Equations de départ

En appliquant au modèle linéaire défini ci-dessus l'équation de Bloch complétée par le terme de diffusion, on a :

$$\frac{\partial m_l}{\partial t} = D_l \frac{\partial^2 m_l}{\partial x^2} - r_l m_l$$

où  $m_l$  est l'écart de l'aimantation nucléaire par rapport à sa valeur d'équilibre en un point d'abscisse  $x$  compris entre  $-x_1$  et  $+x_1$  :

$$\frac{\partial m_s}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 m_s}{\partial x^2} - r_s m_s$$

où  $m_s$  est l'écart de l'aimantation nucléaire par rapport à sa valeur d'équilibre en un point d'abscisse  $x$  compris entre  $-x_1$  et  $-x_2$  ou  $+x_1$  et  $+x_2$ .

Ces équations sont complétées :

1) par la condition :

$$\frac{\partial m_l}{\partial x} = 0 \text{ pour } x = 0$$

qui exprime que l'écart d'aimantation par rapport à sa valeur d'équilibre est, à tout instant, maximum au milieu de l'interstice.

2) par la condition :

$$\frac{\partial m_s}{\partial x} = 0 \text{ pour } x = x_2 \text{ et } x = -x_2$$

qui exprime que le flux d'aimantation est nul sur les parois de l'interstice.

3) par la condition :

$$m_l = m_s \text{ pour } x = x_1 \text{ et } x = -x_1$$
$$D_s \frac{\partial m_s}{\partial x} = D_l \frac{\partial m_l}{\partial x}$$

qui exprime la continuité de l'aimantation et du flux de l'aimantation à la limite de la phase libre et de la phase liée ;

4) et par la condition :

$m_l = m_s = m_0$  pour  $t = 0$ , quelque soit  $x$ , qui exprime que l'aimantation est la même en tous les points de l'interstice au moment où commence l'expérience de relaxation.

### 2.2.2. Transformée de Laplace de l'aimantation observable

Le calcul opérationnel est souvent le moyen le plus rapide de résoudre les problèmes de transitoires en diffusion ; c'est pourquoi on l'applique au cas présent.

Si on appelle  $F(m_l)$  et  $F(m_s)$  les transformées de Laplace de  $m_l$  et  $m_s$ , les équations de départ deviennent :

$$\frac{\partial^2 F(m_l)}{\partial x^2} = F(m_l) \cdot \frac{p+r_l}{D_l} - \frac{m_0}{D_l} \text{ pour } x \text{ compris entre } +x_1 \text{ et } +x_2$$

(VI.5.)

$$\frac{\partial^2 F(m_s)}{\partial x^2} = F(m_s) \cdot \frac{p+r_s}{D_s} - \frac{m_0}{D_s} \text{ pour } x \text{ compris entre } -x_2 \text{ et } -x_1$$

ou  $+x_2$  et  $+x_1$

(VI.6.)

$$\frac{\partial F(m_l)}{\partial x} = 0 \quad \text{pour } x = 0 \quad (\text{VI.7.})$$

$$\frac{\partial F(m_s)}{\partial x} = 0 \quad \text{pour } x = +x_2 \quad (\text{VI.8.})$$

$$F(m_l) = F(m_s)$$

$$D_s \frac{\partial F(m_s)}{\partial x} = D_l \frac{\partial F(m_l)}{\partial x} \quad \text{pour } x = +x_1 \quad (\text{VI.9.})$$

L'équation (VI.6.) a pour solution générale :

$$F(m_s) = A e^{\sqrt{\frac{r_s+p}{D_s}} x} + B e^{-\sqrt{\frac{r_s+p}{D_s}} x} + \frac{m_o}{p+r_s}$$

où A et B sont des constantes.

La condition (VI.8. permet d'exprimer B en fonction de A et on obtient :

$$F(m_s) = A e^{\sqrt{\frac{r_s+p}{D_s}} x_2} \left[ e^{\sqrt{\frac{r_s+p}{D_s}} (x-x_2)} + e^{-\sqrt{\frac{r_s+p}{D_s}} (x-x_2)} \right] + \frac{m_o}{p+r_s}$$

De même, on trouve que la solution générale de l'équation (VI.5.) a pour expression :

$$F(m_l) = C e^{\sqrt{\frac{r_l+p}{D_l}} x} + D e^{-\sqrt{\frac{r_l+p}{D_l}} x} + \frac{m_o}{p+r_l} \quad \text{C et D étant des constantes}$$

La condition (VI.7.) entraîne l'égalité : C = D

$$\text{d'où : } F(m_l) = C \left[ e^{\sqrt{\frac{r_l+p}{D_l}} x} + e^{-\sqrt{\frac{r_l+p}{D_l}} x} \right] + \frac{m_o}{p+r_l}$$

Les conditions de continuité (VI.9) donnent l'expression de C :

C =

$$= \frac{\frac{m_o}{2} \left[ \frac{1}{p+r_l} - \frac{1}{p+r_s} \right] \left[ \text{Sh} \sqrt{\frac{r_s+p}{D_s}} (x_2 - x_1) \right]}{\frac{\sqrt{D_l} \sqrt{r_l+p}}{\sqrt{D_s} \sqrt{r_s+p}} \text{Sh} \sqrt{\frac{r_l+p}{D_l}} x_1 \text{Ch} \sqrt{\frac{r_s+p}{D_s}} (x_2 - x_1) + \text{Sh} \sqrt{\frac{r_s+p}{D_s}} (x_2 - x_1) \text{Ch} \sqrt{\frac{r_l+p}{D_l}} x_1}$$

L'écart de l'aimantation globale  $M_\ell$  de la phase libre, par rapport à sa valeur d'équilibre, a pour transformée de Laplace :

$$F(M_\ell) = 2 \int_0^{x_1} F(m_\ell) dx$$

soit :

$$F(M_\ell) = \frac{4C}{\sqrt{\frac{r_\ell+p}{D_\ell}}} \operatorname{Sh} \sqrt{\frac{r_\ell+p}{D_\ell}} x_1 + \frac{2m_0 x_1}{p+r_\ell}$$

En remplaçant C par l'expression trouvée précédemment, on a :

$$F(M_\ell) = \frac{-\frac{2m_0}{(p+r_\ell)} \left[ \frac{1}{p+r_\ell} - \frac{1}{p+r_s} \right] \left[ \sqrt{D_\ell D_s} \sqrt{(r_s+p)(r_\ell+p)} \operatorname{Sh} \sqrt{\frac{r_\ell+p}{D_\ell}} x_1 \operatorname{Sh} \sqrt{\frac{r_s+p}{D_s}} (x_2-x_1) \right]}{\sqrt{D_\ell} \sqrt{r_\ell+p} \operatorname{Sh} \sqrt{\frac{r_\ell+p}{D_\ell}} x_1 \operatorname{Ch} \sqrt{\frac{r_s+p}{D_s}} (x_2-x_1) + \sqrt{D_s} \sqrt{r_s+p} \operatorname{Sh} \sqrt{\frac{r_s+p}{D_s}} (x_2-x_1) \operatorname{Ch} \sqrt{\frac{r_\ell+p}{D_\ell}} x_1} + \frac{2m_0 x_1}{p+r_\ell}$$

et, en utilisant l'inégalité  $r_s \gg r_\ell$ , on peut négliger  $\frac{1}{p+r_s}$  devant  $\frac{1}{p+r_\ell}$  et écrire :

$$F(M_\ell) = \frac{-\frac{2m_0}{(p+r_\ell)^2} \left[ \sqrt{D_\ell D_s} \sqrt{(r_s+p)(r_\ell+p)} \operatorname{Sh} \sqrt{\frac{r_\ell+p}{D_\ell}} x_1 \operatorname{Sh} \sqrt{\frac{r_s+p}{D_s}} (x_2-x_1) \right]}{\sqrt{D_\ell} \sqrt{r_\ell+p} \operatorname{Sh} \sqrt{\frac{r_\ell+p}{D_\ell}} x_1 \operatorname{Ch} \sqrt{\frac{r_s+p}{D_s}} (x_2-x_1) + \sqrt{D_s} \sqrt{r_s+p} \operatorname{Sh} \sqrt{\frac{r_s+p}{D_s}} (x_2-x_1) \operatorname{Ch} \sqrt{\frac{r_\ell+p}{D_\ell}} x_1} + \frac{2m_0 x_1}{p+r_\ell} \quad (\text{VI.10.})$$

Etant donné la quasi identité de l'aimantation de la phase libre et de l'aimantation observable, on peut admettre que la transformée de Laplace donnée par l'expression (VI.10.) se rapporte également à cette dernière.

2.2.3. Expression de l'aimantation observable

$F(M_\ell)$  peut se mettre sous la forme :

$$F(M_\ell) = -2m_0 \frac{u(p)}{h(p)} + 2m_0 \frac{x_1}{p+r_\ell}$$

avec  $u(p) = \frac{\sqrt{D_\ell D_s} \sqrt{r_s+p}}{\sqrt{r_\ell+p}} \operatorname{Sh} \sqrt{\frac{r_\ell+p}{D_\ell}} x_1 \operatorname{Sh} \sqrt{\frac{r_s+p}{D_s}} (x_2-x_1)$

et

$$h(p) = (p+r_\ell) \left[ \sqrt{D_\ell} \sqrt{r_\ell+p} \operatorname{Sh} \sqrt{\frac{r_\ell+p}{D_\ell}} x_1 \operatorname{Ch} \sqrt{\frac{r_s+p}{D_s}} (x_2-x_1) \dots \dots \dots + \sqrt{D_s} \sqrt{r_s+p} \operatorname{Sh} \sqrt{\frac{r_s+p}{D_s}} (x_2-x_1) \operatorname{Ch} \sqrt{\frac{r_\ell+p}{D_\ell}} \right]$$

Il est facile de montrer en utilisant les développements en série des sinus et cosinus hyperboliques que  $u(p)$  et  $h(p)$  sont des polynômes en  $p$ , et que quelque soit l'ordre auquel on limite ces développements, le degré de  $u(p)$  est toujours inférieur à celui de  $h(p)$ .

Le polynome  $h(p)$  possède un nombre infini de racines  $-a_r$  toutes différentes ( $a_r > 0$ ) ; ces racines sont données par les équations :

$$\begin{aligned} r_\ell - a_r &= 0 \\ 0 &= \sqrt{D_\ell} \sqrt{r_\ell - a_r} \operatorname{Sh} \sqrt{\frac{r_\ell - a_r}{D_\ell}} x_1 \operatorname{Ch} \sqrt{\frac{r_s - a_r}{D_s}} (x_2 - x_1) + \sqrt{D_s} \sqrt{r_s - a_r} \operatorname{Sh} \sqrt{\frac{r_s - a_r}{D_s}} (x_2 - x_1) \dots \\ &\dots \operatorname{Ch} \sqrt{\frac{r_\ell - a_r}{D_\ell}} x_1 \quad (\text{VI.11.}) \end{aligned}$$

Les propriétés de calcul opérationnel nous permettent alors d'écrire :

$$M_\ell = -2m_0 \sum_{r=1}^{\infty} \frac{u(-a_r)}{\frac{\partial h}{\partial p}(-a_r)} e^{-a_r t} + 2m_0 x_1 e^{-r_\ell t}$$

On montre aisément que :

$$\frac{u(-r_\ell)}{\frac{\partial h}{\partial p}(-r_\ell)} = 1$$

et on a finalement :

$$M_{\ell} = -2m_0 \sum_{r=1}^{\infty} \frac{u(-a_r)}{\frac{\partial h}{\partial p}(-a_r)} e^{-a_r t} \quad (\text{VI.12.})$$

Il apparaît donc que l'expression de l'aimantation observable est une somme d'exponentielles dont les exposants  $a_r$  sont les racines de la seule équation (VI.11.).

Cette équation peut se mettre sous la forme :

$$\sqrt{D_{\ell}} \sqrt{r_{\ell} - a_r} \operatorname{th} \sqrt{\frac{r_{\ell} - a_r}{D_{\ell}}} x_1 = - \sqrt{D_s} \sqrt{r_s - a_r} \operatorname{th} \sqrt{\frac{r_s - a_r}{D_s}} (x_2 - x_1)$$

Or, on sait que l'on doit avoir l'inégalité :  $r_s > a_r > r_{\ell}$  pour traduire le fait que l'aimantation observable ne peut pas évoluer plus lentement que ne le permet le temps de relaxation de la phase libre ni plus rapidement que ne le permet le temps de relaxation de la phase liée ; en raison de cette inégalité, l'équation donnant les racines  $a_r$  devient :

$$\sqrt{D_{\ell}} \sqrt{a_r - r_{\ell}} \operatorname{tg} \sqrt{\frac{a_r - r_{\ell}}{D_{\ell}}} x_1 = \sqrt{D_s} \sqrt{r_s - a_r} \operatorname{th} \sqrt{\frac{r_s - a_r}{D_s}} (x_2 - x_1) \quad (\text{VI.14.})$$

### 2.3. Courbes théoriques

#### 2.3.1. Remarques

a)  $2x_1$  est, en première approximation, la distance séparant les deux surfaces du modèle linéaire (puisque, par hypothèse, on a  $x_2 - x_1 \ll x_1$ ) ; c'est aussi l'épaisseur de la couronne sphérique du modèle initial, cette épaisseur est égale à  $0,185R$ ,  $R$  étant le rayon des grains sphériques constituant le milieu



poreux ; d'autre part, R est relié au rapport surface de contact/volume de liquide interstitiel par l'expression :

$$\frac{S}{V} = \frac{4,5}{R}$$

On a pratiquement :

$$\frac{S}{V} \approx \frac{0,416}{x_1}$$

b) l'épaisseur  $x_2 - x_1$  de la phase liée est inconnue.

c)  $D_l$  et  $r_l$  concernent le liquide libre et sont bien connus.

d)  $D_s$  et  $r_s$  concernent le liquide lié et sont, à priori, inconnus.

On connaît cependant, un ordre de grandeur de  $r_s$  grâce aux nombreux travaux des auteurs qui se sont tous spécialement intéressés aux liquides adsorbés à l'état de fraction de couche ou de quelques couches. On donne quelques exemples de résultats dans le tableau ci-dessous :

adsorbant	recouvrement	$T_{1s}$	$T_{2s}$	auteur
Zéolite 13 X +H <sub>2</sub> O à 60°C	pores saturés	0,2sec	0,002sec	RESING <sup>(40)</sup>
Gel de silice +H <sub>2</sub> O	0,1 couche 2 couches	0,2sec 0,03sec	0,0005sec 0,0005sec	ZIMMERMAN <sup>(42)</sup>
Alumine +H <sub>2</sub> O	1 couche	0,045sec	0,0038sec	WINCKLER <sup>(1)</sup>

La valeur de 0,2sec semble être le maximum maximum obtenu pour  $T_{1s}$  aussi bien par les auteurs mentionnés dans ce tableau que par les autres. Il est bon de remarquer que toutes les mesures de ces auteurs ont été effectuées avec des spectromètres travaillant à fréquence élevée (10 MHz ou plus) ; étant donné la façon dont l'interaction dipolaire dépend de la fréquence (voir chapitre.I.), on peut s'attendre à ce que  $T_{1s}$  soit plus faible que 0,2sec pour la fréquence 2 kHz correspondant au champ terrestre ; ce fait a été effectivement démontré par Brown<sup>(42)</sup> qui, avec des grains de quartz, a observé une relaxation deux à trois fois plus rapide à 0,6 Gauss qu'à 1500 Gauss.

En ce qui concerne  $T_{2s}$ , les valeurs trouvées par tous les auteurs ne dépassent jamais quelques millisecondes.

Les temps de relaxation mesurés avec nos corps poreux granulaires sont tous supérieurs à ces valeurs même pour les billes ayant le plus faible diamètre. Dans une nouvelle approximation, on néglige donc le taux de relaxation observable  $a_r$  devant  $r_s$  ; ce qui fait que l'équation VI.14. devient :

$$\sqrt{D_\ell} \sqrt{a_r - r_\ell} \operatorname{tg} \sqrt{\frac{a_r - r_\ell}{D_\ell}} x_1 \approx \sqrt{D_s r_s} \operatorname{th} \sqrt{\frac{r_s}{D_s}} (x_2 - x_1) \quad (\text{VI.15.})$$

Le matériau de nos milieux poreux expérimentaux est toujours le même : le verre ;  $D_s$  et  $r_s$  et l'épaisseur  $(x_2 - x_1)$  ont, probablement, à une température donnée, des valeurs très voisines pour toutes les catégories de billes utilisées ; par conséquent, pour une température donnée, on peut considérer que le membre de droite de l'équation (VI.15.) est quasiment constant lorsque  $x_1$  varie, c'est-à-dire lorsque le rapport S/V varie, on pose :

$$U = \sqrt{D_s r_s} \operatorname{th} \sqrt{\frac{r_s}{D_s}} (x_2 - x_1)$$

U caractérisant les propriétés adsorbantes de la surface.

Pour une température donnée et un rapport S/V donné, les racines  $a_r$  vérifient donc une équation de la forme :

$$y \operatorname{tg} y = \frac{U}{D_\ell} x_1 = \text{constante} \quad (\text{VI.16.})$$

avec : 
$$y = \sqrt{\frac{a_r - r_\ell}{D_\ell}} x_1 \quad (\text{VI.17.})$$

L'équation VI.16. est bien connue, elle admet une infinité de solutions  $y$  auxquelles correspondent une infinité de valeurs de  $a_r$  ; on trouve ces solutions dans tous les recueils de tables et fonctions mathématiques usuels.

e) L'amplitude de l'exponentielle à laquelle appartient la racine  $a_r$  a pour expression :

$$A(-a_r) = 2m_0 \frac{u(-a_r)}{\frac{\partial h}{\partial p}(-a_r)}$$

En remplaçant  $u(-a_r)$  et  $\frac{\partial h}{\partial p}(-a_r)$  par leurs expressions et en tenant compte de la relation (VI.15) vérifiée par  $a_r$ , on obtient :

$$A(-a_r) =$$

$$\frac{\frac{2m_0}{(a_r - r_\ell)^2} D_s r_s \operatorname{th}^2 \sqrt{\frac{r_s}{D_s}} (x_2 - x_1)}{\frac{x_2}{2} + \left[ \frac{x_1}{2} \frac{D_s r_s}{D_\ell (a_r - r_\ell)} - \frac{x_2 - x_1}{2} \right] \operatorname{th}^2 \sqrt{\frac{r_s}{D_s}} (x_2 - x_1) + \left[ \frac{\sqrt{D_s r_s}}{2(a_r - r_\ell)} + \frac{\sqrt{D_s}}{2\sqrt{r_s}} \right] \operatorname{th} \sqrt{\frac{r_s}{D_s}} (x_2 - x_1)}$$

Dans le dénominateur de cette expression, on peut négliger :

$$\frac{(x_2 - x_1)}{2} \operatorname{th}^2 \sqrt{\frac{r_s}{D_s}} (x_2 - x_1) \text{ devant } \frac{x_2}{2} \text{ car } x_2 \gg (x_2 - x_1)$$

$$\text{et } \frac{\sqrt{D_s}}{2\sqrt{r_s}} \text{ devant } \frac{\sqrt{D_s r_s}}{2(a_r - r_\ell)} \text{ car } r_s \gg a_r - r_\ell$$

On a alors l'expression simplifiée :

$$A(-a_r) =$$

$$\frac{\frac{2m_0}{(a_r - r_\ell)^2} D_s r_s \operatorname{th}^2 \sqrt{\frac{r_s}{D_s}} (x_2 - x_1)}{\left[ \frac{x_1}{2} \left( 1 + \frac{D_s r_s}{D_\ell (a_r - r_\ell)} \operatorname{th}^2 \sqrt{\frac{r_s}{D_s}} (x_2 - x_1) \right) + \frac{\sqrt{D_s r_s}}{2(a_r - r_\ell)} \operatorname{th} \sqrt{\frac{r_s}{D_s}} (x_2 - x_1) \right]}$$

Or, entre la solution  $y_1$  la plus faible de l'équation (VI.16.) et la solution  $y_2$  immédiatement supérieure, on a l'inégalité :

$$y_2 \geq 3y_1$$

On en déduit, en utilisant l'équation (VI.17.) :

$$(a_{r1} - r_\ell) \geq 9(a_{r2} - r_\ell)$$

où  $a_{r1}$  est la racine la plus faible et  $a_{r2}$  celle immédiatement supérieure. On voit, alors, sur l'expression (VI.18.) que :

$$A(-a_{r1}) \geq 10A(-a_{r2})$$

On peut donc conclure que l'exponentielle la plus lente intervenant dans l'expression (VI.12.) de l'aimantation observable a une amplitude toujours prépondérante devant celles des autres exponentielles de cette expression. On peut donc assimiler la racine la plus faible  $a_r$  au taux de relaxation observable.

### 2.3.2. Elaboration des courbes théoriques

Pour construire des courbes théoriques on opère de la manière suivante :

Tout d'abord, on détermine l'ordre de grandeur qu'il faut donner à  $U$  en remplaçant dans les équations VI.16 et VI.17  $x_1$ ,  $r_\ell$ ,  $D_\ell$  et  $a_r$  par les valeurs relatives à quelques points expérimentaux ( $a_r$  est identifié au taux de relaxation mesuré) ; on trouve  $U \approx 10^{-3}$  cm/sec.

Ensuite, donnant successivement à  $U$  les valeurs  $6 \cdot 10^{-4}$ ,  $12 \cdot 10^{-4}$  et  $30 \cdot 10^{-4}$  cm/sec., de façon à encadrer l'ordre de grandeur trouvé précédemment, on calcule pour chacune des températures  $30^\circ\text{C}$ ,  $45^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$ ,  $80^\circ\text{C}$  et pour différentes valeurs du rapport  $S/V$ , la racine la plus faible  $a_r$  que vérifie les équations VI.16. et VI.17. En prenant l'inverse de chaque racine  $a_r$  on obtient le temps de relaxation théorique correspondant. Les figures.34. et.35. représentent les temps de relaxation théoriques  $T_1$  et  $T_2$  ainsi obtenus : le rapport  $S/V$  est en abscisse et  $U$  est utilisé comme paramètre. Nos points expérimentaux relatifs aux six catégories de billes sont portés sur ces figures pour confrontation ; pour les compléter on a aussi porté sur le graphique donnant  $T_1$  à  $30^\circ\text{C}$  trois points expérimentaux obtenus par Seevers<sup>(43)</sup>, par échos de spin à 10MHz, avec des grains de quartz.

### 2.4. Confrontation théorie-expérience

Les remarques suivantes peuvent être faites :

a) il apparaît que, pour un rapport  $S/V$  donné, la valeur de  $U$  ne subit

pratiquement pas de modifications lorsque la température passe de 30°C à 80°C ; en effet on constate que l'accord ou le désaccord entre un point expérimental et une courbe théorique correspondant à une valeur donnée de U demeure inchangé quand la température varie.

$$\text{Etant donné l'expression de U : } U = \sqrt{D_s r_s} \operatorname{th} \sqrt{\frac{r_s}{D_s}} (x_2 - x_1),$$

on peut déduire que, lorsque la température varie,  $D_s, r_s$  et  $(x_2 - x_1)$ , ou bien varient très peu, ou bien ont des variations qui se compensent.

b) l'accord théorie-expérience est meilleur pour  $T_2$  que pour  $T_1$  :

- concernant  $T_2$ , la valeur de U la plus compatible avec nos points expérimentaux est  $12 \cdot 10^{-4}$  cm/sec, quelque soit S/V ;

- concernant  $T_1$ , la valeur de U la plus compatible avec nos points expérimentaux est de  $12 \cdot 10^{-4}$  cm/sec pour  $S/V < 100 \text{cm}^{-1}$  et, au minimum,  $30 \cdot 10^{-4}$  cm/sec pour  $S/V > 100 \text{cm}^{-1}$  ; les trois points expérimentaux de Seevers, pour lesquels on a  $S/V > 100 \text{cm}^{-1}$  correspondent, eux aussi, à une valeur de U égale à  $30 \cdot 10^{-4}$  cm/sec.

Ce fait doit, sans doute, être relié à l'hypothèse selon laquelle le temps de relaxation observé est, dans tous nos cas expérimentaux, largement supérieur au temps de relaxation dans la phase liée, hypothèse traduite par l'inégalité :  $r_s \gg a_r - r_l$  ; comme nous l'avons vu précédemment, cette inégalité est certainement beaucoup mieux vérifiée pour  $T_2$  que pour  $T_1$  et, en ce qui concerne  $T_1$ , beaucoup mieux vérifiée pour les faibles valeurs de S/V que pour les fortes valeurs.

Cependant, il est très important de rappeler que nos deux points expérimentaux relatifs aux plus grandes valeurs de S/V ont été obtenus par une méthode de mesure fonctionnant avec un champ continu de 2500 Gauss et qu'il en est de même pour les trois points de Seevers. Or, en champ terrestre, comme nous l'avons souligné dans un paragraphe précédent, on peut s'attendre à obtenir des temps de relaxation  $T_1$  nettement plus faibles : ce fait est qualitativement prévu par la théorie de Blombergen, Purcell et Pound<sup>(10)</sup> (voir chapitre.I.), et Brown<sup>(42)</sup> a effectivement observé avec de l'eau adsorbée dans des poudres de quartz un temps  $T_1$  deux à trois fois plus faible en champ terrestre qu'en champ de plusieurs milliers de gauss.

Il est donc probable que, transposés en champ terrestre, nos deux points expérimentaux relatifs aux plus grandes valeurs de S/V et les points expérimentaux de Seevers se trouveraient, alors, bien à l'intérieur du faisceau des trois courbes théoriques et qu'une valeur quasi unique de U,

égale à  $12 \cdot 10^{-4}$  cm/sec, pourrait, dans ces conditions, convenir à tous les rapports S/V.

### 3. Conclusion

On a, au cours de ce chapitre, étudié la relaxation nucléaire du liquide interstitiel dans un milieu poreux en ne faisant intervenir que les deux effets relaxateurs principaux, toujours présents : la diffusion et les interactions dipolaires entre les spins nucléaires du liquide.

Une représentation convenable des phénomènes a été établie à l'aide de l'équation de Bloch complétée par un terme traduisant l'effet de la diffusion.

Il est apparu que, pour obtenir le meilleur accord possible entre la théorie et l'expérience il fallait supposer le pouvoir de relaxation des parois non pas très grand mais moyen.

Pour préciser ce pouvoir nous avons défini un paramètre U donné par l'expression :

$$U = \sqrt{D_s r_s} \operatorname{th} \sqrt{\frac{r_s}{D_s}} (x_2 - x_1)$$

dans laquelle interviennent des grandeurs physiques propres à la phase liée du liquide telles que son épaisseur ( $x_2 - x_1$ ), le coefficient de diffusion  $D_s$  de ses molécules et le taux de relaxation  $r_s$  d'interactions dipolaires entre les spins nucléaires de celles-ci.

Il a été montré qu'une même valeur du paramètre U, de l'ordre de  $12 \cdot 10^{-4}$  cm/sec, pouvait être prise pour  $T_1$  et pour  $T_2$  dans le cas des mesures pratiquées par précession libre en champ terrestre mais que cela n'était plus possible dans le cas des mesures pratiquées en champ magnétique de plusieurs milliers de Gauss car, dans ce cas, l'hypothèse selon laquelle le taux de relaxation  $r_s$  de la phase liée du liquide est très supérieur au taux de relaxation observé n'est plus toujours vérifiée.

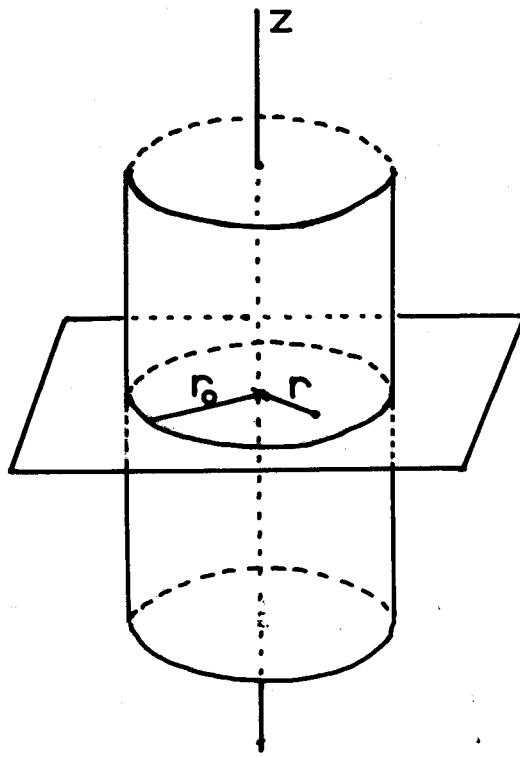


figure 28

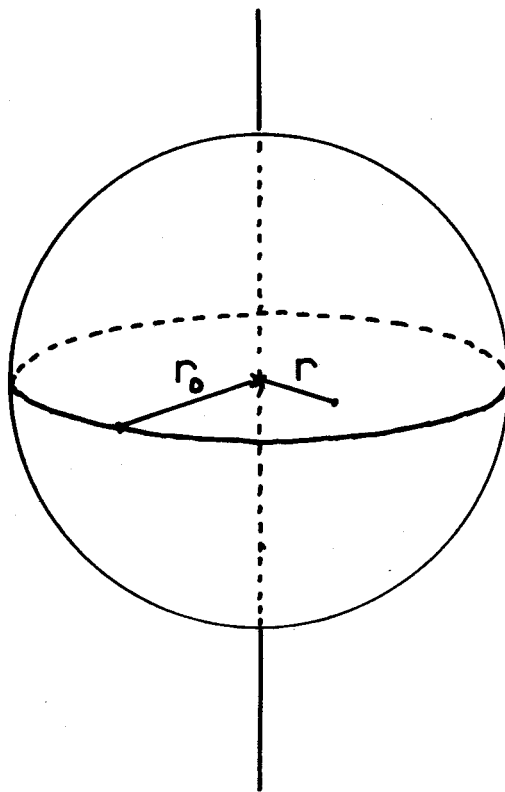


figure 29



• points expérimentaux

courbes théoriques {  
—  $r_0 = R/2$   
- - -  $r_0 = R$

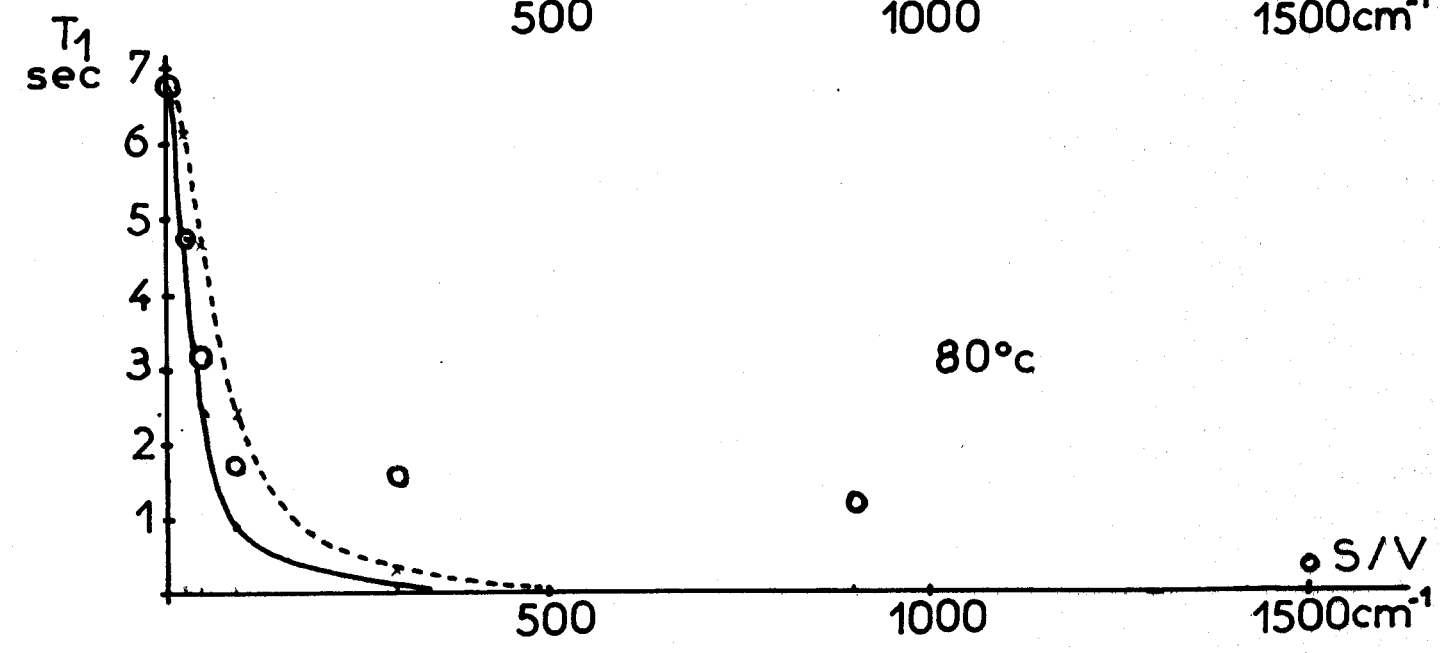
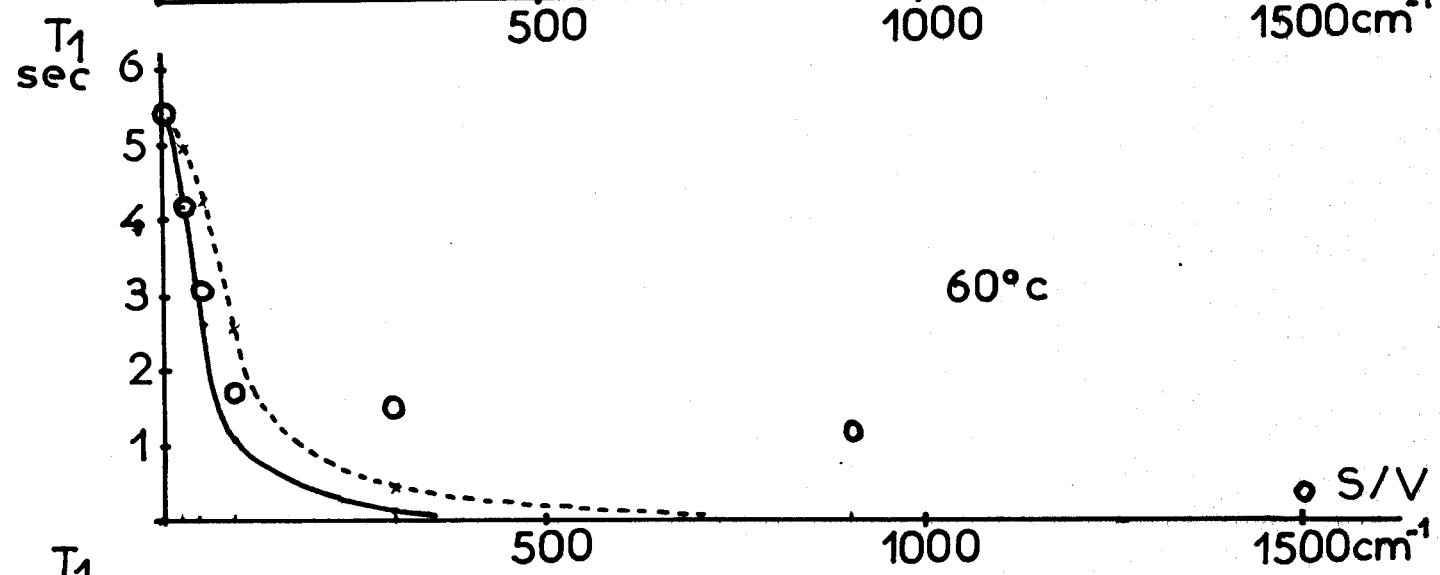
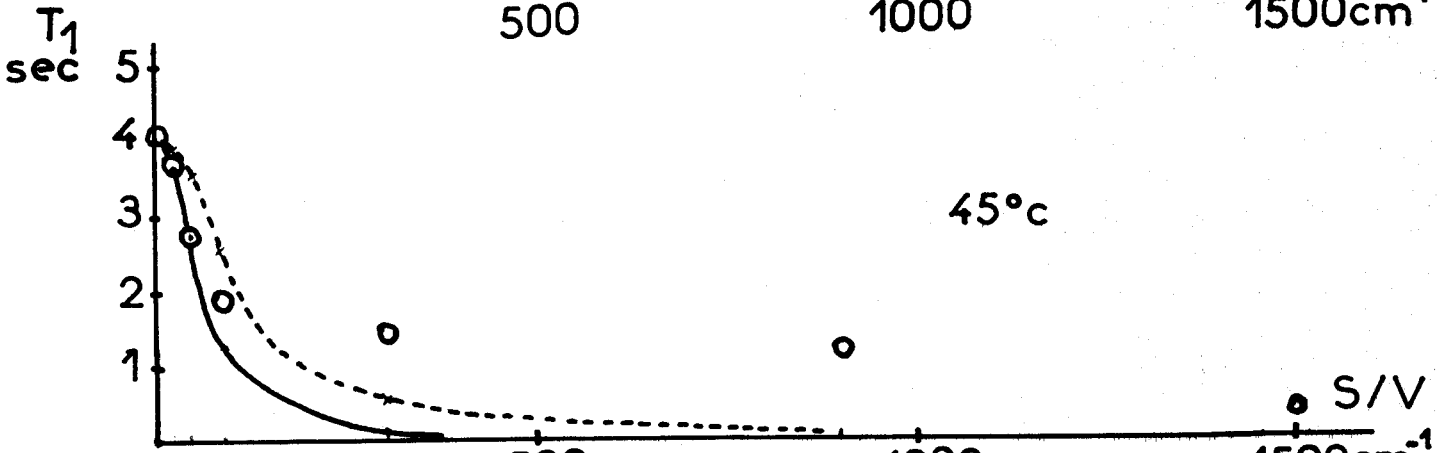
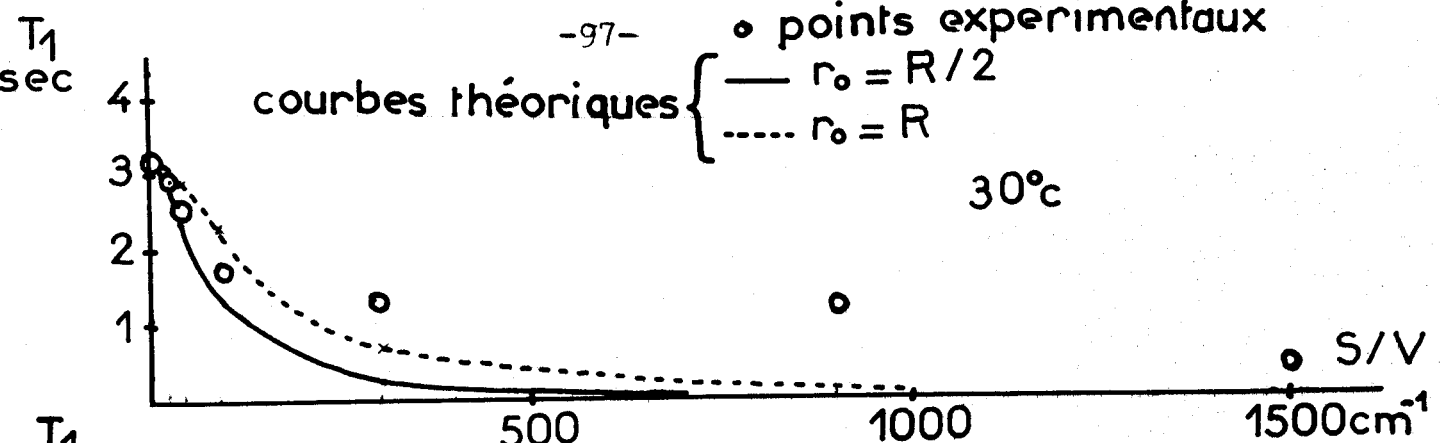


figure 30





o points expérimentaux

courbes théoriques { —  $r_0 = R/2$   
- - -  $r_0 = R$

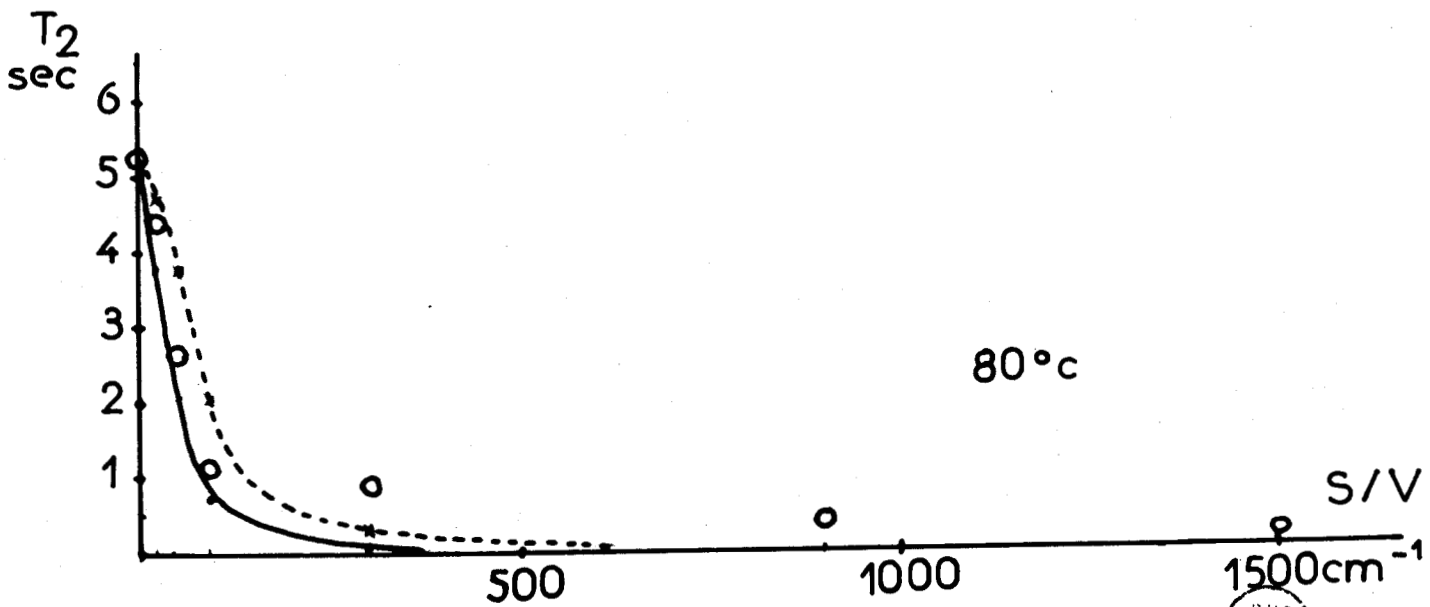
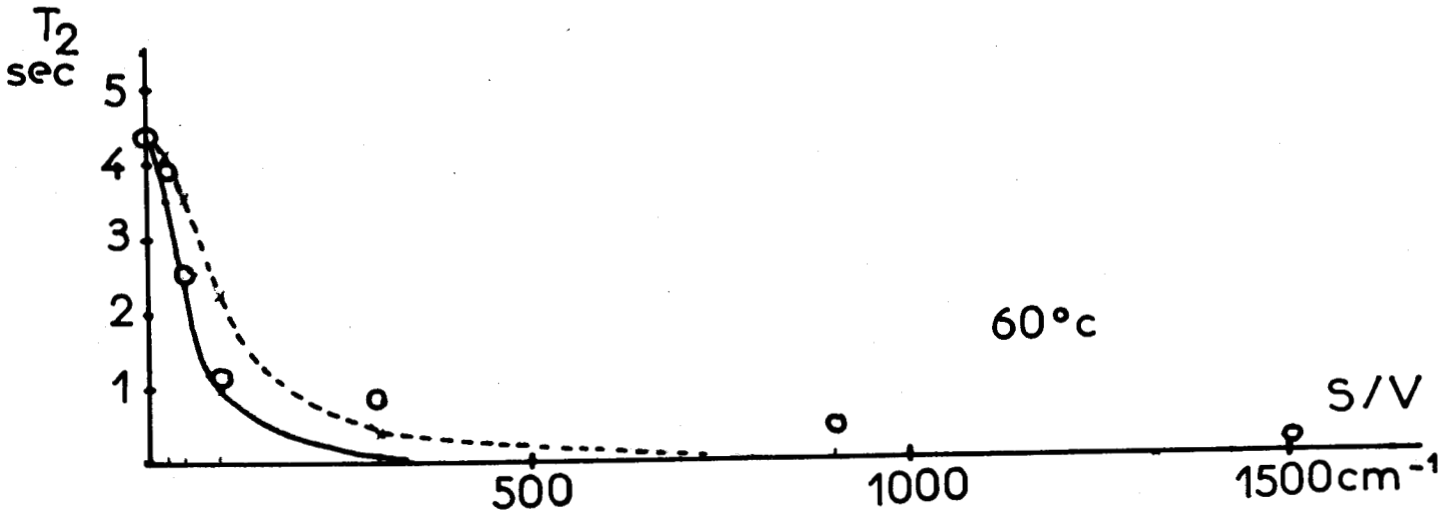
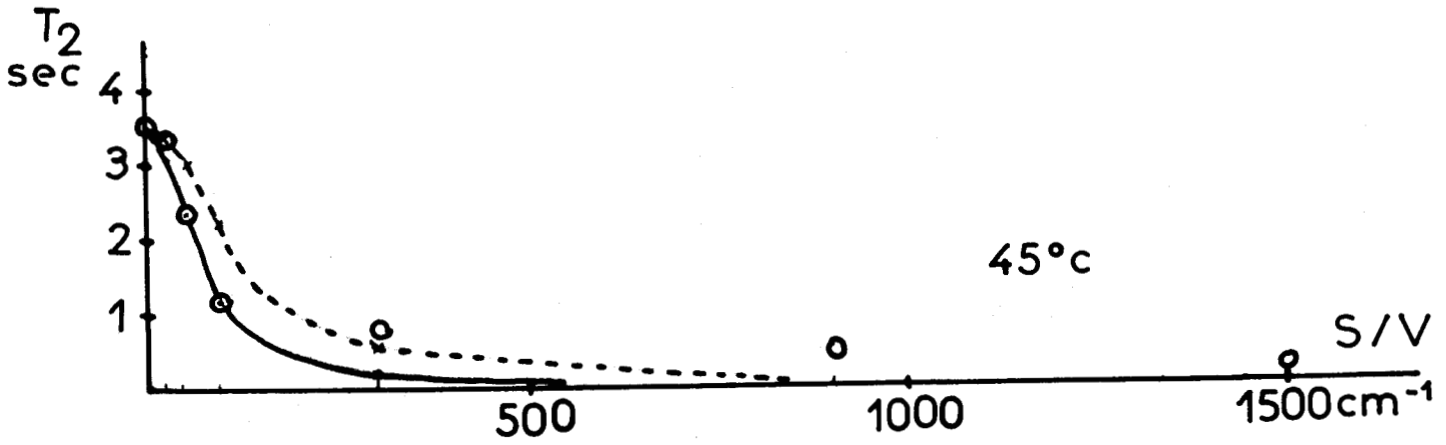
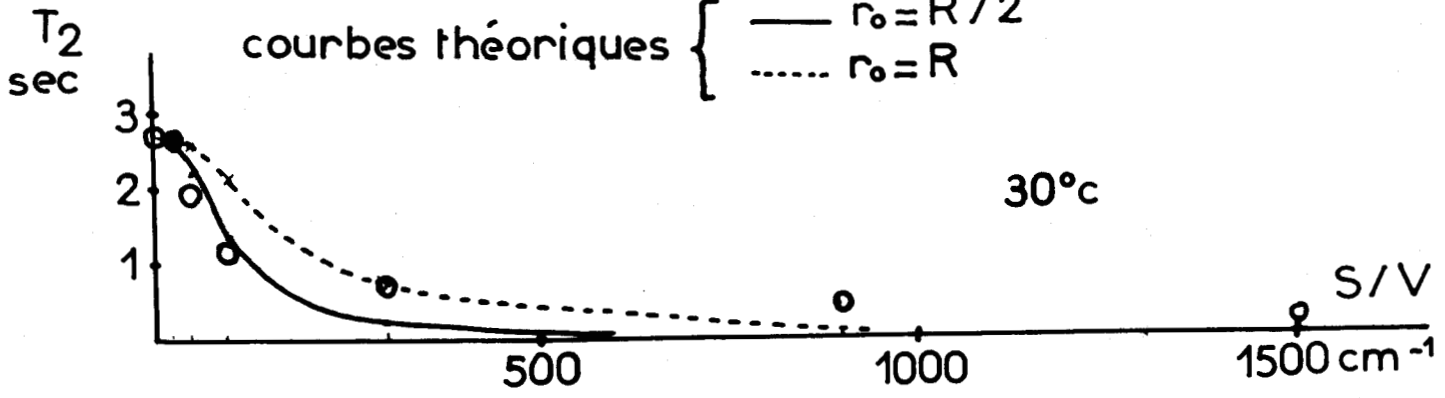


figure 31



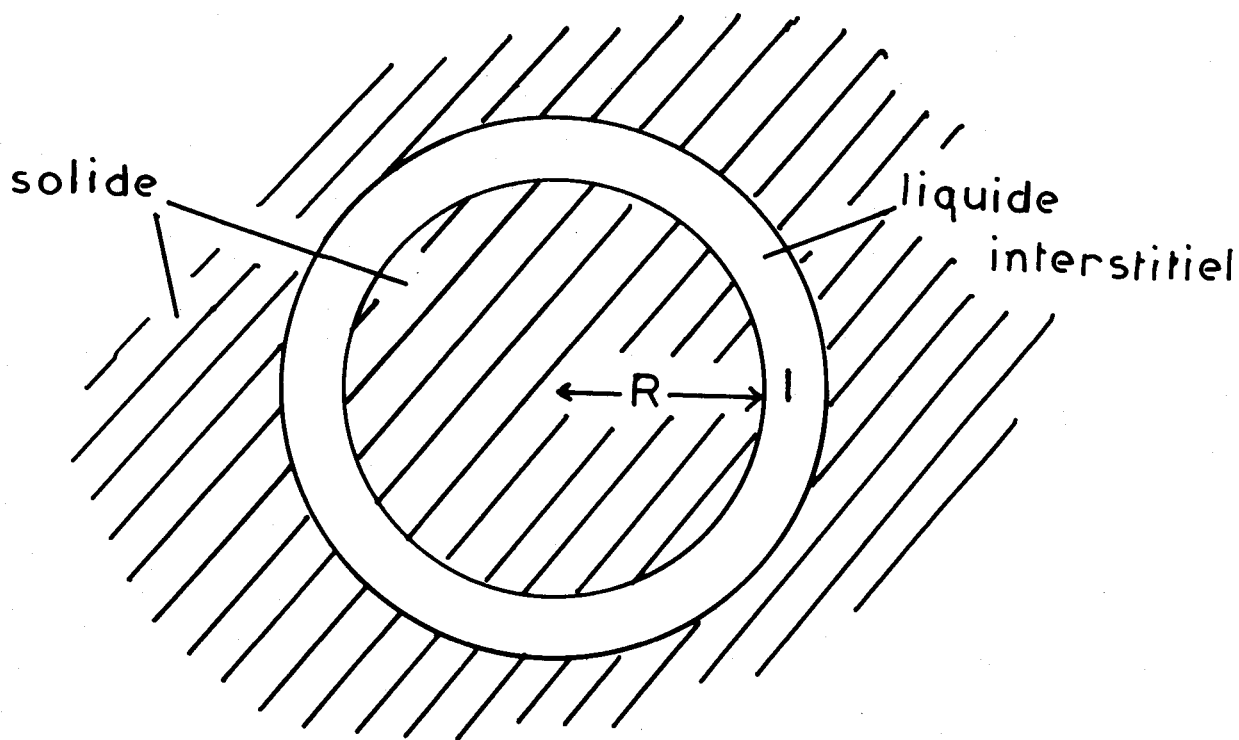


figure 32

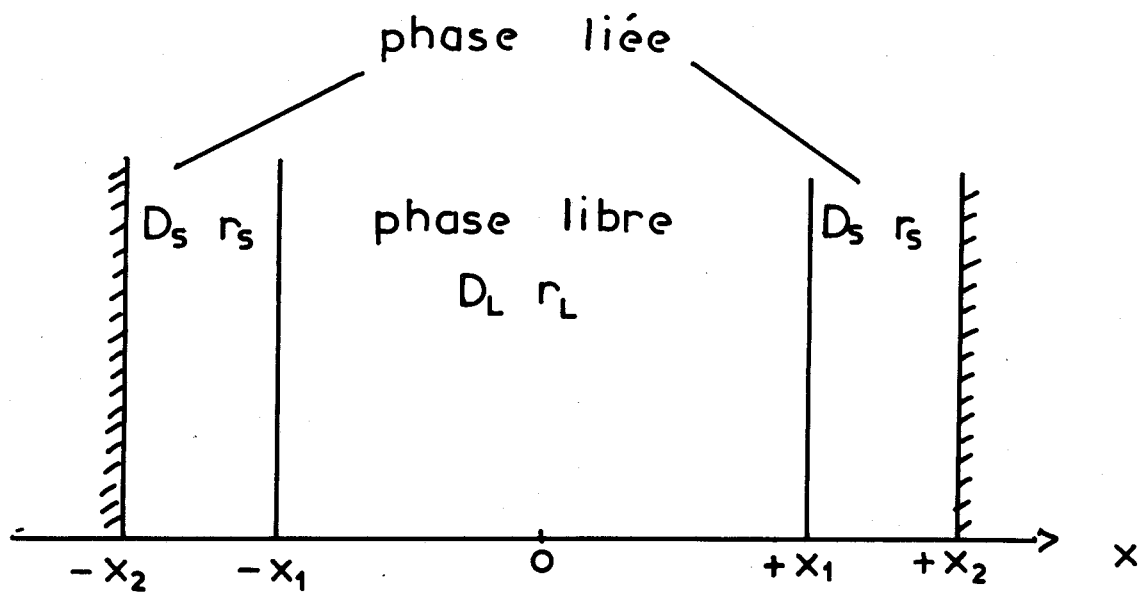


figure 33



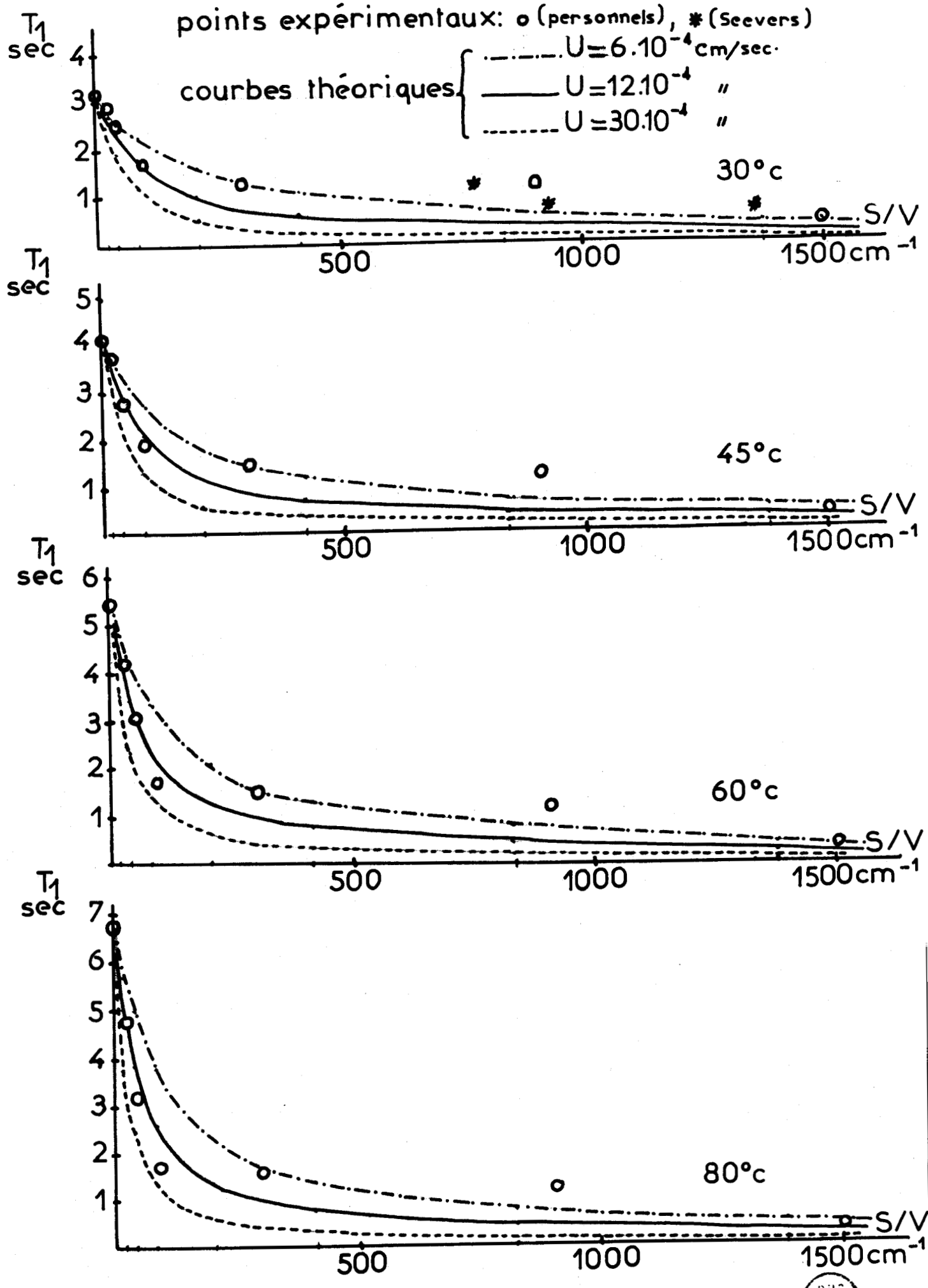
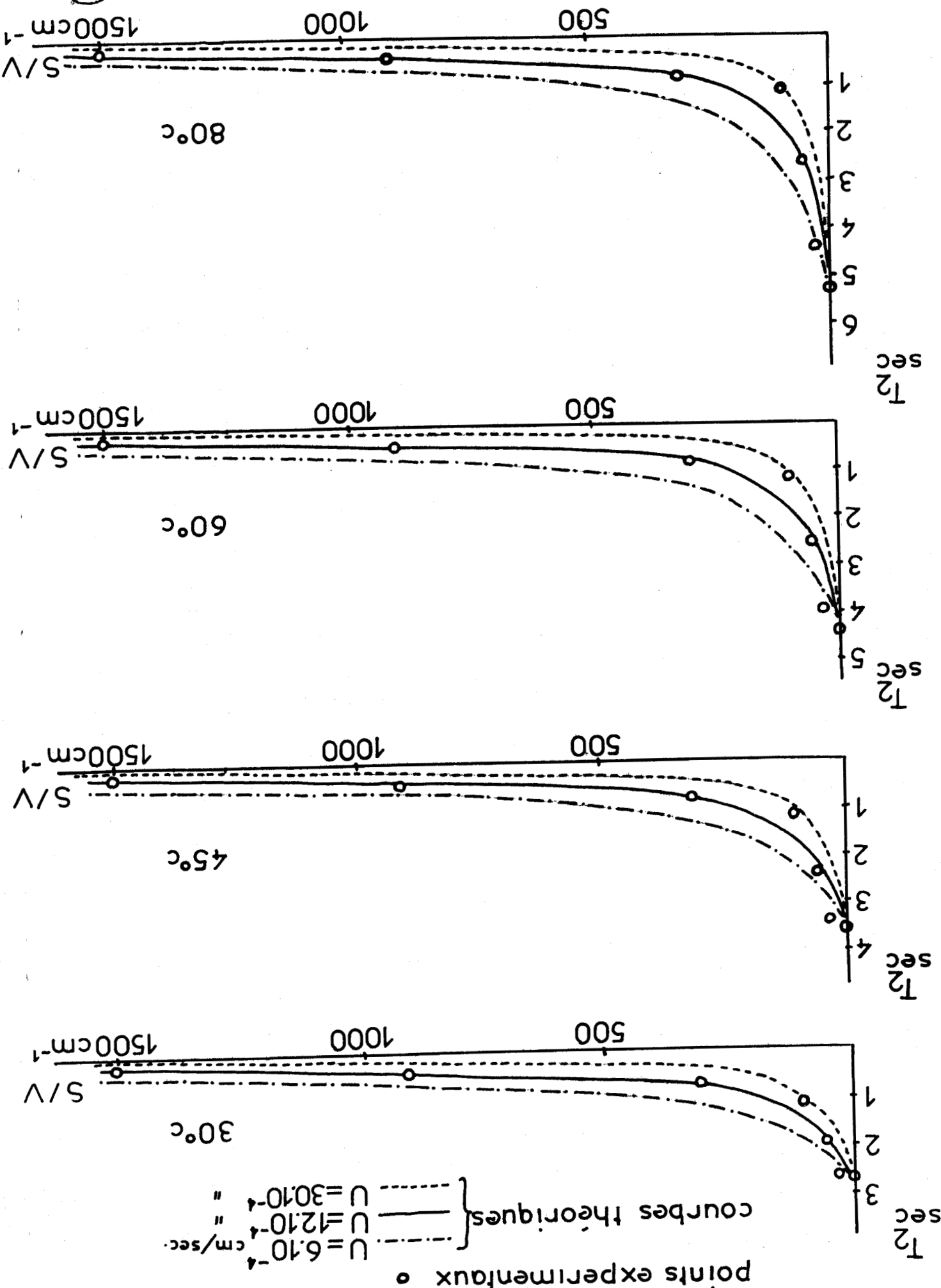


figure 34



figure 35



points experimentaux ○

courbes théoriques {  
 ---  $U = 30 \cdot 10^{-4}$  "  
 —  $U = 12 \cdot 10^{-4}$  "  
 - · -  $U = 6 \cdot 10^{-4}$   $\text{cm/sec}$

## CHAPITRE VII

### APPLICATIONS AUX DIAGRAPHIES R.M.N.

On se propose, dans ce chapitre, d'utiliser les résultats exposés dans les chapitres précédents pour faire une étude critique de certaines tentatives d'application de la technique R.M.N. de diagraphe à l'étude des formations pétrolifères.

#### 1 - Rappel de la technique diagraphique de R.M.N.

##### 1 - 1 - La sonde

Les sondes R.M.N. réalisées jusqu'à ce jour utilisent la technique de précession libre des moments magnétiques des noyaux d'hydrogène dans le champ terrestre ; cette technique est, en effet, la plus simple à mettre en oeuvre et celle qui donne la plus grande amplitude de signal.

Chaque sonde renferme, comme l'indique la figure 36, des dispositifs analogues à ceux que nous avons nous-mêmes utilisés et qui sont décrits au chapitre II, c'est à dire : une bobine de polarisation et réception, un centre de commutation, un préamplificateur et une batterie d'alimentation ; la sonde est reliée par câble à la surface où se trouvent une centrale de commande des opérations et la réception proprement dite.

##### 1 - 2 - Le champ de mesure

La description généralement admise (44) est la suivante : le forage s'effectuant à l'aide de boue dont la pression hydrostatique est supérieure à la pression des formations, il y a filtration de la phase liquide de la boue (filtrat) dans la formation ; les particules solides de la boue se déposent sur la paroi du forage où elles constituent une couche généralement très peu perméable ; la filtration diminue avec le temps car l'épaisseur du dépôt croît. Le filtrat repousse les fluides en place. Ce phénomène s'appelle "l'invasion".

Deux cas sont principalement rencontrés :

- a) cas d'un aquifère : il existe, dans la formation, de l'eau avant envahissement ; on a alors la répartition représentée par la figure 37a.
- b) cas d'un sable pétrolifère : il existe, avant envahissement, de l'eau et de l'huile dans la formation ; la répartition est, dans ce cas, représentée par la figure 37b.

Dans ces deux cas, le champ de mesure de la sonde est constitué par le forage lui-même et la zone envahie (en raison de la petitesse du rayon d'investigation de la sonde). Etant donné que seule est intéressante la zone envahie, on annihile, du point de vue résonance magnétique nucléaire, la boue qui se trouve dans le forage en lui ajoutant un peu de magnétite (qui a pour effet de raccourcir le temps de relaxation transversal  $T_2$  au point de rendre inobservable le signal d'aimantation nucléaire).

### 1 - 3 - La mesure

Le processus de la mesure présente quelques variantes par rapport à la description faite au chapitre II. A titre d'exemple, voici celui suivi par la sonde SCHLUMBERGER (45) :

- dans une première phase, la bobine, polarise les fluides hydrogénés de la zone envahie grâce au passage d'un fort courant continu (5 Ampères) pendant une durée  $\theta_p$  de 2,4 ou 10 secondes ;
- dans une deuxième phase, le courant est coupé et, après un temps mort de 15 millisecondes, on reçoit le signal de précession libre représenté schématiquement par la figure 38.

Une première mesure consiste à obtenir l'intégrale  $A_S$  du signal pendant la durée  $\theta_S$  qui suit le temps mort puis l'intégrale  $A_L$  pendant la durée  $\theta_L$  qui suit  $\theta_S$  (voir figure 38)

- dans une troisième phase, on recommence la polarisation mais pendant la durée beaucoup plus courte  $\theta_p^x$  de 0.6 s ;
- dans une quatrième phase, recevant le nouveau signal ainsi produit, on réalise son intégrale  $A_S^x$  pendant la même durée  $\theta_S$  que précédemment.

### 1 - 4 - Les informations fournies

Il y en a trois :

- le pourcentage de fluide libre de se mouvoir, ou F.F.I., que l'on obtient à l'aide d'abaques à partir de  $A_S$  ;

- le temps de relaxation nucléaire transversal  $T_2$ , de ce fluide libre, donné par des abaques calculés à partir de la relation :

$$\frac{A_S}{A_L} = \frac{1 - e^{-\theta_S/T_2}}{e^{-\theta_L/T_2} - 1}$$

- le temps de relaxation nucléaire longitudinal  $T_1$ , de ce fluide libre, donné, encore, par des abaques calculés, cette fois, d'après la relation :

$$\frac{A_S}{A_S^*} = \frac{1 - e^{-\theta_P/T_1}}{1 - e^{-\theta_P^*/T_1}}$$

Cette méthode de dépouillement des mesures s'opère sur ordinateur ; elle n'est évidemment applicable que lorsque le signal nucléaire reçu est une exponentielle unique. Il en est souvent ainsi lorsqu'il n'y a que le filtrat dans la zone envahie ; c'est faux lorsque filtrat et huile sont présents simultanément car, dans ce cas, le signal renferme, au moins, deux exponentielles dont la plus rapide correspond au filtrat. Une visualisation à l'oscilloscope permet de lever le doute.

Les informations  $A_S$ ,  $A_L$  et  $A_S^*$  sont données sur des enregistrements, ou "logs", bruts, en fonction de la côte, avec, en regard, le potentiel spontané ou P.S. qui indique si la formation est à prédominance argileuse ou sableuse. D'autres "logs", déterminés par le ordinateur, donnent F.F.I.,  $T_1$  et  $T_2$ . Les figures 39 et 40 fournissent un exemple de ces logs dans le cas d'un puit de la Gulf Coast au TEXAS ; on y remarque que  $T_2$  est, en général, dix fois plus petit que  $T_1$  ; or nous avons vu au chapitre VI que lorsque la relaxation est due essentiellement, à la diffusion et aux interactions magnétiques entre spins nucléaires du liquide,  $T_1$  et  $T_2$  doivent être à peu près identiques ; les causes de relaxation telles que contraste de susceptibilité et particules ferromagnétiques qui concernent  $T_2$  mais pas  $T_1$  sont donc très importantes dans les roches de ce puit ; cet état de chose n'est pas particulier à ce puit et est confirmé par les valeurs de susceptibilité magnétiques que l'on mesure généralement dans les formations ; ainsi, on trouve (46) dans les roches de natures les plus diverses, des  $\chi$  variant de  $10^{-5}$  à  $10^{-3}$  u.e.m.c.g.s. par gramme.

Il en résulte que, parmi les trois informations fournies par la sonde, l'on ne peut raisonnablement exploiter que le F.F.I. et  $T_1$ .

## 2 - Application à l'étude des formations

Il y a trois applications principales auxquelles devrait convenir, à priori, la technique de diagraphie R.M.N. :

- la mesure du pourcentage de fluide libre
- la mesure de la perméabilité de la roche réservoir
- la mesure de sa surface spécifique.

Nos travaux ne peuvent apporter aucune contribution à la première de ces applications en raison du caractère volontairement idéal de nos échantillons (porosité totale = F.F.I.). Il n'en est pas de même pour les autres applications sur lesquelles nous allons porter notre intérêt.

### 2 - 1 - Mesure de la perméabilité

#### 2 - 1 - 1 - Théorie

La théorie originale de cette mesure est l'oeuvre de SEEVERS (43) ; son point de départ est une expression de la perméabilité proposée par KOZENY et CARMAN :

$$k = \frac{\phi_{\text{eff}}^3}{\text{Tor}(1 - \phi_{\text{eff}})^2 S_S^2} \quad (\text{VII} - 1)$$

où  $k$  est la perméabilité,  $\phi_{\text{eff}}$  la porosité effective, différente de la porosité totale  $\phi$  ( $\phi_{\text{eff}}$  = volume des pores connectés/volume total du milieu poreux),  $S_S$  la surface spécifique, en  $\text{cm}^2$ , par  $\text{cm}^3$  de solide, et  $\text{Tor.}$  la "tortuosité", facteur sans dimension qui dépend de la texture du milieu et est, généralement, pris égal à 5.

SEEVERS, utilisant un modèle de relaxation établi par KORRINGA, TORREY et lui-même (47), a relié les grandeurs  $\phi_{\text{eff}}$  et  $S_S$  à la relaxation nucléaire du liquide interstitiel par l'équation :

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_B} = \frac{S_S(1 - \phi_{\text{eff}})h}{\phi_{\text{eff}}} \cdot \frac{1}{T_{1S} + \tau} \quad (\text{VII} - 2)$$

où  $T_1$ ,  $T_B$  et  $T_{1S}$  sont les temps de relaxation longitudinaux concernant, respectivement, l'ensemble du liquide interstitiel (c'est celui que l'on observe), le liquide à l'état libre (non influencé par des surfaces), la phase du liquide liée aux surfaces ;  $\tau$  est la durée de vie moyenne des molécules du liquide dans la phase liée et  $h$  est l'épaisseur de cette phase.



Pour rendre cette expression plus exploitable avec les informations fournies par la R.M.N., SEEVERS a proposé de remplacer  $\phi_{eff}$  par le pourcentage de fluide libre F.F.I., ce qui constitue évidemment une approximation étant donné qu'il n'y a pas nécessairement coïncidence entre le volume des pores connectés et le volume des pores fournissant le signal R.M.N..

En remplaçant  $\phi_{eff}$  par F.F.I. et en combinant les équations VII - 1 et VII - 2, on obtient :

$$k = A \cdot F.F.I. \cdot \frac{(T_1 T_B)^2}{(T_B - T_1)^2} \quad \text{avec } A = \left( \frac{h}{T_{1S} + \tau} \right)^2 \cdot \frac{1}{\text{Tor}} \quad (\text{VII-3})$$

### 2 - 1 - 2 - Résultats antérieurs

Seevers (43) et Timur (48), dans des travaux distincts, ont testé l'expression VII - 3. Aucun de ces deux auteurs n'a pratiqué de mesures à partir de sondes fonctionnant en champ terrestre ; l'un et l'autre ont travaillé, en laboratoire, avec des spectromètres R.M.N. à échos de spins fonctionnant avec des champs magnétiques continus de plusieurs milliers de gauss sur des carottes prélevées à différentes profondeurs dans plusieurs forages. Pour chaque forage, ils ont obtenu des résultats très dispersés mais vérifiant statistiquement la relation VII - 3 donc traduisant l'existence d'une valeur moyenne du paramètre A. On donne, à titre d'exemple, sur la figure 41, un graphique de TIMUR (48) concernant un forage de Californie. Parmi tous les forages étudiés, SEEVERS et TIMUR ont trouvé une variation de 1 à 50 de l'ordre de grandeur du paramètre A et ont mis en évidence la dépendance de ce paramètre par rapport à la nature de la roche.

### 2 - 1 - 3 - Discussion

#### a) au sujet de la base théorique :

L'expression VII - 2, servant de base théorique à SEEVERS, peut se mettre sous la forme :

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_B} = \frac{S_S (1 - F.F.I.) V_T \cdot h}{F.F.I. V_T} \cdot \frac{1}{T_{1S} + \tau}$$

$V_T$  étant le volume total du milieu poreux.

On a :  $S_S (1 - F.F.I.) \cdot V_T = S' \geq S$

et  $F.F.I. \cdot V_T = V' = V$

S étant la surface totale des pores connectés et V le volume total de ces pores.

D'où, finalement :

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_B} = \frac{S'h}{V} \cdot \frac{1}{T_{1S} + \tau} \quad (\text{VII-4})$$

Notre expression théorique est, à priori, très différente :

$$\sqrt{D_2} \sqrt{a_r - r_2} \operatorname{tg} \sqrt{\frac{a_r - r_2}{D_1}} x_1 = \sqrt{D_s r_s} \operatorname{th} \sqrt{\frac{r_s}{D_s}} (x_2 - x_1)$$

Cependant, pour  $x_1$  très petit, elle devient :

$$a_r - r_2 = \frac{1}{x_1} \sqrt{D_s r_s} \operatorname{th} \sqrt{\frac{r_s}{D_s}} (x_2 - x_1)$$

$$a_r - r_2 = \alpha \frac{S}{V} \sqrt{D_s r_s} \operatorname{th} \sqrt{\frac{r_s}{D_s}} (x_2 - x_1)$$

$\alpha$  étant une constante dépendant de la forme des pores ( $\alpha = 2,4$  pour les milieux constitués par des grains sphériques identiques empilés suivant leur arrangement naturel), S et V ayant les mêmes définitions que ci-dessus (puisque, dans notre étude tous les pores sont connectés).

En tenant compte des identités :  $a_r = \frac{1}{T_1}$ ,  $r_2 = \frac{1}{T_B}$ ,  $r_s = \frac{1}{T_{1S}}$ ,

$x_2 - x_1 = h$ , cette équation s'écrit :

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_B} = \alpha \frac{S}{V} \sqrt{\frac{D_s}{T_{1S}}} \operatorname{th} \sqrt{\frac{1}{D_s T_{1S}}} h = \alpha \frac{S}{V} U \quad (\text{VII-5})$$

et, à condition d'admettre l'inégalité :  $h \ll D_s T_{1S}$  (VII-6)

on obtient :

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_B} = \alpha \frac{Sh}{V} \cdot \frac{1}{T_{1S}} \quad (\text{VII - 7})$$

L'inégalité VII - 6 étant équivalente à l'inégalité  $T_{1S} \gg \tau$ , l'expression VII - 7 est alors très voisine de l'expression VII - 4 propre à la théorie de SEEVERS.

Il ne subsiste qu'une légère différence au sujet des surfaces et volumes concernés, différence essentiellement imputable à l'introduction par SEEVERS du paramètre approximatif (pour traduire les connexions entre pores) qu'est le F.F.I..

Il y a donc quasi accord entre la base théorique de SEEVERS et la notre dans la mesure où le rapport S/V est suffisamment élevé ; d'après notre étude théorique, cela nécessite que l'on ait  $S/V > 100 \text{ cm}^{-1}$  c'est à dire un diamètre  $\phi$  des grains inférieur à 1 mm, ce qui est généralement le cas dans les formations pétrolifères. D'importantes réserves doivent être cependant formulées quant à l'utilisation du F.F.I. et les erreurs que peut introduire ce paramètre dans le calcul de k.

b) au sujet des conditions expérimentales :

Nous venons de montrer que la base théorique de SEEVERS se confond avec la notre dans le domaine des applications. La validité de notre théorie nécessite que l'on ait, entre le temps de relaxation observé  $T_1$  et le temps de relaxation  $T_{1S}$  de la phase liée, l'inégalité :  $T_{1S} \ll T_1$ . Cette condition concerne donc également, la théorie de SEEVERS.

Deux cas sont à considérer suivant que le taux des impuretés paramagnétiques présentés dans les roches est faible ou fort :

1er cas : taux d'impuretés faible

Il est alors quasiment certain que l'inégalité entre  $T_{1S}$  et  $T_1$  est mal vérifiée et surtout lorsqu'on utilise un spectromètre fonctionnant avec un champ continu de plusieurs milliers de gauss, comme ce fut le cas pour les travaux de SEEVERS et TIMUR.

Nous en avons pour preuves :

- d'une part, les valeurs de  $T_1$  que nous avons obtenues, en P.A.R., avec un champ de 2500 gauss, pour les billes de verre de très faibles diamètres ; ces valeurs ne sont, en effet, que légèrement supérieures aux ordres de grandeur maximum de  $T_{1S}$  mentionnés habituellement dans la littérature ;
- d'autre part, le désaccord évident entre ces valeurs expérimentales et la courbe théorique que nous avons construite en supposant réalisée l'inégalité entre  $T_{1S}$  et  $T_1$ .

2e Cas : taux d'impuretés fort

L'inégalité peut alors être vérifiée mais  $T_{1S}$  ne dépend plus particulièrement des qualités adsorbantes de la roche mais surtout des impuretés.

Les deux cas comportent donc d'importantes sources d'erreurs.

c) conclusion

On pourrait envisager, pour améliorer la mesure de la perméabilité de reprendre les travaux de SEEVERS et TIMUR mais, cette fois, avec un spectromètre en champ terrestre, analogue aux sondes de diagraphie, de façon à mieux assurer l'inégalité entre  $T_{1S}$  et  $T_1$ .

Mais l'amélioration ainsi apportée ne suffirait probablement pas à contrebalancer les autres causes d'erreurs que sont la nature de la roche et l'utilisation du F.F.I..

## 2 - 2 - Mesure de la surface spécifique

La mesure de la surface spécifique, par la R.M.N., n'a fait l'objet, jusqu'à présent, que de très rares tentatives (49).

Nous avons brièvement exposé, dans une publication antérieure (36), ce que nous pensions de ce problème ; nous nous proposons ici d'étudier ce qu'on peut attendre de cette mesure, en comparaison de celle de la perméabilité. Nous envisageons, ici, exclusivement l'utilisation des sondes de diagraphie existantes analogues à celle décrite au début de ce chapitre.

### 2 - 2 - 1 - Base théorique

Comme pour la perméabilité, on utilise l'expression

VII - 5 :

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_B} = \alpha \frac{S}{V} U$$

S est la surface des pores produisant le signal R.M.N. et V est le volume de ces pores.

Par ailleurs, on a :  $V = V_T \times \text{F.F.I.}$ ,  $V_T$  étant le volume total du milieu poreux.

On obtient :

$$S_{\text{F.F.I.}} = \frac{S}{V_T} = \text{F.F.I.} \cdot \frac{1}{\alpha U} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_B} \right) \quad (\text{VII-8})$$

où  $S_{\text{F.F.I.}}$  est la surface spécifique, par unité de volume du milieu poreux, relative aux pores produisant le signal.

### 2 - 2 - 2 - Discussion des applications

Deux cas d'application peuvent se présenter :

#### 2 - 2 - 2 - 1 - Sables non consolidés :

C'est le cas idéal : la perméabilité étant élevée, la zone investiguée par la sonde ne renferme pratiquement que le filtrat ce qui fait que le signal R.M.N. ne comporte pratiquement qu'une seule exponentielle (dans la mesure où la taille des grains est relativement homogène).

D'autre part, le F.F.I. est égal à la porosité totale  $\phi_T$ ; les grains étant grossièrement sphériques et, pour une tranche donnée de formation, ayant à peu près le même calibre, le facteur de forme  $\alpha$  peut donc être pris égal à 2,4, valeur correspondant au cas de la structure granulaire idéale ; l'élément minéral dominant étant le quartz, dans la majorité des cas, la valeur de U

trouvée pour les billes de verre, soit  $12.10^{-4}$  cm/s, doit convenir.

$$\text{On obtient : } S_{F.F.I.} = \phi_T \cdot 3.5.10^4 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_B} \right) \text{ m}^2/\text{m}^3 \quad (\text{VII-9})$$

où  $S_{F.F.I.}$  est alors, la surface spécifique totale du milieu poreux.

Quelques erreurs peuvent être commises au sujet des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_B$  :

-  $T_B$  concerne le filtrat non influencé par les surfaces ; on prendra, en première approximation, la valeur donnée pour l'eau, à la température relevée dans le forage, par exemple  $T_B \approx 5$  s à  $80^\circ\text{C}$ .

-  $T_1$  peut être faussé par la mauvaise réalisation de l'inégalité  $T_1 \gg T_{1S}$  ou par la présence de trop d'impuretés paramagnétiques ; l'incidence de cette imprécision est toutefois moins marquée sur le résultat de  $S_{F.F.I.}$  qu'elle ne l'était sur la mesure de la perméabilité, car, ayant généralement  $T_B \gg T_1$ ,  $k$  et  $S_{F.F.I.}$  sont, sensiblement, proportionnels, respectivement, à  $T_1^2$  et  $1/T_1$ .

#### 2 - 2 - 2 - 2 - Sables consolidés

La situation est plus complexe. Les grains sont partiellement cimentés par des minéraux le plus souvent, soit siliceux (calcédonite), soit carbonatés (calcite, dolomie), soit argileux, ce qui a pour effet de diminuer la perméabilité et, par conséquent, l'invasion du filtrat ; il peut y avoir de l'huile non chassée par le filtrat dans le rayon d'investigation de la sonde et deux situations peuvent se présenter :

##### a) le filtrat est prédominant devant l'huile :

L'incertitude concernant  $T_1$  et  $T_B$  est aggravée par rapport au cas des sables non consolidés.

La présence de minéraux de natures autres que le quartz fait que le paramètre  $U$  n'a plus, forcément, la valeur  $12.10^{-4}$  cm/s ; l'erreur entraînée par les variations de ce paramètre est cependant moindre que dans le cas de la perméabilité car  $U$  peut être assimilé à  $\sqrt{T_{or}}\sqrt{A}$ ,  $T_{or}$  étant la tortuosité et  $A$  le paramètre de SEEVERS traduisant les qualités adsorbantes de la roche, donc  $S_{F.F.I.}$  varie comme  $\sqrt{A}$ , c'est à dire, beaucoup moins vite que la perméabilité  $k$  qui est proportionnelle à  $A$ .

D'autre part, le facteur de forme  $\alpha$  ne peut plus être pris égal à 2,4.

Enfin, et c'est sans doute l'inconvénient majeur,  $S_{F.F.I.}$  ne représente que la surface spécifique relative aux pores de plus grandes tailles.

b) le filtrat n'est pas prédominant devant l'huile

Aucune exploitation n'est alors possible car on ne connaît pas les dispositions relatives de l'eau et de l'huile dans les pores.

2 - 2 - 3 - Exemple d'interprétation d'un "log"

On donne sur le tableau 5 les résultats que l'on peut envisager, dans le cas des logs des figures 39 et 40, à partir du F.F.I., de la porosité totale  $\phi_D$  (calculée d'après la densité  $\rho_b$  de la roche) et de  $T_1$ .

Profondeur (pieds)	F.F.I. %	$\rho_b$	$\phi_D$ %	$T_1$ sec	$S_{F.F.I.}$ m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
6027	14	2,20	27	0,25	$1,86 \cdot 10^4$
6031	10	2,15	30	0,90	$0,315 \cdot 10^4$
6060	30	2,18	28	0,50	$1,9 \cdot 10^4$
6062	27	2,18	28	0,70	$1,16 \cdot 10^4$
6064	22	2,15	30	0,40	$1,77 \cdot 10^4$
6066	28	2,10	33	1,00	$0,78 \cdot 10^4$
6068	25	2,17	29	0,50	$1,58 \cdot 10^4$
6070	27	2,15	30	0,50	$1,70 \cdot 10^4$
6110	18	2,15	30	0,25	$2,4 \cdot 10^4$
6114	26	2,15	30	0,50	$1,64 \cdot 10^4$

Tableau 5

La surface spécifique  $S_{F.F.I.}$  correspond à la surface spécifique totale lorsque la porosité  $\phi_D$  est égale à F.F.I. ; c'est le cas des côtes 6060, 6062, 6066, 6068, 6070 où la P.S., d'ailleurs, révèle du sable non consolidé.

$S_{F.F.I.}$  est inférieure à la surface spécifique totale pour les côtes 6027, 6031 et 6110 où la P.S. indique la présence d'argile.

### 3 - Conclusion

Les résultats que nous avons exposés dans les chapitres précédents confirment la possibilité théorique d'utiliser les sondes de R.M.N. pour étudier les roches magasins et en donnent les limites.

Sur le plan pratique, la mesure de la perméabilité n'apparaît guère fiable et peu améliorable. Par contre, la mesure de la surface spécifique semble plus praticable, étant moins sensible que celle de la perméabilité à la nature des roches et aux erreurs portant sur les temps de relaxation. Des améliorations sont envisageables concernant l'influence de la nature des roches pour laquelle une étude systématique devrait permettre d'attacher aux principales variétés minéralogiques des formations des valeurs déterminées du paramètre U.

Il n'en demeure pas moins que la grandeur que l'on peut atteindre est la surface spécifique  $S_{F.F.I.}$  relative aux seuls pores qui produisent le signal R.M.N. ;  $S_{F.F.I.}$  se confond avec la surface spécifique totale dans le cas des sables non consolidés mais lui est inférieure dans le cas des sables consolidés ; dans ce deuxième cas,  $S_{F.F.I.}$  ne peut servir qu'à certaines applications où la surface spécifique qui intervient est celle associée au fluide libre, par exemple les méthodes acoustiques utilisant l'atténuation acoustique (50).

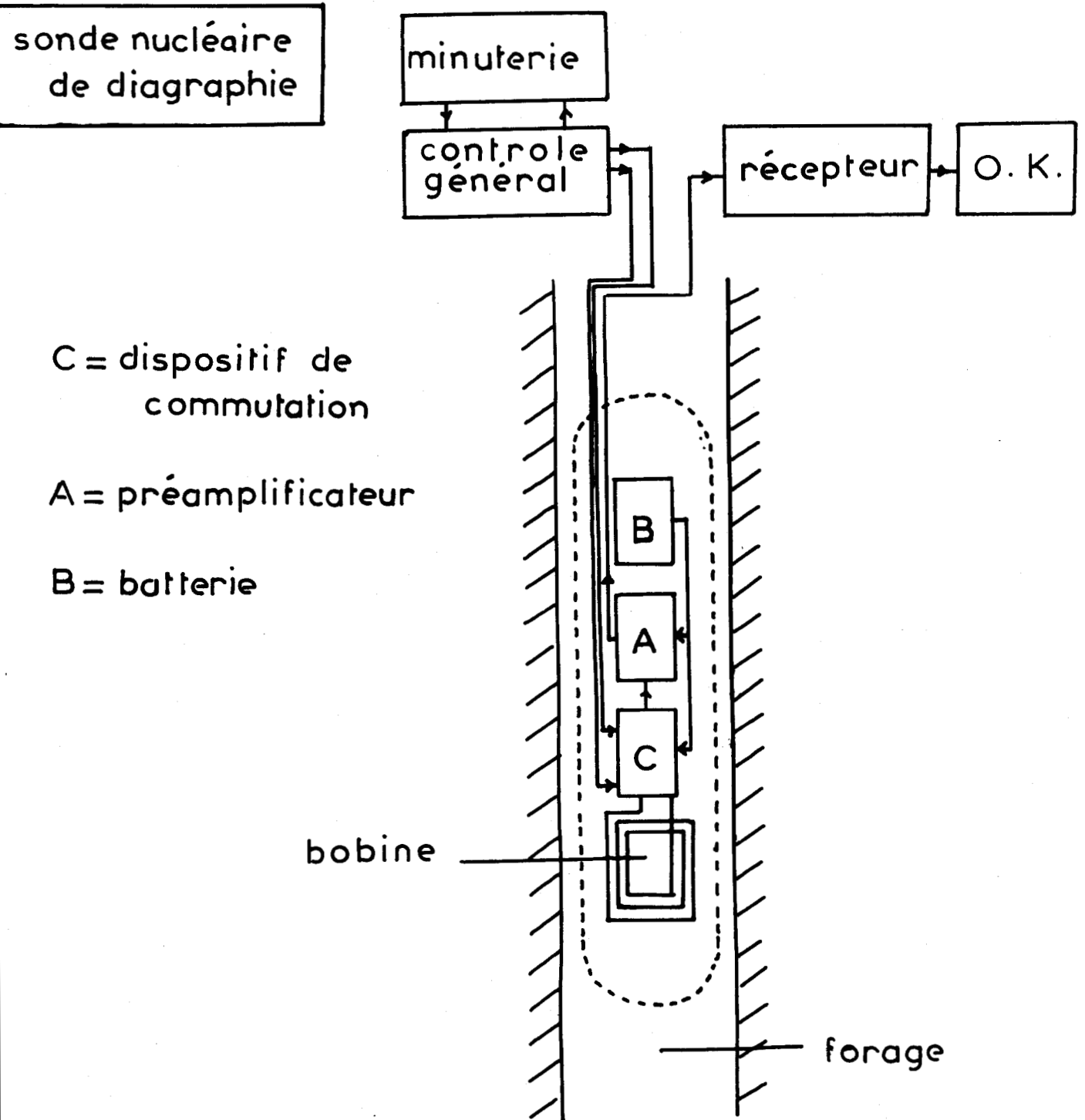


figure 36



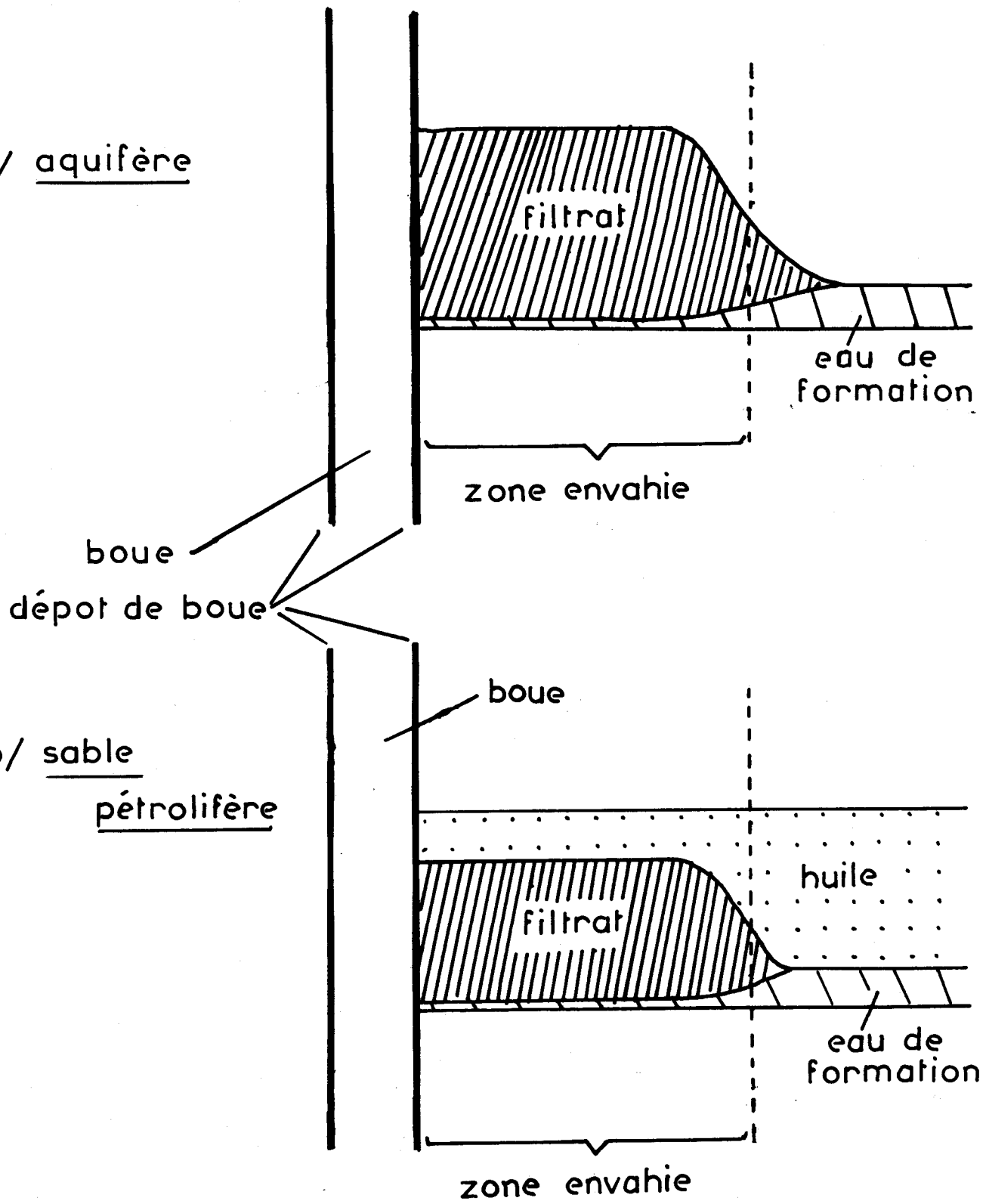


figure 37

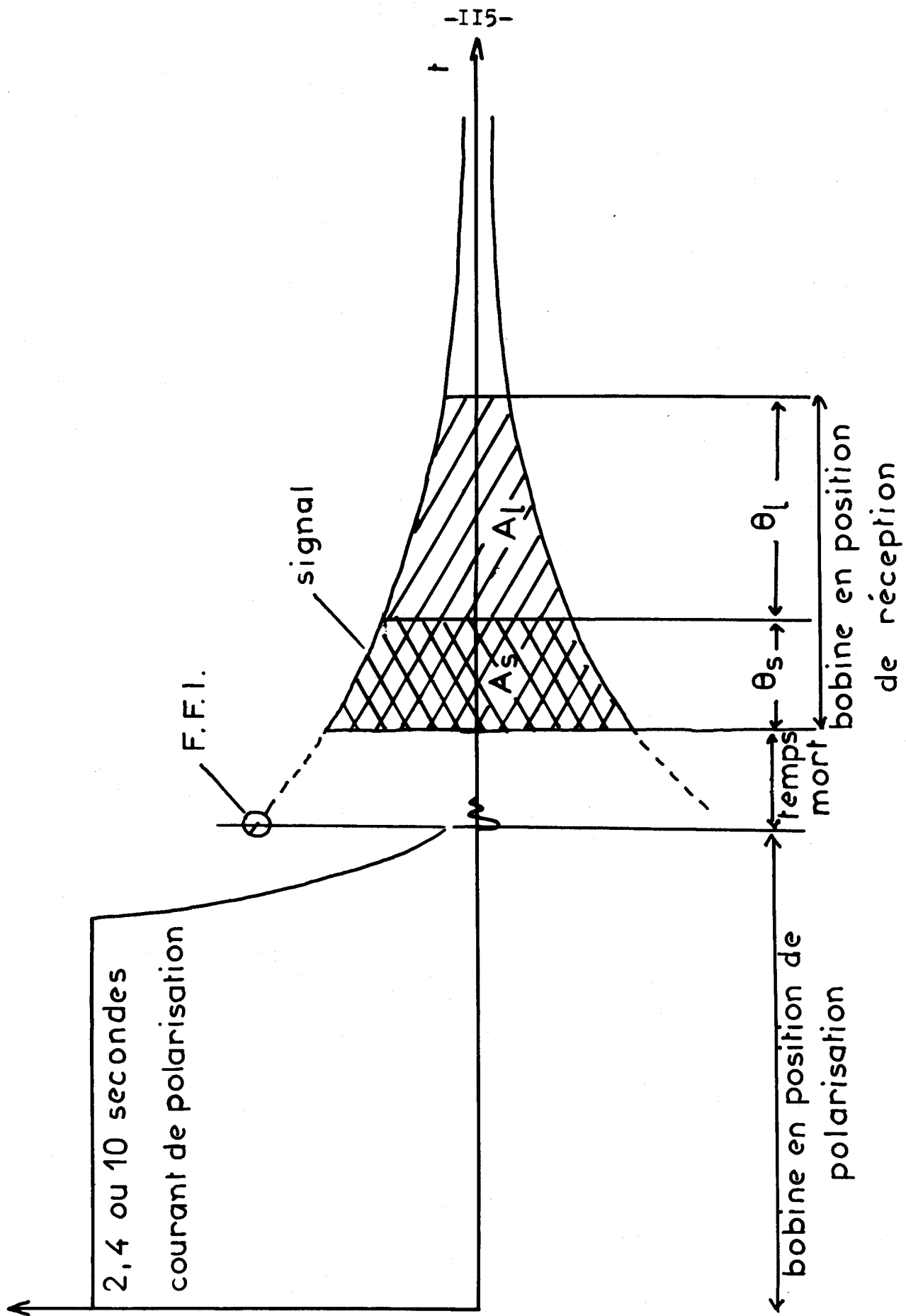


figure 38

**SCHLUMBERGER**

**NUCLEAR MAGNETISM LOG**

SCHLUMBERGER WELL SURVEYING CORPORATION

Houston, Texas

Figure n° 39

SPONTANEOUS POTENTIAL

depths

FREE FLUID INDEX

FREE FLUID INDEX

15



TE: SP = 3' SHALLOW

60

AS  
30

0

60

AL  
30

0

30

AS\*

30

6000

6060

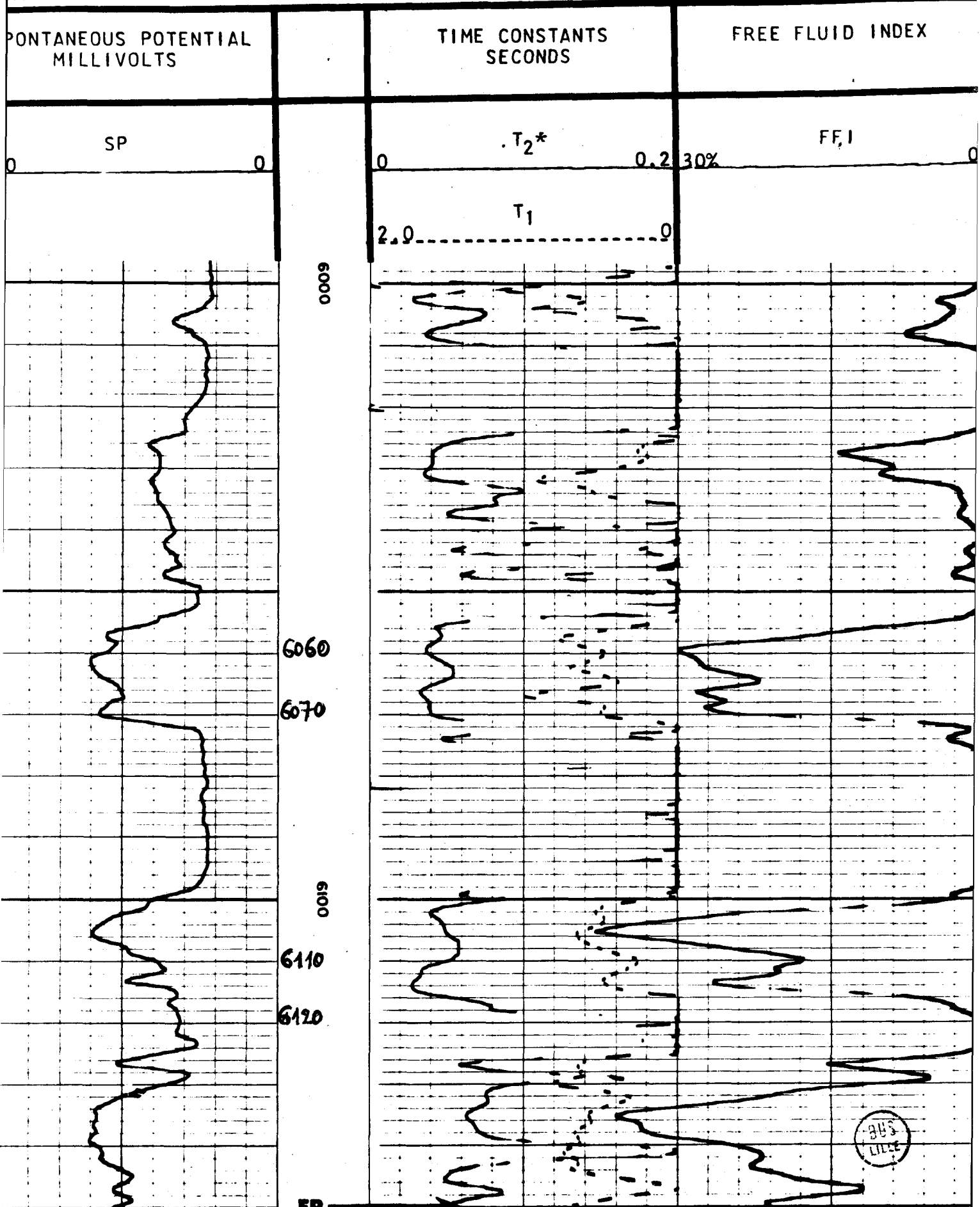
6070

6080

6110

6120





perméabilité  
réelle

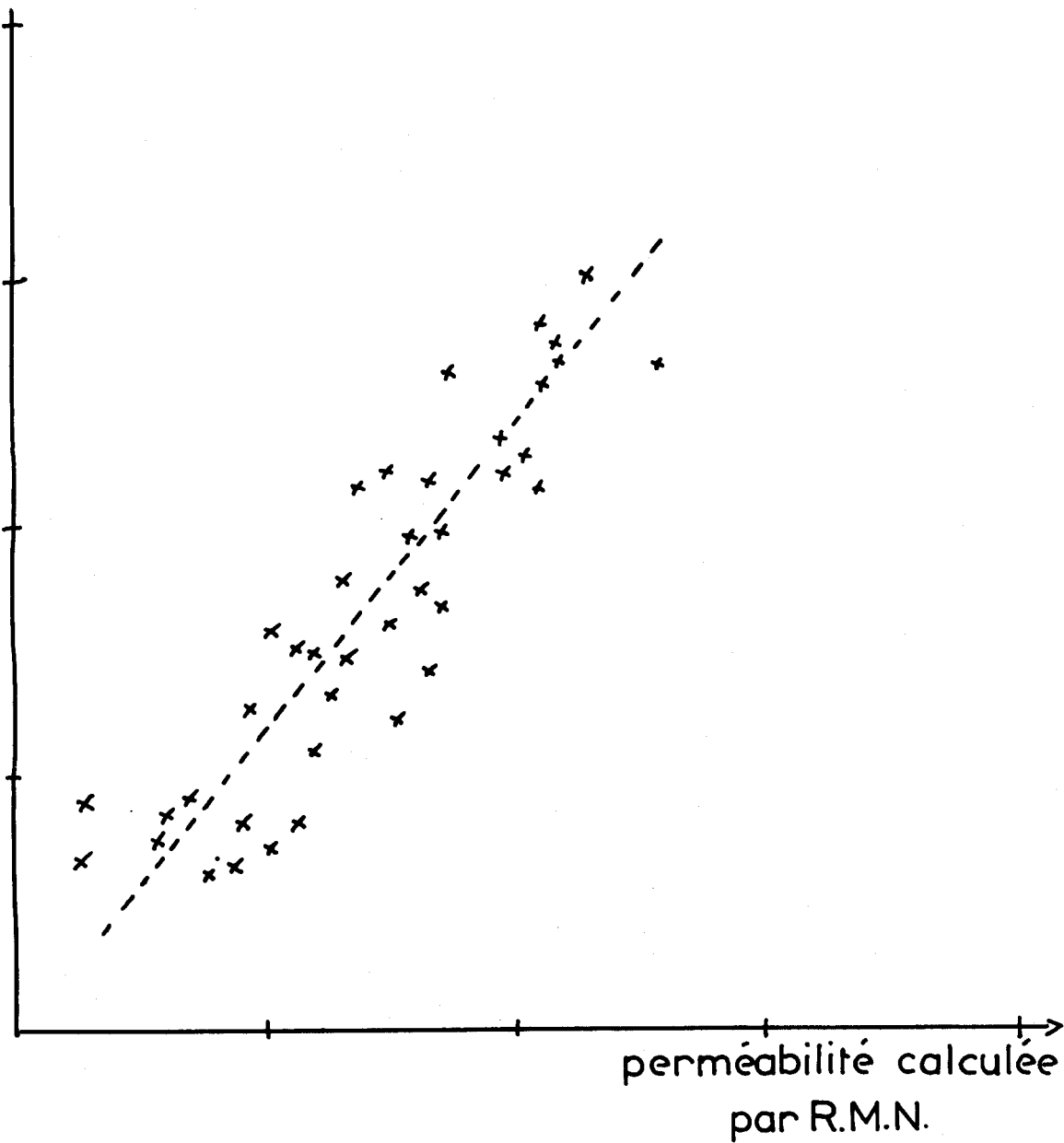


figure 41



## C O N C L U S I O N

L'objet de notre travail était d'apporter le plus d'éclaircissements possibles sur les phénomènes régissant la relaxation, en champ magnétique terrestre, des spins nucléaires de l'eau dans les milieux macroporeux. Le but ultime était de pouvoir apprécier les possibilités d'applications des sondes de diagraphie utilisant la résonance magnétique nucléaire à l'étude des formations pétrolifères.

L'utilisation d'échantillons, ayant une géométrie, une nature physique et des propriétés magnétiques bien connues, a été très fructueuse et nous a permis d'améliorer l'état des connaissances sur bien des points.

Nous avons établi une théorie de l'effet du contraste de susceptibilité et l'avons vérifiée expérimentalement, il est apparu que si l'influence de cet effet est très faible dans les milieux idéals constitués par de la silice presque pure il n'en est pas de même dans les formations où les impuretés sont souvent nombreuses ; nous avons vérifié expérimentalement que cet effet affecte  $T_2$  mais pas  $T_1$ .

L'étude faite avec des billes enrobées d'une couche d'oxyde ferrique ayant un ferromagnétisme marqué nous a permis de vérifier expérimentalement la théorie de Brown relative à l'effet des particules ferromagnétiques incluses dans le milieu poreux ; nous avons montré que cet effet, comme le contraste de susceptibilité, affecte  $T_2$  mais pas  $T_1$ . Il ressort de cette étude que le pourcentage de fer usuellement présent dans les formations est suffisant pour avoir une influence importante.

Par extrapolation de l'étude faite avec des billes enrobées d'une couche d'oxyde ferrique à prédominance paramagnétique nous avons montré que, dans les milieux où le pourcentage de fer est inférieur à un pour cent, l'interaction dipolaire ou scalaire entre les spins électroniques des ions  $Fe^{+++}$  et les spins nucléaires de l'eau interstitielle est très faible ; c'est le cas de la plupart des formations.

Etudiant le cas où n'interviennent que les deux effets relaxateurs toujours présents c'est-à-dire la diffusion et les interactions dipolaires entre les spins nucléaires de l'eau interstitielle, nous avons montré expérimentalement que, en champ terrestre,  $T_1$  et  $T_2$  ont même ordre de grandeur, varient très rapidement en fonction du rapport surface de contact/volume de liquide, quand ce rapport est faible, et lentement, quand il est grand, et sont quasiment indépendants de la température pour les fortes valeurs de ce rapport. Pour expliquer ces faits, nous avons établi une théorie basée sur l'équation de Bloch avec un terme de diffusion et, il est apparu que ce formalisme ne pouvait convenir qu'à condition de supposer que les temps de relaxation  $T_{1s}$  et  $T_{2s}$  des spins nucléaires de l'eau en contact des parois sont moyens et ont des valeurs voisines ; cette dernière condition, à priori surprenante, a pu être expliquée sur la base de la théorie de Bloembergen, Purcell et Pound et vérifiée par l'utilisation de la R.M.N. en champ terrestre.

Examinant enfin l'application aux sondes de diagraphie à résonance magnétique nucléaire, nous avons utilisé l'ensemble de nos travaux et principalement la théorie mettant en jeu uniquement la diffusion et les interactions dipolaires entre les spins nucléaires de l'eau pour délimiter la validité de la mesure de la perméabilité des formations telle qu'elle a été pratiquée jusqu'à présent ; nous avons montré son peu de fiabilité et les difficultés d'amélioration. L'étude critique effectuée au sujet de la mesure de la surface spécifique a montré, par contre, des perspectives plus favorables qui, à notre avis, justifieraient la poursuite de travaux systématiques, d'abord au laboratoire puis dans les forages, pour préciser quantitativement l'influence de paramètres tels que la salinité de l'eau de formation, la nature des roches ... etc.

En conclusion, nous pensons avoir effectué un travail original ; aucune étude systématique de ce genre n'avait été tentée, auparavant, et surtout en champ magnétique terrestre. Nos travaux ont mis en évidence des aspects que n'avaient pas pu révéler les expériences réalisées par les autres auteurs en champs forts ; ils ont aussi montré que pour avoir les meilleures chances de réussite dans l'application de la résonance magnétique nucléaire à l'étude des formations pétrolifères, il est hautement préférable

de pratiquer des mesures "in situ", à partir des sondes nucléaires de diagraphie plutôt que de prélever des carottes dans les formations et d'étudier ces carottes, hors sondages, avec un spectromètre R.M.N. utilisant un champ magnétique élevé.



BIBLIOGRAPHIE

- 1 - WINKLER H.  
Colloque AMPERE, Leipzig 1961
- 2 - RESING H. A.  
Advances in Molecular Relaxation Processes 1, 109 1967 - 1968
- 3 - TORREY H. C.  
Bull. Am. Phys. Soc., Ser. II, 1, 216 1956
- 4 - TORREY H. C.  
Phys. Rev. Letters, 3, 9, 418 1959
- 5 - BROWN R. J. S.  
Bull. Am. Phys. Soc., Ser. II, 1, 216 1956
- 6 - BROWN R. J. S.  
Phys. Rev., 121, 5, 1379 1961
- 7 - KORRINGA J.  
Bull. Am. Phys. Soc., Ser. II, 1, 216 1956
- 8 - KORRINGA J.  
Phys. Rev., 127, 4, 1143 1962
- 9 - BENE G. J., CSAKI A.  
Rapport Institut Français du Pétrole 6176 1961
- 10 - BLOEMBERGEN N., PURCELL E. M., POUND R. V.,  
Phys. Rev., 73, 7, 679 1948
- 11 - WINKLER H.  
Z. Naturforsch., 16 a, 780 1961

- 12 - RESING H. A.  
J. Chem. Phys., 43, 2 1965
- 13 - WOESSNER D. E.  
J. Chem. Phys., 51, 7 1969
- 14 - DOHNANYI J. S.  
Phys. Rev., 125, 6, 1824 1962
- 15 - BLOEMBERGEN N, MORGAN P.  
J. Chem. Phys., 34, 842 1961
- 16 - KITTEL C.  
Introduction à la Physique de l'état solide  
Chapitres 12 et 15 - Dunod - 1970
- 17 - DRAIN L. E.  
Proc. Phys. Soc., 80, 1380 1962
- 18 - GRADSZTAJN S.  
Thèse Doctorat, Orsay 1970
- 19 - ZIMMERMAN J.R., FOSTER M. R.  
Phys. Rev., 61, 282 1957
- 20 - ZIMMERMAN J.R., BRITTIN W. E.  
Phys. Rev., 61, 1328 1957
- 21 - ABRAGAM A.  
Les Principes du Magnétisme nucléaire, 64  
Bibl. Sc. et Techn. Nuc. 1961
- 22 - BENE G. J.  
C. R. Acad. Sc. Paris, t. 264, 340 1967
- 23 - BERTHE A.  
Thèse 3e Cycle - Lille 1968

- 24 - GELIN Ph.  
Rapport D.E.A. LILLE 1972
- 25 - ABRAGAM A.  
Les Principes du Magnétisme nucléaire, 65  
Bibl. Sc. et Techn. Nuc. 1961
- 26 - CASTNER Th. NEWELL G. S., HOLTON, W. C. SLICHTER C. P.  
J. Chem. Phys., 32, 3, 668 1960
- 27 - SINGER L. S., STAMIREN D. N.  
J. Chem. Phys., 42, 9, 3299 1965
- 28 - ANDERSON P. W., MERRIT F. R., REMEIK A. J. P., YAGER W. A.  
Phys. Rev., 93, 4, 717 1954
- 29 - KUMAGAI H., ABE H., ONO K., HAYASHI I., SHIMADA J.  
Phys. Rev., 99, 4, 1116 1955
- 30 - CHEVALLIER R., MATHIEU S.  
Ann. Phys., 18, 258 1943
- 31 - NEEL L.  
Ann. Phys. 4, 429 1949
- 32 - MORIN F. J.  
Phys. Rev. 78, 819 1950
- 33 - NEEL L., PAUTHENET R.  
C. R. Acad Sc. 234, 2172 1952
- 34 - CROSNIER Y., GABILLARD R., CITERNE J.  
C. R. Acad Sc. 269, B, 1285 1969
- 35 - CROSNIER Y., GABILLARD R., CITERNE J.  
C. R. Acad Sc. 269, B, 1328 1969
- 36 - CROSNIER Y., CITERNE J. GABILLARD R., DESBRANDES R.  
First Annual Logging Symposium  
S.A.I.D. - PARIS 1972

- 37 - TORREY H. C.  
Phys. Rev., 104, 563 1956
- 38 - SOMMERFELD A.  
Partial diff. Equations in Phys.  
Acad. Press, 103 - 104
- 39 - SIMPSON J. H., CARR H. Y.  
Phys. Rev. 111, 5, 1201 1958
- 40 - RESING H. A., THOMPSON J. K.  
Proc. XV TH, Coll. AMPERE, 235 1968
- 41 - ZIMMERMAN J. R., LASATER J. A.  
J. Phys. Chem., 62, 1157 1958
- 42 - BROWN R.J.S.  
Bull. Am. Phys. Soc., 3, 23 1958
- 43 - SEEVERS D. O.  
Trans. S.P.W.L.A., 6, sec. L 1966
- 44 - DESBRANDES R.  
Théorie et Interprétation des Diagraphies  
Publication de l'Institut Français de Pétrole - Technip.
- 45 - DOCUMENTS SCHLUMBERGER  
Nuclear Magnetism Logging
- 46 - COSTA - FORU A., GHELFAN P.  
Sonde de mesure des propriétés magnétiques des roches  
Brevet d'invention 51139 - Rep. Soc. Romania
- 47 - KORRINGA J., SEEVERS D.O., TORREY H.D.  
Phys. Rev., 127, 1143 1962
- 48 - TIMUR A.  
J. of Petroleum Technology, 775, Juin 1969
- 49 - BENE G. J., BORCARD B.  
Rapport interne Institut français du pétrole  
Ref. 19390 Juin 1971

50 - MORLIER P., SARDA J. P.

Atténuation des ondes élastiques dans les roches  
poreuses saturées

Comm. n°6 - Colloque ARTEP Rueil Malmaison 7 - 9      Juin 1971

ANNEXE . I.

DISTRIBUTION DU CHAMP DANS UNE  
STRUCTURE COAXIALE PLONGEE DANS  
UN CHAMP UNIFORME PERPENDICULAIRE

La structure coaxiale que l'on étudie est représentée par la figure.42.

La distribution du champ est la même dans tous les plans perpendiculaires à l'axe de la structure coaxiale. Soit  $xoy$  un de ces plans,  $Ox$  étant parallèle à la direction du champ uniforme  $H_0$  et  $Oy$  étant perpendiculaire à  $Ox$ . Le calcul du champ en un point  $M$ , de ce plan, s'effectue en appliquant les équations de Maxwell aux quatre milieux de la structure (numérotés 1, 2, 3, 4 sur la figure.42.).

On a :

$$\text{Div } \vec{B} = 0 \quad \text{et} \quad \text{rot } \vec{H} = 0$$

On en déduit :  $\vec{H} = \overrightarrow{\text{grad}} U$ ,  $U$  étant un potentiel dont le Laplacien  $\Delta U$  est nul.

La résolution de l'équation  $\Delta U = 0$ , en coordonnées cylindriques  $r$  et  $\theta$ ,  $r$  étant la distance de  $O$  à  $M$  et  $\theta$  l'angle constitué par  $OM$  et  $Ox$ , donne :

$$U = [C_{1i} \cos \alpha_i \theta + C_{2i} \sin \alpha_i \theta] [r^{\alpha_i} + C_{3i} r^{-\alpha_i}]$$

$C_{1i}$ ,  $C_{2i}$ ,  $C_{3i}$  et  $\alpha_i$  étant des constantes qui dépendent du milieu dans lequel se trouve  $M$ ,  $i$  étant égal à :

- 1 pour  $r < a_1$  , 2 pour  $a_1 < r < a_2$   
3 pour  $a_2 < r < a_3$ , 4 pour  $a_3 < r$

Il en résulte que :

$$H_r = \frac{\partial U}{\partial r} \left[ C_{1i} \cos \alpha_i \theta + C_{2i} \sin \alpha_i \theta \right] \left[ \alpha_i r^{\alpha_i - 1} - \alpha_i C_{3i} r^{-\alpha_i - 1} \right]$$

$$H_\theta = \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial \theta} = \left[ -C_{1i} \alpha_i \sin \alpha_i \theta + C_{2i} \alpha_i \cos \alpha_i \theta \right] \left[ r^{\alpha_i - 1} + C_{3i} r^{-\alpha_i - 1} \right]$$

La détermination des constantes intervenant dans ces expressions s'effectue en utilisant toutes les hypothèses dont on dispose :

- la condition  $H_\theta = 0$  pour  $\theta = 0$  entraîne :  $C_{2i} = 0$
- la condition  $H_x = H_0$ ,  $H_y = 0$  pour  $r = \infty$  et la continuité de  $\mu H_r$  et de  $H_\theta$  pour  $r$  égal à  $a_1$ ,  $a_2$  et  $a_3$  conduit aux équations :

$$\alpha_i = 1 \quad C_{3i} = 0$$

$$\begin{cases} \mu_1 C_{11} = \mu_2 C_{12} [1 - C_{32} a_1^{-2}] \\ C_{11} = C_{12} [1 + C_{32} a_1^{-2}] \end{cases}$$

$$\begin{cases} \mu_2 C_{12} [1 - C_{32} a_2^{-2}] = \mu_3 C_{13} [1 - C_{33} a_2^{-2}] \\ C_{12} [1 + C_{32} a_2^{-2}] = C_{13} [1 + C_{33} a_2^{-2}] \end{cases}$$

$$\begin{cases} \mu_3 C_{13} [1 - C_{33} a_3^{-2}] = \mu_4 H_0 [1 - C_{34} a_3^{-2}] \\ C_{13} [1 + C_{33} a_3^{-2}] = H_0 [1 + C_{34} a_3^{-2}] \end{cases}$$

$\mu_1$ ,  $\mu_2$ ,  $\mu_3$  et  $\mu_4$  sont, dans ces équations, les perméabilités magnétiques des milieux 1, 2, 3 et 4.

Dans le cas où ces milieux sont diamagnétiques ou faiblement paramagnétiques, les perméabilités sont très peu différentes de 1 ; avec cette condition, on déduit des équations précédentes :

$$C_{11} = H_0 [1 + 2\pi(\chi_1 - \chi_4)]$$

$$C_{12} = H_0 [1 + 2\pi(\chi_2 - \chi_4)]$$

$$C_{13} = H_0 [1 + 2\pi(\chi_3 - \chi_4)]$$

$$C_{32} = 2\pi(\chi_2 - \chi_1)a_1^2$$

$$C_{33} = 2\pi(\chi_3 - \chi_2)a_2^2 + 2\pi(\chi_2 - \chi_1)a_1^2$$

$$C_{34} = 2\pi(\chi_4 - \chi_3)a_3^2 + 2\pi(\chi_3 - \chi_2)a_2^2 + 2\pi(\chi_2 - \chi_1)a_1^2$$

$\chi_1, \chi_2, \chi_3$  et  $\chi_4$  étant les susceptibilités magnétiques exprimées dans le système d'unités E.M.C.G.S.

En tenant compte du fait que :

$$H_x = H_r \cos\theta - H_\theta \sin\theta$$

on trouve pour expression du champ :

- dans le milieu 1 :

$$H_x = C_{11} = H_0 [1 + 2\pi(\chi_1 - \chi_4)]$$

- dans le milieu 3 :

$$H_x = C_{13} - C_{13}C_{33}r^{-2}\cos 2\theta$$

$$\text{soit } H_x = H_0 [1 + 2\pi(\chi_3 - \chi_4)] - 2\pi H_0 r^{-2} [(\chi_3 - \chi_2)a_2^2 + (\chi_2 - \chi_1)a_1^2] \cos 2\theta$$

Dans le cas de la structure tubulaire constituée par des tubes de silice serrés jointivement, on obtient :

$$H_x = H_0 [1 + 2\pi(\chi_L + \chi_{L+S})] - 2\pi H_0 r^{-2} [(\chi_L - \chi_S)(a_2^2 - a_1^2)] \cos 2\theta$$

$a_1$  et  $a_2$  étant les rayons intérieur et extérieur d'un tube,

$\chi_S, \chi_L$  et  $\chi_{L+S}$  étant, respectivement, les susceptibilités de la silice, du liquide interstitiel et de l'ensemble composite silice-liquide.



ANNEXE . I I .

DISTRIBUTION DU CHAMP MAGNETIQUE  
DANS UNE STRUCTURE DE COURONNES  
SPHERIQUES PLONGEE DANS UN CHAMP  
UNIFORME. EXPRESSIONS GENERALES DES  
COMPOSANTES DU CHAMP

La structure que l'on considère est représentée par la figure.43. Elle comporte cinq milieux différents ; le milieu 1 étant sphérique ; les milieux 2, 3 et 4 sont des couronnes sphériques superposées, qui entourent le milieu 1 ; le milieu 5 entoure cet ensemble ; ses dimensions sont supposées très grandes.

Par hypothèse, loin du centre de cette structure, dans le milieu 5, le champ H est uniforme et a pour valeur  $H_0$ . On appelle Oz la direction parallèle à  $H_0$ .

En un point M, défini par ses coordonnées sphériques  $r, \theta$  et  $\phi$ , on a :

$$\operatorname{div} \vec{H} = 0 \qquad \operatorname{rot} \vec{H} = 0$$

ce qui implique l'existence d'un potentiel U tel que :

$$\Delta U = 0 \qquad \text{et} \qquad \vec{H} = -\overrightarrow{\operatorname{grad}} U$$

$$\text{Soit : } H_r = -\frac{\partial U}{\partial r} \qquad H_\theta = -\frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial \theta} \qquad H_\phi = -\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial U}{\partial \phi}$$

Il y a symétrie de révolution autour de l'axe Oz donc :  $\frac{\partial U}{\partial \phi} = 0$

Dans ces conditions :

$$\Delta U = 0 = \frac{2}{r} \frac{\partial U}{\partial r} + \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2 \operatorname{tg} \theta} \frac{\partial U}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 U}{\partial \theta^2}$$

Posons :  $U = R \cdot \psi$  ,  $R$  étant une fonction de  $r$  seulement et  $\psi$  une fonction de  $\theta$  seulement

On a alors :

$$0 = \frac{2r}{R} \frac{\partial R}{\partial r} + \frac{r^2}{R} \frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{1}{\psi} \frac{1}{\operatorname{tg} \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} + \frac{1}{\psi} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2}$$

On en déduit :

$$\frac{2r}{R} \frac{\partial R}{\partial r} + \frac{r^2}{R} \frac{\partial^2 R}{\partial r^2} = p^2 \quad (1)$$

$$\frac{1}{\psi} \frac{1}{\operatorname{tg} \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} + \frac{1}{\psi} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} = -p^2 \quad (2)$$

$p$  étant une constante.

La solution générale de l'équation (1) est :

$$R = A r^{-\frac{1}{2} + v} + B r^{-\frac{1}{2} - v}$$

$A$  et  $B$  étant des constantes et  $v$  étant défini par l'égalité :

$$v = \frac{1}{2} (1 + 4p^2)^{1/2}$$

La solution générale de l'équation (2) est :

$$\psi = \sum_{n=1}^{\infty} C_n P_n (\cos \theta)$$

$P_n (\cos \theta)$  étant un polynôme de Legendre,  $C_n$  une constante et l'entier  $n$  étant relié à  $p$  par l'égalité :  $p^2 = n(n+1)$ .

Il en résulte que :

$$H_r = \sum_{n=1}^{\infty} \left[ -A_{in} \left( v - \frac{1}{2} \right) r^{v - \frac{3}{2}} + B_{in} \left( v + \frac{1}{2} \right) r^{-v - \frac{3}{2}} \right] P_n \quad (3)$$

$$H_\theta = - \sum_{n=1}^{\infty} \left[ A_{in} r^{v - \frac{3}{2}} + B_{in} r^{-v - \frac{3}{2}} \right] \frac{\partial P_n}{\partial \theta} \quad (4)$$

où  $A_{in}$  et  $B_{in}$  sont, dans le milieu  $i$ , des constantes relatives à l'indice  $n$ .

Recherche de  $\nu$  et de  $n$

L'entier  $n$  est nécessairement impair car on doit avoir :

$$H_r(\theta) = -H_r(\pi - \theta)$$

$$H_\theta(\theta) = H_\theta(\pi - \theta)$$

D'autre part  $\nu$  est lié à  $n$  par la relation :

$$\nu = \frac{2n+1}{2}$$

donc  $\nu$  est supérieur à  $3/2$  pour les valeurs de  $n$  supérieures à 1.

Dans le milieu 5, lorsque  $r$  devient infini,  $H_r$  et  $H_\theta$  doivent conserver des valeurs finies ; seule la valeur de  $\nu$  égale à  $3/2$ , correspondant à  $n$  égal à 1, permet de remplir cette condition ; dans ce milieu,  $H_r$  et  $H_\theta$  ont donc pour expression :

$$H_r = [-A_5 + 2B_5r^{-3}] \cos\theta$$

$$H_\theta = [A_5 + B_5r^{-3}] \sin\theta$$

La continuité de  $H_\theta$  et de  $\mu H_r$  sur les surfaces séparant les milieux 1, 2, 3, 4 et 5 impose à l'indice  $n$  d'avoir la seule et unique valeur 1 dans chacun de ces milieux.

On a, par conséquent :

- dans le milieu 4 :

$$H_r = [-A_4 + 2B_4r^{-3}] \cos\theta$$

$$H_\theta = [A_4 + B_4r^{-3}] \sin\theta$$

- dans le milieu 3 :

$$H_r = [-A_3 + 2B_3r^{-3}] \cos\theta$$

$$H_\theta = [A_3 + B_3r^{-3}] \sin\theta$$

- dans le milieu 2 :

$$H_r = [-A_2 + 2B_2r^{-3}] \cos\theta$$

$$H_\theta = [A_2 + B_2r^{-3}] \sin\theta$$

- dans le milieu 1 :

$$H_r = -A_1 \cos\theta$$

$$H_\theta = A_1 \sin\theta$$

car  $H_r$  et  $H_\theta$  doivent avoir des valeurs finies au centre 0 de la structure ce qui implique que la constante  $B_1$  soit nulle.

La constante  $A_5$  est déterminée par la condition :

$$H_o = H_r \cos\theta - H_\theta \sin\theta \quad \text{pour } r = \infty$$

$$\text{soit : } H_o = -A_5$$

En écrivant les conditions de continuité de  $H_\theta$  et  $\mu H_r$  sur les surfaces séparant les cinq milieux, on obtient les équations :

$$A_1 = [A_2 + B_2 a_1^{-3}]$$

$$\mu_1 A_1 = \mu_2 [-A_2 + 2B_2 a_1^{-3}]$$

$$A_2 + B_2 a_2^{-3} = A_3 + B_3 a_2^{-3}$$

$$\mu_2 [-A_2 + 2B_2 a_2^{-3}] = \mu_3 [-A_3 + 2B_3 a_2^{-3}]$$

$$A_3 + B_3 a_3^{-3} = A_4 + B_4 a_3^{-3}$$

$$\mu_3 [-A_3 + 2B_3 a_3^{-3}] = \mu_4 [-A_4 + 2B_4 a_3^{-3}]$$

$$A_4 + B_4 a_4^{-3} = -H_o + B_5 a_4^{-3}$$

$$\mu_4 [-A_4 + 2B_4 a_4^{-3}] = \mu_5 [H_o + B_5 a_4^{-3}]$$

dans ces équations,  $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \mu_4$  et  $\mu_5$  sont les perméabilités magnétiques respectives des milieux 1, 2, 3, 4 et 5 ;  $a_1, a_2, a_3$  et  $a_4$  sont les rayons des surfaces sphériques séparant ces milieux.

Dans l'hypothèse où les milieux considérés sont diamagnétiques ou faiblement paramagnétiques, leurs perméabilités magnétiques sont très peu différentes de 1 ; cette particularité permet certaines approximations dans la résolution des équations de continuité ; on obtient, notamment :

$$A_3 \approx -H_o \left[ 1 + \frac{\mu_5 - \mu_3}{3} \right]$$

$$B_3 \approx \frac{H_o}{3} \left[ a_2^3 (\mu_2 - \mu_3) + a_1^3 (\mu_1 - \mu_2) \right]$$

Donc, dans le milieu 3, la composante du champ parallèle à  $H_0$  est :

$$H_z = H_r \cos \theta - H_\theta \sin \theta$$

soit :

$$H_z \approx H_0 \left[ 1 + \frac{\mu_5 - \mu_3}{3} \right] + \frac{H_0 r^{-3}}{3} \left[ a_2^3 (\mu_2 - \mu_3) + a_1^3 (\mu_1 - \mu_2) \right] \left[ 3 \cos^2 \theta - 1 \right]$$

ou encore :

$$H_z \approx H_0 \left[ 1 + \frac{4\pi}{3} (\chi_5 - \chi_3) \right] + \frac{4\pi H_0 r^{-3}}{3} \left[ a_2^3 (\chi_2 - \chi_3) + a_1^3 (\chi_1 - \chi_2) \right] \left[ 3 \cos^2 \theta - 1 \right]$$

$\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4$  et  $\chi_5$  étant les susceptibilités magnétiques des milieux 1, 2, 3, 4 et 5 (système U.e.m.C.G.S.).

Dans le cas de la structure granulaire constituée par des billes de verre vierges, on obtient :

$$H_z \approx H_0 \left[ 1 + \frac{4\pi}{3} (\chi_{L+S} - \chi_L) \right] + \frac{4\pi H_0 r^{-3}}{3} \left[ a_1^3 (\chi_S - \chi_L) \right] \left[ 3 \cos^2 \theta - 1 \right]$$

$a_1$  étant le rayon des billes ;  $\chi_S, \chi_L$  et  $\chi_{L+S}$  étant, respectivement, les susceptibilités du verre, du liquide interstitiel et de l'ensemble composite verre - liquide.

Dans le cas de la structure granulaire constituée par des billes de verre recouvertes par une couche d'oxyde de fer, on obtient :

$$H_z \approx H_0 \left[ 1 + \frac{4\pi}{3} (\chi_{L+S_1+S_2} - \chi_L) \right] + \frac{4\pi H_0 r^{-3}}{3} \left[ a_1^3 (\chi_{S_1} - \chi_L) + 3a_1^2 h (\chi_{S_2} - \chi_L) \right] \times \left[ 3 \cos^2 \theta - 1 \right]$$

$a_1$  étant le rayon des billes,  $h$  l'épaisseur de la couche d'oxyde ; et  $\chi_{S_1}, \chi_{S_2}, \chi_L$  et  $\chi_{L+S_1+S_2}$  étant, respectivement, les susceptibilités du verre, de l'oxyde de fer, du liquide interstitiel, et de l'ensemble composite verre - oxyde de fer - liquide.

ANNEXE . III .

INHOMOGENEITE PRODUITE PAR LA  
REMANENCE D'UN VOLUME QUASI PONCTUEL  
D'OXYDE FERRIQUE

1. HYPOTHESES

Dans la première phase de l'expérience de précession libre le petit volume d'oxyde ferrique, contenu dans l'ampoule sphérique, acquiert une aimantation dans la direction du champ de polarisation c'est-à-dire perpendiculairement au champ terrestre ; après la coupure du champ de polarisation l'oxyde conserve une aimantation rémanente ; cette aimantation étant très faible et le champ terrestre étant, lui aussi, très faible, le couple moteur, qui tend à les aligner, est très certainement insuffisant pour vaincre les forces de frottement existant entre les grains ; on admet donc que, dans la deuxième phase de l'expérience de précession libre, l'aimantation rémanente de l'oxyde reste orientée suivant la direction de l'axe de la bobine de polarisation.

2. REPARTITION DU CHAMP DE REMANENCE

On assimile le petit volume d'oxyde ferrique à un dipôle d'aimantation  $m$  ; ce dipôle se trouve au centre géométrique du corps cylindrique du flacon porte-échantillon ; on prend cet emplacement pour origine  $O$  d'un système de coordonnées sphériques  $r, \theta, \phi$  :

- $r$  définit la distance entre  $O$  et un point quelconque  $M$  à l'intérieur du flacon
- $\theta$  est l'angle formé par le dipôle et le segment  $OM$
- $\phi$  est l'angle existant entre le plan contenant le dipôle et le plan contenant le dipôle et la direction du champ terrestre  $H_T$ .

La configuration de l'ensemble est donnée par la figure.44.

Les composantes du champ produit en M par le dipôle ont pour expression dans le système C.G.S. :

$$H_r = 2m \frac{\cos\theta}{r^3} \quad H_\theta = m \frac{\sin\theta}{r^3} \quad H_\phi = 0$$

La composante de ce champ suivant la direction du champ terrestre  $H_T$  est :

$$\Delta H = |H_r \sin\theta + H_\theta \cos\theta| \cos\phi = \frac{3m}{r^3} \sin\theta \cos\theta \cos\phi$$

c'est cette composante qui, en s'ajoutant à  $H_T$  ou en s'en retranchant, perturbe la précession libre de l'eau dans le flacon.

Avec le changement de variable :

$$h = r \cos\theta \quad \rho = r \sin\theta$$

On a :

$$\Delta H = 3m \frac{h\rho}{(h^2 + \rho^2)^{5/2}} \cos\phi$$

D'après les dimensions du flacon,  $\rho$  peut varier de 0 à 3,5cm,  $h$  de 0 à 5,5cm ou de 0 à -5,5cm, et  $\phi$  de 0 à  $2\pi$ .

Pour obtenir la répartition de l'inhomogénéité dans le flacon, on divise celui-ci en volumes élémentaires  $\rho, \Delta\rho, \Delta h, \Delta\phi$  avec  $\Delta\phi = \pi/18$  radian,  $\Delta h = 0,5\text{cm}, \Delta\rho = 0,5\text{cm}$ , et on calcule la valeur de  $\Delta H$  dans chacun d'eux.

Les résultats de ce calcul sont résumés par la courbe de la figure.45. sur laquelle on trouve : en ordonnée la répartition volumique et, en abscisse, la variable d'inhomogénéité  $10^3 \Delta H/3m$  ; la largeur à mi-hauteur, de cette courbe correspond à l'égalité :

$$\Delta H = \pm 9m \cdot 10^{-3} \approx \pm m \cdot 10^{-2}$$

En assimilant cette courbe à une Lorentzienne (ce qui n'est qu'une approximation), on obtient pour expression de la contribution  $T_2''$  à la relaxation transversale des spins nucléaires de l'eau :

$$T_2'' = \frac{1}{\gamma m 10^{-2}}$$

où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique du proton.

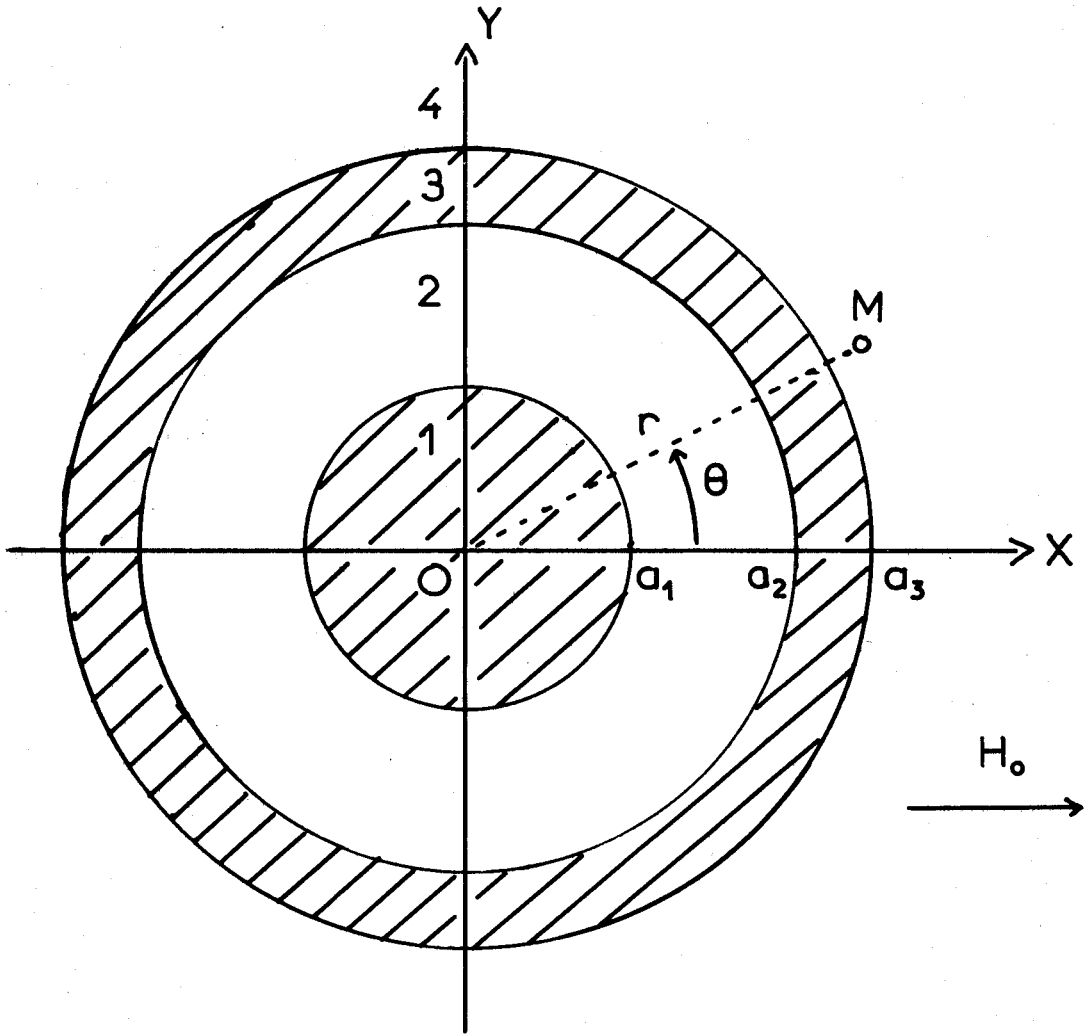


figure 42



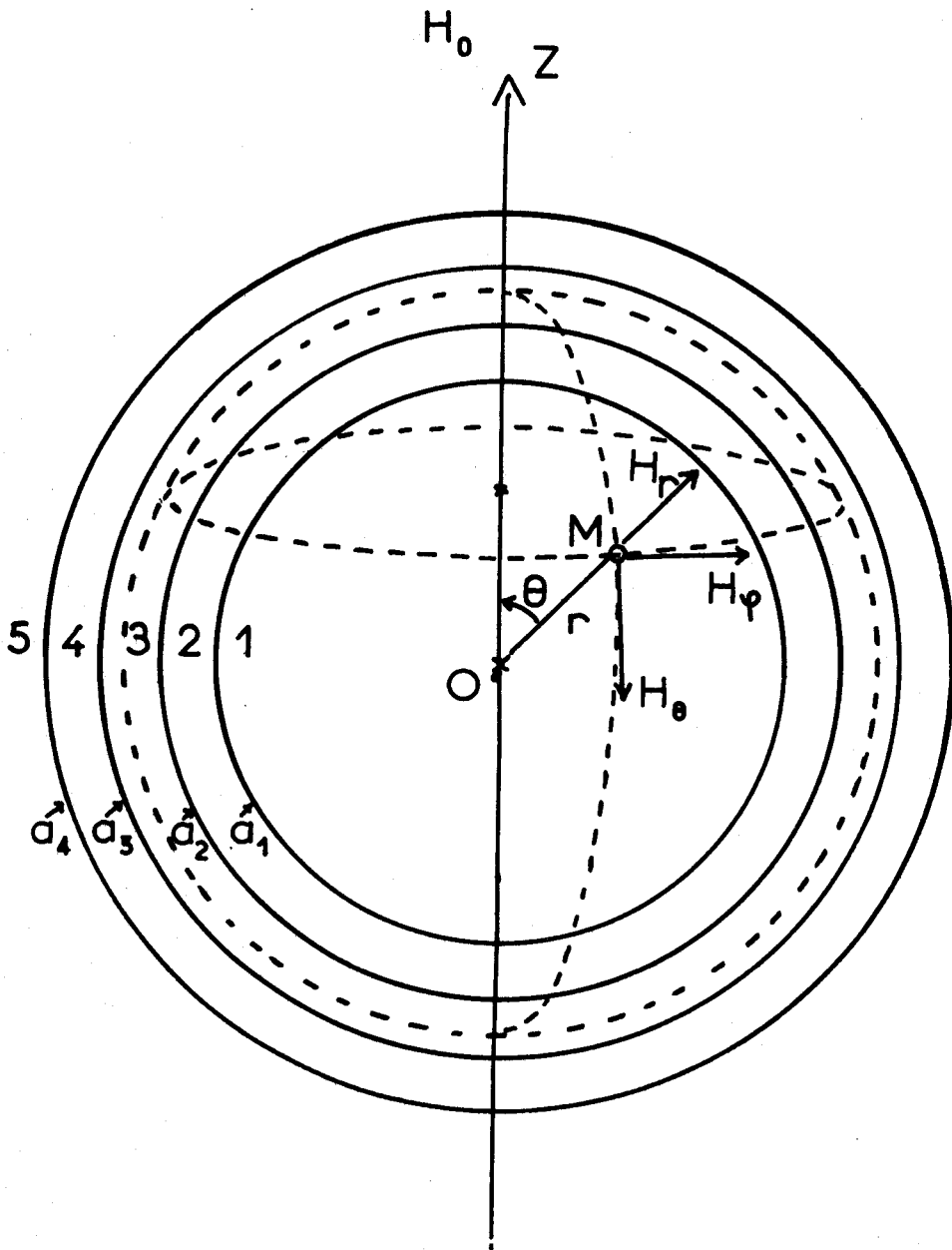


figure 43



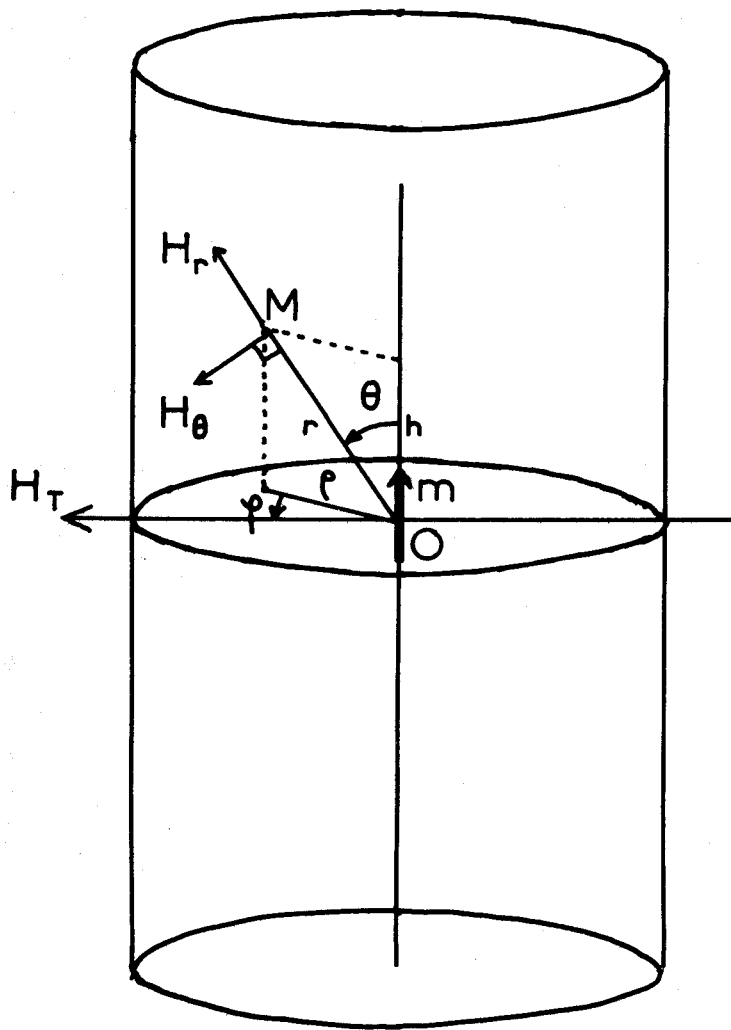


figure 44



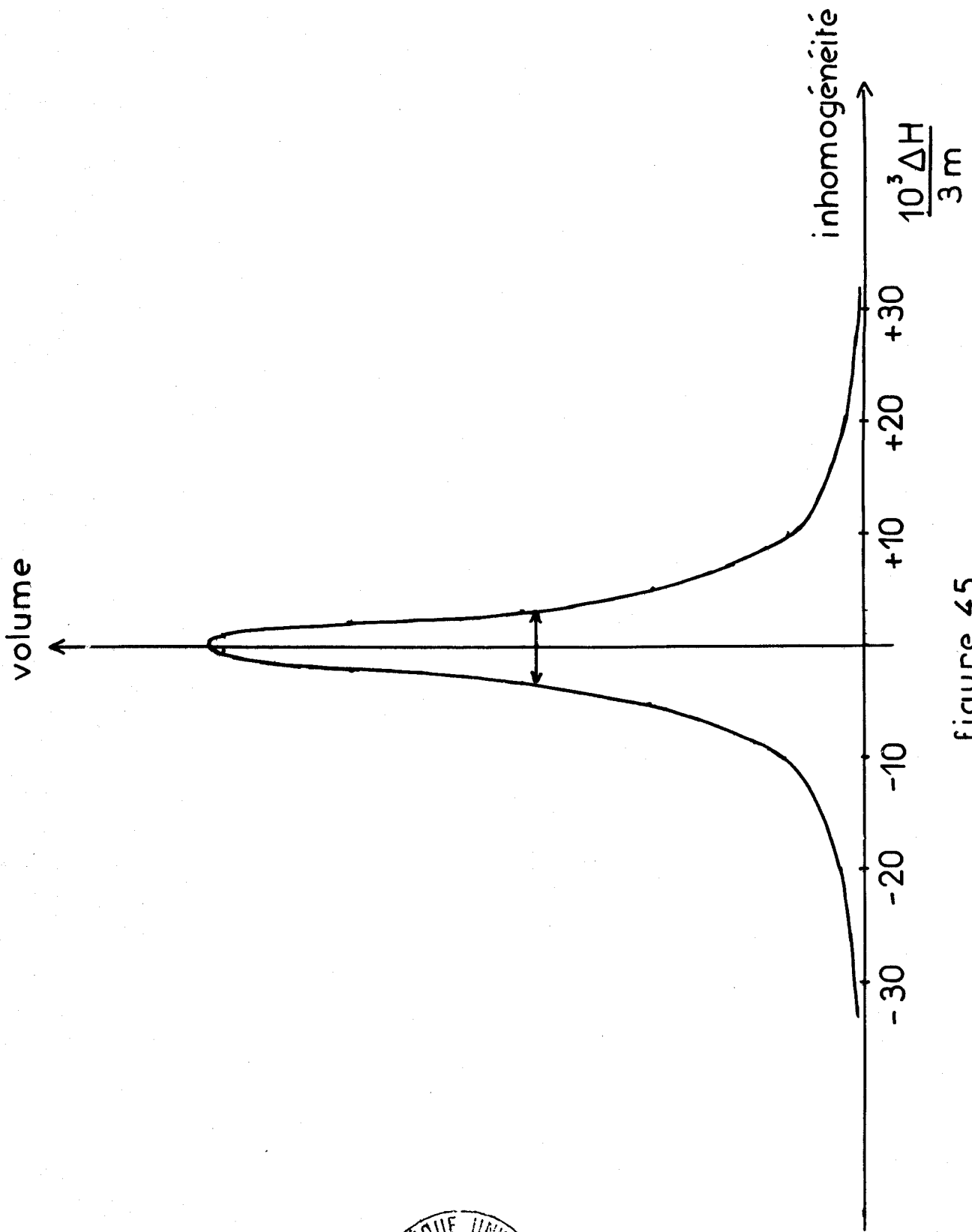


figure 45



## TABLE DES MATIERES

<u>Introduction</u>	1
<u>Chapitre I : Les différents mécanismes de relaxation nucléaire d'un liquide dans un milieu poreux</u>	
1 - Interactions des spins nucléaires du liquide entre eux .....	4
2 - Interactions des spins nucléaires du liquide avec les .....	5
spins électroniques de la surface	
3 - Influence des particules ferromagnétiques de la surface .....	7
solide	
4 - Influence du contraste de susceptibilité magnétique entre .....	7
le liquide et le milieu poreux	
5 - Influence des échanges .....	9
<u>Chapitre II : Dispositifs expérimentaux</u>	
1 - Dispositif de précession libre en champ magnétique .....	I2
terrestre	
1 - 1 - Mode opératoire .....	I2
1 - 2 - Description du dispositif .....	I3
1 - 3 - Amplitude du signal .....	I4
1 - 4 - Caractéristiques des différents éléments du dispositif..	I4
1 - 5 - Présentation de l'échantillon à l'intérieur de la .....	I6
bobine	
1 - 6 - Mise en température et mesure de température de .....	I6
l'échantillon	
2 - Spectromètre R.M.N. haute résolution .....	I7
3 - Spectromètre R.M.N. à passage adiabatique rapide .....	I7
4 - Spectromètre R.P.E. ....	I8
5 - Balance de WEISS .....	I8

Chapitre III : Etude expérimentale préliminaire de l'adsorption en milieux poreux à faibles surfaces spécifiques

1 - Définition des échantillons .....	22
1 - 1 - Simulation d'un milieu poreux à faible surface .....	22
d'adsorption	
1 - 2 - Caractéristiques magnétiques .....	23
2 - Mesures des temps de relaxation nucléaire $T_1$ et $T_2$ , du liquide ..	
interstitiel, en fonction du rapport surface de contact sur	
volume du liquide	
2 - 1 - Mesures par précession libre en champ terrestre .....	24
2 - 2 - Mesures par passage adiabatique rapide .....	25
2 - 3 - Discussion .....	25
2 - 4 - Conclusion .....	26

Chapitre IV : Etude systématique de l'influence du contraste de susceptibilité magnétique sur la relaxation nucléaire du liquide interstitiel

1 - Recherche d'un modèle théorique .....	37
1 - 1 - Position du problème .....	37
1 - 2 - Structure tubulaire .....	37
1 - 3 - Structure granulaire .....	39
2 - Vérification expérimentale de la validité des modèles théoriques.	
2 - 1 - Vérification en champ élevé .....	41
2 - 2 - Vérification en champ terrestre .....	42
3 - Conclusion .....	43

Chapitre V : Etude de l'influence d'impuretés paramagnétiques ou ferromagnétiques, incluses dans le solide, sur la relaxation nucléaire du liquide interstitiel

1 - Mise en évidence d'oxydes de fer dans les verres simulant les ...	51
milieux poreux	
1 - 1 - Spectres de fluorescence X .....	51
1 - 2 - Spectres de R.P.E. ....	51

1 - 3 - Susceptibilités magnétiques statiques .....	52
1 - 4 - Conclusion .....	53
2 - Etude de l'influence d'une couche d'oxyde ferrique sur la ..... relaxation nucléaire du liquide interstitiel	53
2 - 1 - Définition des oxydes ferriques utilisés .....	53
2 - 2 - Effets produits sur la précession libre en champ terrestre du liquide interstitiel .....	55
2 - 2 - 1 - Mesures de $T_1$ et $T_2$ .....	55
2 - 2 - 2 - Estimation des contribution ferromagnétiques et paramagnétiques .....	56
3 - Conclusion .....	61
<u>Chapitre VI : Recherche d'un modèle théorique de la relaxation nucléaire</u>	
<u>du liquide interstitiel dans le cas où les seuls effets</u>	
<u>responsables sont la diffusion et les interactions magné-</u>	
<u>tiques dipolaires entre les spins nucléaires</u>	
1 - Théorie de la relaxation dans le cas de parois très fortement relaxantes .....	72
1 - 1 - Diffusion à symétrie cylindrique .....	73
1 - 2 - Diffusion à symétrie sphérique .....	78
1 - 3 - Application aux milieux granulaires .....	80
1 - 4 - Confrontation avec l'expérience .....	81
2 - Théorie de la relaxation dans le cas de parois moyennement relaxantes .....	82
2 - 1 - Hypothèses simplificatrices .....	82
2 - 2 - Détermination de l'expression de l'aimantation observable	83
2 - 2 - 1 - Equations de départ .....	84
2 - 2 - 2 - Transformées de LAPLACE de l'aimantation observable .....	85
2 - 2 - 3 - Expression de l'aimantation observable .....	88

2 - 3 - Courbes théoriques .....	89
2 - 3 - 1 - Remarques .....	89
2 - 3 - 2 - Elaboration des courbes théoriques .....	93
2 - 4 - Confrontation théorie expérience .....	93
3 - Conclusion .....	95

Chapitre VII : Applications aux diagraphies R.M.N.

1 - Rappel de la technique diagraphique de R.M.N. ....	I02
1 - 1 - La sonde .....	I02
1 - 2 - Le champ de mesure .....	I02
1 - 3 - La mesure .....	I03
1 - 4 - Les informations fournies .....	I03
2 - Application à l'étude des formations .....	I05
2 - 1 - Mesure de la perméabilité .....	I05
2 - 1 - 1 - Théorie .....	I05
2 - 1 - 2 - Résultats antérieurs .....	I06
2 - 1 - 3 - Discussion .....	I06
2 - 2 - Mesure de la surface spécifique .....	I09
2 - 2 - 1 - Base théorique .....	I09
2 - 2 - 2 - Discussion des applications .....	I09
2 - 2 - 2 - 1 - Sables non consolidés .....	I09
2 - 2 - 2 - 2 - Sables consolidés .....	II0
2 - 2 - 3 - Exemple d'interprétation d'un "log" .....	III
3 - Conclusion .....	II2

Conclusion .....

Bibliographie .....

Annexe I : Distribution du champ magnétique dans une structure coaxiale

plongée dans un champ uniforme .....

Annexe II : Distribution du champ magnétique dans une structure de couron-

nes sphériques plongée dans un champ uniforme .....

Annexe III : Inhomogénéité produite par la rémanence d'un volume quasi-

punctuel d'oxyde ferrique .....