

**BATMAN YÖRESİ PETROL ÖRNEKLERİNİN
NMR İLE İNCELENMESİ**

Düzgün KAL

DOKTORA TEZİ

Fizik Anabilim Dalı



**T.C.
BATMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BATMAN YÖRESİ PETROL ÖRNEKLERİNİN
NMR İLE İNCELENMESİ**

Düzgün KAL

DOKTORA TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

**EKİM-2019
BATMAN
Her Hakkı Saklıdır**

TEZ KABUL VE ONAYI

Düzgün KAL tarafından hazırlanan "BATMAN YÖRESİ PETROL ÖRNEKLERİNİN NMR İLE İNCELENMESİ" adlı tez çalışması 24.10.2009 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Muzaffer AŞKIN

Danışman

Prof. Dr. Ali YILMAZ

Üye

Prof. Dr.M. Zafer KÖYLÜ

Üye

Doç. Dr. Osman PAKMA

Üye

Doç. Dr. Ömer GÜLLÜ

İmza

.....

.....

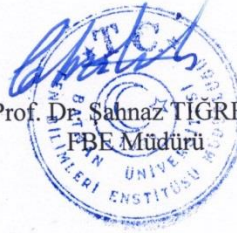
.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum.

Prof. Dr. Şahnaz TIGREK
PBE Müdürü



TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all materials and results that are not original to this work.

İmza

Düzgün KAL
Tarih:

ÖZET
DOKTORA TEZİ
BATMAN YÖRESİ PETROL ÖRNEKLERİNİN NMR İLE İNCELENMESİ

Düzgün KAL

Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali YILMAZ

2019, 87 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Ali YILMAZ
Prof. Dr. Muzaffer AŞKIN
Doç. Dr. Zafer KÖYLÜ
Doç. Dr. Osman PAKMA
Doç. Dr. Ömer GÜLLÜ

Çok farklı araştırma alanlarında kullanılan Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) petrol araştırmalarında da kullanılmaktadır. Ham petrolün NMR spin-örgü (T_1) ve spin-spin (T_2) durulma zamanları ile petrolün viskozitesi, difüzyon katsayısı, su ve yağ emülsiyonlarının özellikleri, fraktür karakterizasyonu ve geçirgenlik gibi özellikleri arasındaki ilişkinin incelenmesi düşük alan NMR ile yapılmıştır. Ancak petrol NMR spektrumundaki piklerin T_1 ve çizgi yarı genişlikleri yüksek alan NMR ile ölçülmemiştir. NMR durulma oranları ($1/T_1$ and $1/T_2$) ile çizgi yarı genişliği arasındaki ilişki de ortaya konmamıştır.

Bu çalışmada kullanılan petrol örnekleri Batman yöresinde bulunan Şelmo 1, Şelmo 2 ve Didan kuyularından alındı. Her bir kuyudan alınan ham petrol ve dötrokloroform ($CDCl_3$) çeşitli oranlarda karıştırılarak, 5 farklı karışımdan ibaret 3 takım hazırlandı. Bu örneklerin spektumları 400MHz 'de çalışan Bruker Avance NMR Spektrometresi ile alındı. T_1 ölçümleri inversion recovery (IR) puls adımı [(180- τ -90)-PR]- kullanılarak gerçekleştirildi. Tüm örneklerin T_1 değerleri, NMR spektrumundaki CH_2 ve CH_3 piklerinin kimyasal kaymaları ve çizgi yarı genişlikleri ve ayrıca bir örnekten hazırlanan karışımın viskozitesi; karışımın içeriğindeki petrol miktarlarına karşı ölçüldü. Çizgi genişliği verileri kullanılarak, $1/T_2$ değerleri, teoriden türetildi.

NMR ölçümlerinde farklı kimyasal kaymalarda konumlanan çok pikli bir spektrum elde edildi. Piklerin kimliklendirilmesi, literature yolu ile sağlandı. Petrol karışımından elde edilen piklerinin $1/T_1$, piklerinin çizgi yarı genişliği, kimyasal kayma ve çizgi genişliğinden türetilmiş $1/T_2$ değerlerinin her

birinin, karışım içindeki petrol miktarı ile lineer arttığı belirlendi. Viscositenin de karışımındaki petrol oranı ile lineer arttığı gözlemlendi. Piklerin deneysel $1/T_1$ ve türetilmiş $1/T_2$ değerleri ile viskosite değerleri arasındaki ilişkinin lineer olduğu belirlendi.

Karışımın ham petrol oranı ile $1/T_1$ veya $1/T_2$ değerleri arasındaki çizgisel ilişkin eğimi, birim ham petrol artışına karşı, ($1/T_1$ veya $1/T_2$) deki artmayı (röleksivite) ifade etmektedir. İncelenen piklerin röleksivite değerlerinin kuyudan kuyuya değiştiği ortaya konuldu. Bu değişkenlik, kuyulardaki ham petrolün viskosite farklılıklarına ve paramanyetik iyon muhtevasına atf edildi. Karışımın petrol muhtevası ile piklerin $1/T_1$, $1/T_2$, çizgi yarı genişliği ve kimyasal kayma değerlerinin herbiri arasındaki çizgisel ilişkiden, pik protonları ile solvent arasında gerçekleşen hızlı kimyasal değiş-tokuşun, durulma mekanizmalarına katkıda bulunduğu olgusu ortaya kondu. Viskosite ile $1/T_1$ ve $1/T_2$ nin herbiri arasındaki lineer ilişki de, dipolar etkileşimin durulmalara katkıda bulunduğunu gösteriyor. Ancak türetilmiş T_2 değerlerinin oldukça küçük olması, $CDCl_3$ ün D sinin oluşturduğu elektriksel alan gradienti ile I spinin etkileşiminden ileri gelen quadrapol etkileşimin, durulmalara olan etkisini anlamamızı da önemli kılmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Batman yöresi, Dötorokloroform ($CDCl_3$), Ham petrol, Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), $1/T_1$ Spin-Örgü Röleksasyon Oranı, $1/T_2$ Spin-Spin Röleksasyon oranı.

ABSTRACT

MS THESIS

EXAMINATION OF PETROLEUM SAMPLES

IN BATMAN REGION BY NMR

Düzgün KAL

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
BATMAN UNIVERSITY**

DEPARTMENT OF PHYSICS

**Advisor: Prof. Dr. Ali YILMAZ
2019, 87 Pages**

Jury

**Prof. Dr. Ali YILMAZ
Prof. Dr. Muzaffer AŞKIN
Doç. Dr. Zafer KÖYLÜ
Doç. Dr. Osman PAKMA
Doç. Dr. Ömer GÜLLÜ**

Nuclear Magnetic Resonance (NMR), which is used in many different fields of research, is also being used in petroleum research. The relationship between NMR spin-lattice (T_1) and spin-spin (T_2) relaxation times and crude oil properties such as viscosity, diffusion coefficient, water, and oil emulsion features, fracture characterization and permeability were investigated with low field NMR. However, the T_1 and half-height line-widths of the peaks in the petroleum NMR spectrum were not measured with the high NMR field. The relationship between NMR relaxation rates ($1/T_1$ and $1/T_2$) and line-width was also not demonstrated.

Crude fluid samples of this study were taken from Şelmo 1, Şelmo 2 and Didan wells in the Batman region. Dechlorochloroform ($CDCl_3$) and crude oil from each well were mixed in various proportions to prepare three sets of 5 different mixtures. Spectrum of these samples were taken with Bruker Avance NMR Spectrometer operating at 400MHz. T_1 measurements were performed inversion using recovery (IR) pulse sequence [(180-t-90) -PR] -. T_1 values of all mixtures, chemical shifts and the line widths of the CH_2 and CH_3 peaks in the NMR spectrum, as well as the viscosity of the mixture prepared from a sample, were measured against fluid content in the mixture. Using half-height line-width data, $1/T_2$ values were derived from relevant theory.

A multi-peak spectrum with different chemical shifts was obtained in NMR measurements. The identification of peaks was achieved through literature. It was determined that the $1/T_1$, the line half-height line width, chemical shift and the derived $1/T_2$ values of the peaks obtained from the mixture increase linearly with the amount of crude fluid in the mixture. It was also observed that viscosity increases linearly with the fluid content in the mixture. The relationship between experimental $1/T_1$ and derived $1/T_2$ values and viscosity values of the peaks was found to be linear.

The slope of the linear relation between the fluid content and the $1/T_1$ or $1/T_2$ values represents the incremental increase in $1/T_1$ or $1/T_2$ versus unit concentration of the fluid (relaxivity). The relaxivity values of the examined peaks varied from well to well. This variability was attributed to the viscosity differences and paramagnetic ion content of crude oil in the wells. The linear relationship between the fluid content and each of $1/T_1$, $1/T_2$, line half-width and chemical shift values of the peaks indicates that a rapid chemical exchange between the peak protons and the solvent contributes to the relaxation mechanisms. The linear relationship between viscosity and each of the $1/T_1$ and $1/T_2$ also shows that dipolar interaction contributes to the relaxations. However, the fact that the derived T_2 values are quite small makes it important for us to understand the effect of the quadrupole interaction resulting from the interaction of the electrical field gradient created by D of $CDCl_3$ and I spin.

Keywords: Batman region, Crude oil, Dechlorochloroform ($CDCl_3$), Nuclear Magnetic Resonance (NMR), $1/T_1$ Spin-Örgü Relaxation Ratio, $1/T_2$ Spin-Spin Relaxation Ratio

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında Batman Yöresi Petrol Örneklerinin NMR ile İncelenmesi amaçlandı. Doktora çalışması, Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda "Doktora Tezi" olarak hazırlanmıştır.

Tez çalışmam boyunca desteğini esirgemeyen, bilgi ve birikimlerinden yararlandığım danışman hocam Prof. Dr. Ali YILMAZ 'a desteğinden dolayı saygı ve şükranlarımı sunarım. Ayrıca NMR ölçümlerine yardımcı olan Dicle Üniversitesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. M. Zafer KÖYLÜ ve Fırat Üniversitesi öğretim üyesi Dr. Fatih BİRYAN 'a teşekkürlerimi arz ederim.

Desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen değerli eşime ve kızıma sonsuz teşekkür ederim.

Düzgün KAL
BATMAN-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ÖNSÖZ	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
TABLolar LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiv
1. GİRİŞ	1
2. Kaynak Araştırması	3
2.1.Önceki Çalışmalar.....	3
2.2.Temel NMR Teorisi (Kuramı)	20
2.2.1.Çekirdeğinin (Protonun) Manyetik Özellikleri.....	20
2.2.2. Dış Manyetik Alanın Tek Spine Etkisi	21
2.2.3. Dış Manyetik Alanın Spin Topluluğuna Etkisi ve Boltzmann Dengesi	22
2.3. T_1 ve T_2 durulmalarına yol açan etkileşme türleri ve bu etkileşmeleri modüle eden hareketler: mikroskopik anlatım.....	24
2.3.1. Dipolar Etkileşme	25
2.3.2. Paramanyetik İyonlar Yoluyla Rölaksasyon.....	28
2.4. NMR T_1 ve T_2 Durulma Zamanları: Makroskopik Anlatım.	30
2.4.1. 90° Pulsu Spin-Örgü durulma zamanı (T_1) ve inversion recovery metodu(IR)	30
2.4.2.Spin-Spin durulma Zamanı (T_2)	32
2.5.Dipolar Genişleme	34
2.5.1.Pik yarı genişliği	34
2.5.2.Dipolar Genişlemeden T_2 Değerlerinin Türetilmesi.....	35
2.6.Kimyasal Kayma.....	36
2.6.1.Sıvılarda Kimyasal Kaymanın Nitel Anlatımı.....	36
2.6.2. Sıvılarda Kimyasal Kaymanın Nicel Anlatımı	38
2.7.Petrol Sıvılarında NNMR Durulma Teorisi.....	40
3.MATERYAL VE YÖNTEM.....	40
3.1.Örneklerin Hazırlanması.....	40
3.2. NMRölçümleri.....	41
3.3 $CDCl_3$ de Çözdürülen Petrol Örneklerinin NMR Spektrumu ve Spektrumdaki NMR Piklerinin Kimliklendirilmesi.....	44
3.4. Viskosite Ölçümleri	47
3.5. Kimyasal Kayma ve Çizgi Genişliği Ölçümleri	47
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	48
4.1. Araştırma Sonuçları	48
4.1.1. $1/T_1$ oranına ilişkin bulgular.....	48

4.1.2. Kimyasal kayma ve çizgi genişliğine ilişkin bulgular	52
4.1.3. Çizgi Yarı Genişliğiverileri.....	55
4.2. Tartışma	58
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	64
5.1. Sonuçlar	64
5.2. Öneriler	65
KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ	72

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.(a) I kurduğu yerel alan (b) Çubuk mıknatısın kurduğu yerel alan	20
Şekil 2.2. $I=1/2$ spinli bir çekirdeğin H_0 dış manyetik alan içerisindeki farklı iki yönelimi ve bu yönelimlere karşılık gelen enerji seviyeleri.	21
Şekil 2.3.Bir spinin enerji soğurma ve salma mekanizmaları.....	22
Şekil 2.4.Dış manyetik alanın yokluğundaki spin topluluğunun manyetik momentlerinin yönelimi	23
Şekil 2.5.Dış manyetik alan içerisinde bulunan spin topluluğu ve Boltzmann dengesi.	23
Şekil 2.6.Bir spinin bulunduğu yerde yerel alan kuran çevrelerin şeması.....	24
Şekil 2.7.Dipolar etkileşmeyi anlatan şema.....	25
Şekil 2.8.(a) Komşu I spinlerinin, gözlem altındaki spinlerin bulunduğu yerlerde kurdukları yerel alanların z bileşenlerinin yol açtığı enerji seviyesi genişlemeleri. (b) Enerji seviyeleri genişlemelerinin toplu gösterimi	25
Şekil 2.9.Gözlem altındaki spinin, komşu spininin doğurduğu H yerel manyetik alanının H_{xy} bileşenlerinden etkilenmesini gösteren şema	26
Şekil 2.10.Sature edilmiş spin sistemi ve y-eksenine yatmış mıknatıslanmalar.....	28
Şekil 2.11.Proton spininin komşusu olan elektron spini ve Bağlı hareketi	29
Şekil 2.12.Elektron spininin enerji seviyesindeki bağlı hareketi.....	30
Şekil 2.13. 90^0 Pulsu ve Doyum hali	31
Şekil 2.14.Spin-örgü durulma zamanı (T_1) şeması	31
Şekil 2.15.Inversion Recovery Eğrisi	32
Şekil 2.16.Spin sisteminin defaze olması ve T_2 durulma zamanı.....	33
Şekil 2.17.Manyetizasyon bozunum eğrisi	34
Şekil 2.18.Lorentz çizgi şekilli soğurma	35
Şekil 2.19. Farklı kimyasal çevrelerin kurduğu yerel alanlar ve bileşke alanlar.....	37
Şekil 2.20 Bir örnekteki spinlerin bileşke alanlara göre enerji seviyelerine dağılımı ve oluşan manyetizasyonlar.....	37
Şekil 2.21 Bir CH_3CH_2OH molekülündeki farklı çevrelerin kimyasal kayması.....	38
Şekil2.22. Küresel bir molekülün kimyasal kaymasına yol açan yerel manyetik alanın dış H_0 alanına eklenmesi.....	38
Şekil.3.1. Şelmo petrol sahasının fotoğrafı.....	40
Şekil 3.2. 400MHz 'de çalışan NMR Bruker Avance cihazı.....	41
Şekil3.3.Şelmo 1 kuyusundan hazırlanan örneğin NMR spektrumun CH_3 sinyallerineait temsili Inversion Recovery eğrisi	42
Şekil 3.4.Şelmo 1 kuyusundan hazırlanan örneğin NMR spektrumun CH_2 sinyallerine ait temsili Inversion Recovery eğrisi	42
Şekil 3.5.Şemo 2 kuyusundan hazırlanan örneğin NMR spektrumun CH_3 sinyallerine ait temsili Inver Recovery eğrisi.....	43
Şekil 3.6.Şemo 2 kuyusundan hazırlanan örneğin NMR spektrumun CH_2 sinyallerine ait temsili Inver Recovery eğrisi.....	43
Şekil 3.7.Didan kuyusundan hazırlanan örneğin spektrumun CH_3 sinyallerine ait Inversion Recovery eğrisi	44
Şekil 3.8.Didan kuyusundan hazırlanan örneğin NMR spektrumun CH_2 sinyallerine ait temsili Inversion Recovery eğrisi.	44

Şekil 3.9.Şelmo 1 kuyusu petrol ile hazırlanan örneğin 400 MHz NMR spektumu. Örnek 0,05ml ham petrol +0.95ml D ₂ O ihtiva etmektedir	45
Şekil 3.10. Şelmo 2 kuyusu petrol ile hazırlanan örneğin 400 MHz NMR spektumu. Örnek 0,05ml ham petrol +0.95ml D ₂ O ihtiva etmektedir	45
Şekil 3.11. Didan kuyusu petrol ile hazırlanan örneğin 400 MHz NMR spektumu. Örnek 0,10ml ham petrol +0.90ml D ₂ O ihtiva etmektedir	46
Şekil 3.12. Çizgi genişliği ölçümü için kullanılan CH ₂ ve CH ₃ spektrumları	47
Şekil 4.1. Şelmo 1 kuyusundan hazırlanan örneklere ait NMR piklerinin 1/T ₁ oranının konsantrasyona karşı grafiği	49
Şekil 4.2. Şelmo 2 kuyusundan hazırlanan örneklere ait NMR piklerinin 1/T ₁ oranının konsantrasyona karşı grafiği	50
Şekil 4.3. Didan kuyusundan hazırlanan örneklere ait NMR piklerinin 1/T ₁ oranının konsantrasyona karşı grafiği.	50
Şekil 4.4.a Şelmo 1 petrolü kullanılarak hazırlanan örneğin viskozitesinin içeriğindeki petrol sıvısı oranına karşı grafiklenmesi.	51
Şekil 4.4.b Şelmo 1 petrolü kullanılarak hazırlanan örneklerin durulma oranlarının viskozitesine karşı grafiklenmesi.	52
Şekil 4.5.Şelmo 1 Kuyusun Petrolü kullanılarak hazırlanan örneklerin kimyasal kaymalarının içeriğindeki petrol sıvısı oranına karşı grafiklenmesi.	54
Şekil 4.6.Şelmo 2 Kuyusun Petrolü kullanılarak hazırlanan örneklerin kimyasal kaymalarının içeriğindeki petrol sıvısı oranına karşı grafiklenmesi.	54
Şekil 4.7.Didan Kuyusun Petrolü kullanılarak hazırlanan örneklerin kimyasal kaymalarının içeriğindeki petrol sıvısı oranına karşı grafiklenmesi.	55
Şekil 4.8.Şelmo 1 kuyusunun petrol sıvısı kullanılarak hazırlanan örneklerin NMR pik çizgi yarı genişlik değerlerinden hesaplanan 1/T ₂ değerlerinin, örneğin içeriğindeki petrol sıvısı oranlarına karşı grafiğe geçirilmesi.	57
Şekil 4.9.Şelmo 2 kuyusunun petrol sıvısı kullanılarak hazırlanan örneklerin NMR pik çizgi yarı genişlik değerlerinden hesaplanan 1/T ₂ değerlerinin, örneğin içeriğindeki petrol sıvısı oranlarına karşı grafiğe geçirilmesi.	57
Şekil 4.10.Didan kuyusunun petrol sıvısı kullanılarak hazırlanan örneklerin NMR pik çizgi yarı genişlik değerlerinden hesaplanan 1/T ₂ değerlerinin, örneğin içeriğindeki petrol sıvısı oranlarına karşı grafiğe geçirilmesi.	58

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1.400 MHz NMR ile alınan petrol spektrumundaki piklerin kimyasal kaymaları	46
Tablo 4.1. Şelmo 1 kuyusu petrolünden hazırlanan örneklerin NMR spektrumundaki piklerin $1/T_1$ değerleri.	48
Tablo 4.2. Shelmo 2 kuyusu petrolünden hazırlanan örneklerin NMR spektrumundaki piklerin $1/T_1$ değerleri.....	48
Tablo 4.3. Didan kuyusu petrolünden hazırlanan örneklerin NMR spektrumundaki piklerin $1/T_1$ değerleri.....	49
Tablo 4.4. Şelmo 1 Kuyusu petrolünden hazırlanan örneklerin içeriğindeki petrol oranlarına karşı viskozite ve durulma değerleri.....	51
Tablo 4.5. Şelmo1 kuyusu petrolünden hazırlanan örneklerin NMR spektrumundaki piklerin kimyasal kayma değerleri.....	52
Tablo 4.6. Şelmo 2 kuyusu petrolünden hazırlanan örneklerin NMR spektrumundaki piklerin kimyasal kayma değerleri.....	53
Tablo 4.7. Didan kuyusu petrolünden hazırlanan örneklerin NMR spektrumundaki piklerin kimyasal kayma değerleri.....	53
Tablo 4.8. Şelmo 1 spektrumundaki piklerin çizgi yarı genişlikleri ve bunlardan elde edilen T_2 değerleri, hertz'e çevrilen (ppmx400) çizgi yarı genişliklerinden hesaplanmıştır.	55
Tablo 4.9. Şelmo 2 spektrumundaki piklerin çizgi yarı genişlikleri değerleri. T_2 değerleri, hertz'e çevrilen (ppmx400) çizgi yarı genişliklerinden hesaplanmıştır. 56	
Tablo 4.10. Didan spektrumundaki piklerin çizgi yarı genişlikleri değerleri. T_2 değerleri, hertz'e çevrilen (ppmx400) çizgi yarı genişliklerinden hesaplanmıştır.....	56
Tablo 4.11.Petrol spektrumundaki bazı piklerin röleksivitei.....	58
Tablo 4.12. Viskozite- $1/T_1$ ve viskozite- T_2 ilişkilerinin eğimleri.....	60
Tablo.4.13. CH_2 ve CH_3 moleküllerinin, petrol oranlarının artışına karşı, kimyasal kayma hızları.....	61
Tablo.4.14. R_2 -röleksiviteiinin kuyulara göre değişimi.....	62

SİMGELER VE KISALTMALAR

$1/T_2$: Spin- Spin Durulma Oranı

$1/T_1$: Spin- Örgü Durulma Oranı

C : Konsantrasyon

H : Planck Sabiti

H_0 : Dış Manyetik Alan

RF : Radyo Frekans

H_{XY} : H Yerel Alanın Xy- Bileşeni

Hyerel : H Yerel Alanı

I : Proton Spini

I_C : Spin Çevresi

MHz: Megahertz

MRI : Magnetic Resonance Imaging (MRG Manyetik Rezonans Görüntüleme)

NMR : Nükleer Manyetik Rezonans

R_1 : T_1 Rölaksivitesi

R_2 : T_2 Rölaksivitesi

S : Elektron Spinleri

T_1 : Spin- Örgü Durulma Zamanı

T_2 : Spin- Spin-Spin Durulma Zamanı

γ : Jiromanyetik Oran

τ : Korelasyon Zamanı

ω_0 : Spinin Dönme Hızı (Larmor Frekansı)

v : Frekans

1. GİRİŞ

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) olayı 1945 yılında fizikçiler tarafından bulunduğu için, ilk önce fizikte araştırma alanı buldu. Fizikçiler küçük molekül içeren sıvıları kullanarak, 1948 yılından itibaren, saf ve paramanyetik iyon içeren çözeltileri incelemeye başladılar(Bloembergen, 1948). Bu çözeltilerin spin-örgü (T_1) ve spin-spin (T_2) durulmalarına (rölaksasyon) yol açan mekanizmaların kuramlarını da ürettiler (Solomon, 1955). Aynı sıralar fizikçiler bir molekülün yapısını ayırışık pikler halinde ortaya koyan kimyasal kayma olayını tespit edip, ilgili kuramı da ürettiler (Pople, 1957). Bu nedenle 1950’li yıllardan itibaren NMR, kimyasal moleküllerin yapısının incelenmesinde de kullanıldı ve yapı tespitinin temel tekniklerinin en önemlisi oldu. 1960’lardan itibaren protein çözeltileri (Koenig ve ark., 1969; Bryant, 1996), 1970’li yıllardan itibaren de vücut sıvıları ve dokular NMR ile incelenmeye başlandı (Paula ve ark., 1977; McLachan,1980; Schuhmacher ve ark.,1987).

İlk kullanılan NMR spektrometrelerinde, rezonans sürekli dalga ile sağlanırdı. Bu nedenle ilk cihazlar sürekli dalga NMR olarak adlandırılırdı. Bu tip spektrometreler ile T_1 (spin-örgü) ve T_2 (spin-spin) zamanları, hassasiyet ile ölçülemiyordu. 1970’li yıllardan itibaren rezonansı atma ile sağlayan pulslu NMR cihazları üretildi. Ayrıca T_1 durulması için inversion recovery (IR) ve T_2 durulması için Spin-Eko ölçüm teknikleri geliştirildi (Meibom, 1958; Gupta ve ark., 1980). Bu teknik gelişmelerle beraber çeşitli kimyasal, biyolojik bileşenlerin yapısı ve moleküler dinamiği üzerine çalışmalar daha da yoğunlaştı (Wevers ve ark., 1994).

60’lı yıllarda 60 MHz ve 70’li yıllarda ise 100 MHz rezonans frekanslı cihazlar kullanılıyordu. Bu cihazlar ile büyük moleküllerin yapısında bulunan piklerin ayrıştırılması sağlanamıyordu. Daha sonraki yıllarda rezonans frekansı sürekli artan NMR spektrometreleri üretildi. Yüksek frekanslı cihazların üretilmesi, daha karmaşık kimyasal ve biyolojik moleküllerin incelenmesine yol açtı (Wevers ve ark., 1994). 90’lı yıllarda 800 MHz ve 2000’li yıllarda 1000MHz’lik NMR cihazları üretildi. Yüksek alan NMR cihazlarının büyük katkısı ile 2000’li yıllar bilimde Biyoloji çağı oldu. Yüksek frekans spektrometrelerinde “radiation damping” denilen olay sorunlara yol açtığından, petrol örnekleri daha çok düşük alan spektrometreleri ile incelenmektedir (Krishnan ve ark., 2013). Düşük alan spektrometreleri maliyet yönünden de avantaj sağlamaktadır.

NMR cihazında çözelti 5mm çapında tüpler içinde incelenirken, NMR'in tıptaki uygulaması olan Manyetik Rezonans Görüntüleme (MRG) cihazlarında insan geniş bir prob içinde incelenmektedir. Başlangıçta normal ve hasta kanlarının NMR T_1 durulma zamanlarının karşılaştırılması yapılırken, daha sonra kanserli ve normal dokuların durulma zamanlarının karşılaştırılması yapılmıştır (Damadian, 1971). NMR ile yapılan bu öncül çalışmalar, MRG yönteminin ortaya çıkmasına temel hazırlamıştır. Uzun yıllardan beri MR, rutin olarak, çeşitli hastalıkların tanısı için kullanılmaktadır. Ayrıca fonksiyonel MR, beyni anlayabilmek ve beynin fonksiyonlarını çözebilmek için, beyin araştırmalarında kullanılmaktadır (Desmond ve ark., 2002). Nükleer Manyetik Rezonans fizik, kimya, biyoloji ve tıp alanları dışında ziraat, mühendislik ve petrokimya alanlarında kullanılmaktadır.

Sonradan daha fazla kaynak verilmesi kaydıyla, petrokimyada incelenen konular şöylece özetlenebilir: Ham petrolün viskozitesi, difüzyon katsayısı ve durulma zamanları arasındaki ilişkinin incelenmesi; Ağır petrol-su ve petrol-yağ emülsiyonlarının özelliklerinin düşük olan NMR ile incelenmesi; Ham petrolün yüksek sıcaklıklardaki NMR T_1 ve T_2 durulmaları üzerine incelemeler; NMR teknikleri kullanılarak fracture karakterizasyonu; NMR ölçümleri vasıtası ile geçirgenlik tahmini; ham petrol ve ham petrol emülsiyonlarının viskozitelerini keşfetmek için granüller paketlerde ve kayalardaki su ve petrolün dinamiğinin NMR durulması yolu ile incelenmesi ve ham petrolün NMR durulma dispersiyon özelliklerinin incelenmesi; Petrofascal kor analizinde MR görüntüleme, NMR logging ve sıvı tiplemesi için yeni bir inversion metodu T_2 -D geliştirilmesi ve rezervuar kayalıklardaki sıvı kimliklendirilmesi için yeni NMR metotlarının geliştirilmesi (Abouelresh, 2016; Ajit ve ark., 2018; Alarcon-Montelongo ve ark., 2017; Nciri ve ark., 2014; Freedman , 2001: Hirasaki ve ark., 2003; Hercilio ve ark, 2012).

NMR, T_1 ve T_2 değerlerinin bir sıvının kompozisyona bağlı oldukları öteden beri bilinmektedir. Ham petrolün bileşiminin ise kuyunun bulunduğu coğrafik bölgenin toprak özelliklerine bağlı olduğu açıktır. Batman yöresi ham petrolü NMR ile incelenmediği için, batman yöresi ham petrolü kullanılarak yapılacak bir çalışma yeni ve orijinal nitelikte olacaktır. Bu alanda yapılacak yeni NMR çalışmalarına da veri tabanı sağlayacaktır. Diğer yandan petrol örneklerinin yüksek alan NMR spektrumundaki piklerin kimliklendirilmesi önceki çalışmalarda yapılmıştır (Edwards J.C., 2011). Ancak petrol örneklerinde yüksek miktarda proton bulunduğundan, doğrudan NMR ölçümlerinde Radyasyon Damping denilen bir etki görülür. Bu etki durulma

zamanlarının ölçümünü imkansız kılar. Petrol örneklerini yüksek miktarda $CDCl_3$ içinde çözdürülürerek, proton yoğunluğunun azaltılması ile, radyasyon damping etkisini ortadan kaldırmak mümkündür (Zengin ve ark., 2013). Bu yöntem de durulma zamanlarını, kimyasal kaymaları ve pik yarı genişliklerini ölçmemizi olanaklı kılar. Pik yarı genişliği ölçümleri, tek puls kullanımını gerektirdiğinden. T_1 ve T_2 ölçümlerine göre çok kısa zamanda gerçekleşen deneylerdir. Bu nedenle bu ölçümler, petrokimya çalışmalarında ve NMR log sürecinde, T_1 ve T_2 kullanımına alternatif olabilir.

Bu araştırmanın amacı $CDCl_3$ ve petrol sıvısını belli oranlarda karıştırarak hazırlanan çözeltilerden, önceki metodlarla elde edilen petrol sıvısı NMR piklerini yeniden üretmek; Batman yöresinde bulunan bazı petrol kuyularında alınan örneklerin T_1 durulma zamanlarını, pik yarı genişliğini, kimyasal kaymalarını 400 MHz'de incelemek; bu parametrelerin, karışımdaki petrol sıvısı oranı ve viskozite ile ilişkilerini araştırmaktır. T_1 durulmasına yol açan mekanizmaların ortaya çıkarılması, çalışmanın bir diğer amacıdır. Ayrıca çeşitli kuyulardan alınan sinyallerin $1/T_1$, türetilmiş $1/T_2$, çizgi yarı genişliği ve kimyasal kaymalarının karşılaştırılması ve bunların analizi araştırmanın amaçları arasındadır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1.Önceki Çalışmalar

Chang ve arkadaşları NMR kuyu logging işleminde de kullanılabilen teknik ve analizler, yeraltı petrol rezervuarları ve yeraltı su depolarının kimliklendirilmesi için de kullanılabilir. Bu çalışmada, çatlakların kimliklendirilmesi ve algılanması için, çeşitli NMR metotlarının elverişliliği araştırılmıştır. Çeşitli örneklerden elde edilen deneysel verilerin analizi sunulmuştur. Çeşitli çatlaklarda ortaya çıkan T_1 ve T_2 durulma zıtlıklarının, çatlaklardaki sıvıların sinyal katkılarını ayırmada ve gözenek matrisini oluşturmada yararlı olduğu gösterilmiştir. Çatlak kimliklendirilmesini daha net hale getirmek için, durulmaların ortalamaları diğer NMR teknikleri ile kombine olarak kullanılabilir (Chang ve ark.,1997).

Freedmanın yaptığı çalışmada Manyetik Rezonans Fluid (MRF) yöntemi yeni bir sıvı kimliklendirme yöntemi olarak takdim edilmiştir. MRF metodu, petrolün iki özelliğini esas alır: Mikroskopik bileşen viskosite modeli (cvm) ve multi-sıvı durulma modeli (CVM). Bu modeller ham petroldeki hidrokarbon karışımlarının moleküler difüzyon katsayıları ile NMR durulma zamanları arasında bir bağlantı tesis eder. Multisıvı durulma modeli, spin-eko sinyallerinin T_2 bozunumuna dayanır. Bu bozunum içsel spin-spin etkileşimlerinden, yüzey durulmasından manyetik alan homojensizliği dolayısı ile oluşan gradient'den ve sıvı moleküllerinin moleküler difüzyonu dolayısıyla olan zayıflamadan ileri gelebilir. Bu metot ile yağ viskozitesi, hidrokarbon geçirgenliği, asfalt ve hidrokarbon saturasyonu ve total gözeneklilik üzerine bilgi sağlanmıştır. Ayrıca suyun hacmi üzerine de bilgi sağlanmıştır. Bu metodun NMR log işleminde uygulanabilir en iyi metot olduğu öne sürülmüştür (Freedman ve ark., 2001).

Korb ve arkadaşları bu çalışmada farklı asfaltten konsantrasyonlarını içeren ağır ham petrolün NMR T_1 ve T_2 zamanlarını, viskositelerine bağlayan teori ve deneyler, ortaya konmuştur. NMR denklemleri VO^{+2} içeren ve yavaşça dönen asfaltın (makro yığınların) geçici gözenekli ağındaki bir boyutlu hidrokarbon öteleme difüzyonuna dayanır. n_c eşliğinin yukarısındaki n_c viskositeli ağır ham petrol için, etkili ID sınırlaması, Stokes-Einstein bağıntısından geçişlere yol açıyor. Burada translasyonel difüzyon katsayısı $D \propto 1/n$, n_c aşağısındadır. Asfaltın n_c civarında yığılıştır (topaklaşır). Teori, T_1 ve T_2 durulmalarının viskosite bağıllığı ile karşılaştırılmıştır. Teori, asfaltın konsantrasyonu değiştirildiğinde ham petrol için $D-T_2$ ve T_1-T_2 durulma özelliklerini yeniden üretebilmektedir. Bu bulgu, ölçümlerin kuyu diplerinde yapılması yönünden çok önemlidir. Petrol sıvılarının olay mahalli molekül dinamiğini incelemede de değerli bir yöntem sağlar (Korb ve ark., 2015)

Korb ve arkadaşları bu çalışmada, CPMG yöntemi kullanılarak NMR T_2 , 2 MHz'de ölçülmüştür. Dört ham petrol örneği 30-100°C derece aralığında değişen sıcaklıklarda incelenmiştir. 5 viskozite standardının T_2 cevabı aynı sıcaklık aralığında incelenmiş ve ham petrol T_2 verileri ile karşılaştırılmıştır. Bütün T_2 verileri iki bileşenli T_2 bozunun eğrisi göstermiştir. Bütün hidrokarbon karışımlarını fit eden universal bir eğri yoktur. Standartlar ve ham petrol bir tek eğriyi fit etmiyor. T_2 sıcaklıkla doğru orantılı ve viskozite ile ters orantılı olarak değişmektedir. Ham petrolün ortalama logaritma T_2 si, stok ham petrol viskosite bağıntısından hesaplanan viskosite değerine ilintilidir. Bu T_2 değeri, farklı viskositeli ham petrol değeri için oda sıcaklığında geliştirilmiş ve geniş kabul gören T_2 bağıntısı ile uyuşmamaktadır. Ham petrollerden

birinin viskozitesi sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğünde, o veriler oda sıcaklığı bağıntısını fit ediyor. API graviksi üzerine dayanan bağıntılardan elde edilen viskozite değerleri, yüksek sıcaklıklardaki ham petrol T_2 durulmasının iyi bir değerlendirmesini yapmak için yeterli değildir. Bu çalışma, yağ temelli çözünmüş çamur ve ham petrol ile yağ temelli çözünmüş çamurun karışımı üzerine daha ileri araştırmalar yapmanın gerekli olduğunu göstermiştir(Korp ve ark., 2014).

Ranhongand ve arkadaşları bu çalışmada farklı viskoziteli ham petrol örneklerinin NMR T_1 ve T_2 zamanları 2 MHz ve 23 MHz de ve de 5 ayrı sıcaklıkta ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar, T_1 zamanının larmor frekansına bağlı olduğunu göstermiştir. Frekansa bağıllık, ham petrolün artan viskozite/sıcaklık oranı ile daha da belirginleşiyor. Ölçülen frekanslar için, T_2 NMR frekanslarından bağımsız bulundu. Kuyu delinmesi esnasında alınan örnekleri ölçerken ve NMR frekansı 2 MH' den yüksek iken, T_1 dispersiyonu düzeltilmelidir (Ranhongand ve arkadaşları,2007)

Tan ve arkadaşları bu çalışmada, gradient manyetik alanındaki mekanizmalar temel alınarak; Eko katarı ve simülatif 2D NMR inversiyonu ayrıntılı tartışılmıştır. 2D NMR inversiyonu için, bir hibrid inversiyon metodu önerilmiştir. Bu öneri, sönümlü en küçük kareler metodunu temel alır ve budanmış tek değerli decompozisyon algoritmini düzeltir. Öncelikle spin yankıların bir serisi, bir gradient alanında, çoklu bekleme zamanları (T_{NS}) kullanılarak simule edilmiştir. Bu sentezlenmiş eko katarları hibrid metodu ile terslenmiştir. Terslenme sonuçları, verilen model ile tutarlıdır. Gas-Sa, hafif yağ-su, kirlı yağ-su gibi çeşitli sıvıların sayısal simülasyonu; farklı eko aralıkları olan T_{RS} ve T_{NS} için, bu hibrid metodu kullanılarak yapılmıştır. Çeşitli sıvı modellerindeki tersleme sonuçları üzerine farklı sinyal gürültü oranlarının etkisi de incelenmiştir. Sayısal Sümüilasyon hibrid metodu, optimize edilmiş gözlem parametrelerinin gaz-su ve petrol-su modellerinin sıvı tipine uygulanabili (Tan ve ark., 2013)

Song ve arkadaşlarına göre spin durulması moleküler yapı ve dinamiğe oldukça duyarlıdır. T_1 ve T_2 gibi duruma zaman sabitlerinin moleküler yapı ve dinamikle ilgisinin saptanması, etkili çok boyutta laplace inversiyon programının yokluğundan dolayı, zor olmaktadır. Bu çalışma, T_1 ve T_2 ilgi fonksiyonlarının elde edilmesi amacı ile, hızlı iki boyutta invers laplace dönüşümü için yeni bir bilgisayar algoritmasını geliştirmiştir. Gürültü genliği ile residuyel fit hataları arasında denge tesis etmek için, bir regülasyon yöntemi kullanılmıştır. Böylece gürültü varlığında, kararlı olarak kalan sonuçlar üretilmiştir. Bu algoritma üstel kernellerden başka fonksiyon türlerine de genişletilebilir. Bu algoritmanın etkinliği farklı sinyal gürültü oranlarında

teşhir edilmiştir. Ayrıca tuzlu su doyumlu kaya örneklerinin T_1 ve T_2 karakteristikleri de bu algoritma ile incelenmiştir (Song ve ark., 2002).

Fluery ve arkadaşları gözenekli ortama uygulanan küçük alan NMR ölçümleri çok geniş bir bilgi sağlamaktadır. Petrol endüstrisinde NMR ölçümlerinin önemli bir kullanım alanı, derinliğin fonksiyonu olarak, olay yeri geçirgenliğini belirlemektir. Böyle bir bilgi diğer yöntemlerle elde edilemiyor ve o bölgede petrol bulunup bulunmadığını kestirmek hususunda büyük rol oynar. Bu çalışmada NMR durulma zamanları ile geçirgenlik arasındaki bağı aydınlatılması esas alınmıştır. Böyle bir bağı ortaya konması, petrolün bulunduğu yerin fonksiyonu olarak, uygun bir kanun türetmek için yararlıdır (Fluery ve ark., 2001).

Alvares ve arkadaşları bu çalışmada ıslanırılık ölçme metotları, NMR kullanılarak, araştırılmıştır. Rezervoir kayaların ıslanırılık karakteristikleri özetlenmiştir. NMR tekniği, uygun olmayan rezervardaki ıslanırılığı değerlendirmek için yeni bir yöntem olarak önerilmiştir (Alvares ve ark., 2016).

Korb ve arkadaşları değişken alan şiddetlerinde ve sıcaklıklarda ölçüm yapabilen düşük alan NMR; yüzey difüzyon katsayıları, aktivasyon enerjileri ve yüzey benzerlik katsayıları gibi dinamik yüzey parametreleri üzerine bilgi sağlar. Bu parametreler üzerine bilgi edinmek için, doğal yağ taşıyan kayaların tanecik paketleri üzerinde NMR ile araştırmalar yapılmıştır. Yüzeyin paramanyetik safsızlığını değiştirmenin, gözenek boyutu ile NMR T_1 ve T_2 arasında çarpıcı farklı ilişkilere yol açtığı gösterilmiştir (Korb ve ark., 2003).

La Torraca ve arkadaşları bu çalışmada yüksek yoğunluklu ve yüksek viskoziteli ham petrolün NMR T_1 ve T_2 ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler petrol viskozitesini, su fraksiyonu ve petrol içindeki su emülsiyonunu değerlendirmek için kullanılmıştır. Yüksek yoğunluklu ve yüksek viskoziteli petrol, NMR logging cihazları ile ölçülenlerden daha hızlı durulan bileşenlere sahiptir. Bu durum petrol saturasyonu ve gözenekliliğin tahminini doğru yapmak için, NMR logging parametrelerinin düzeltilmesini gerektiriyor (La Torraca ve ark., 1998).

Zheng ve arkadaşları bu çalışmada, ağır petrolün uygulanması süresince, NMR spektrometresinin eko aralığı kısıtlılığını ortadan kaldırmak için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Yeni bir FID ölçümü GPMG'nin başlatılması öncesine için ilave edilmiştir. FID'den değerlendirilen başlangıç magnetizasyonu ile sınırlama ve ağır petrol için normal log dağılımı varsayımı altında örneğin düzeltilmiş T_2 durulma zamanı GPMG verilerinin yorumlanmasından elde edilebilir. Bu yeni metot NMR

spektrumlarının TE kısıtlamalarını kolayca ortadan kaldırır. Bu metot, ölçümlerde uygulanan TE den bağımsızdır. Bu metot yüksek sıcaklıklardaki ölçümlere uygulandı. FID'in ölü zamanı süresindeki anlamlı sinyal kaybından dolayı, aşağı sıcaklıklara extrapole edildi ve petrolün M_0 değeri önemsiz bulundu. Bununla beraber, oldukça düşen viskositeden dolayı 60° yukarısındaki M_0 eksropolasyonu gerçek bir değer olarak varsayıldı. Böylece, yüksek sıcaklık ekstrapolasyonu temel alınarak $\geq 60^\circ\text{C}$, düşük sıcaklıklardaki M_0 , Curie kanunu kullanılarak düzeltildi. Sonuç olarak ağır petrolün bazı petrofiziksel özellikleri (hidrojen endeksi, sıvı muhtevası ve viskozitesi), düzeltilmiş T_2 kullanılarak, değerlendirildi (Zheng ve ark., 2013).

Tan ve arkadaşları bu çalışmada bir boyutlu (1D NMR) logging teknolojisinin petrol sıvısını kimliklendirilmesinde bazı yetersizliklerinin olduğu vurgulanmış. 2D NMR tekniği ile iki boyutlu gözeneklilik parametrelerini daha iyi ölçülebileceği ve petrolü kimliklendirilmesinin daha iyi yapılabileceği vurgulanmıştır. Bu çalışmada T_2 durulması temel alınmış ve gradient alan NMR ile hybrid inversion metodu kullanılmıştır. Ölçümler manyetik alan gradienti ve eko aralığı değiştirilerek icra edilmiştir. Simülasyon deneyleride yapılmış ve sonuçları ayrıntılı tartışılmıştır. Ölçüm parametrelerinin inversion süreci üzerine olan etkisi araştırılmış ve analiz edilmiştir. Multi T_E aktivasyonundaki gözlem parametreleri optimize edilmiştir. Hybrid inversiyonunu, sıvı saturasyonunun tayinine uygulanmıştır. Hybrid metodu ve inversiyon sonuçları üzerine gürültü seviyesinin etkisini incelemek için, sayısal simülasyon deneyleri, farklı sinyal-gürültü oranları kullanılarak icra edilmiştir. Farklı farklı SNR'lerin sıvı tipi üzerine etkisi, üç farklı model kullanılarak tartışılmıştır (Tan ve ark., 2013)

Nciri ve arkadaşları bu çalışmada iki tür petrol giftinin karakteristikleri ortaya konulmuştur. Bu işlem çeşitli kimyasal teknikler ile H-NMR kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Element analizi, nüfuz yumuşama noktası ve viskosite gibi parametrelerin ölçümü üzerinden karakterizasyon sonuçları elde edilmiştir (Nciri ve ark., 2014).

Hirasaki ve arkadaşları petrol rezervuarlarının NMR kuyu log işlemi, yüksek sıcaklık ve basınçta; kayaların gözenek boşluklarındaki gaz, petrol ve suyun NMR ile saptanma sürecidir. Petrolün viskozitesi 1cp'den azdan başlayarak 10.000 cp'den daha çoğa kadar değişebilir. Petrol ile gaz tek bileşenli değildir aksine geniş bir bileşen topluluğuna sahiptirler. Gazdan arındırılmış ham petrolün log T_1 ve T_2 durulma zamanları, viscosite/sıcaklık oranı ve larmor frekansı ile orantılıdır. Gaz içeren canlı

petrolün durulma zamanları, ham petrol için bulunan bu ilişkiden sapar. Sapma petrolün metan muhtevası ile ilişkilendirilebilir. Kuyudaki doğal gaz metandan başka bileşenlere de sahiptir. Etan, propan, karbon dioksit ve azot gibi bileşenleri bağdaştırmak için karıştırma kuralları geliştirilmiştir. NMR log bulgularının yorumlanması, bileşimdeki farklı sıvıları ayırt etmek için, hem durulma ve hem de difüzyon katsayısını kullanır. Ham petrol bileşenleri geniş bir NMR spektrumuna sahiptir ve durulma zamanları dağılımı ve de difüzyon katsayısı dağılımı da bu spektrumla ilişkilidir. Bu ilişki, kaya gözeneklerindeki suyu ham petrolden ayırma işleminde kullanılır. Bu ilişki viskoziteyi değerlendirmede de kullanılır (Hirasaki ve ark., 2003).

Fantazzini ve arkadaşları çalışmasında gözenekli ortam Manyetik Rezonans topluluğu; değişik değişik farklı materyal ortamında sıvıların akışı, difüzyon, sıvı dağılımı ve gözenek boşluğunun karakterizasyonu için manyetik rezonans cihazını tercih olarak kullanan; dünyanın her tarafından bilim insanlarının geniş bir topluluğu olmaktadır. Bolonya Üniversitesi de bu konuda çaba gösteren yerlerden biridir. NMR durulma ölçümlerinden hareket ile; gözeneklilik, sıvı akışı, geçirgenlik, küçültülebilir su doyumu, residual petrol saturasyonu ve gözenek-sistem yüzeyi/hacim oranı gibi petrol alanı parametreleri arasında yeni ilişkiler bulunmuştur. Ayrıca hızlı algoritma mekanizmaları geliştirilmiştir. Elde edilen veriler yeni çalışmalara yol açmış ve farklı alanlarda durulma ölçümleri ile MRI birleştirminden de önemli bulgular elde edilmiştir (Fantazzini ve ark., 2005).

Jones ve Taylor burada ağır petrolün, petrol kumlarının ve de bunların su ve katı yüzey ile etkileşimleri üzerine bir çalışma sunulmuştur. NMR teknikleri, molekülden makroskopik büyüklüğe kadar mertebelene ölçümleri kapsar. NMR kayalardaki geleneksel petrolün incelenmesinden başlayarak gözenekli ortamdaki çok viskoz petrolün karakterizasyonuna kadar kullanıldı. Özellikle NMR rölaksometre ve diffusometre; petrolün, petrol tarlalarındaki suyun ve onların çevresinin kimliklendirilmesi için düşünüldü. Bir takım kuramsal düşüncelerden sonra, petrol viskozitesi, petrol kumları karakterizasyonu, ağır petrol emülsiyonları gibi konular ele alındı. Petrol bileşenleri ve asfaltın çözeltisinin davranış ve etkileşimleri üzerine çözücü etkilerinin neler olduğu konusu da ele alındı. NMR'ın petrol alanında paha biçilmez ve çok yönlü karakterizasyon aracı olduğu kararına varıldı (Jones ve Taylor, 2015).

Ahmad ve arkadaşlarına göre emülsiyonlar üzerinde yapılan Pulsu alan gradient spin-echo (PGSE) deneylerini yorumlamak için Packer ve Rees tarafından

önerilen prosedür, genellikle manyetik rezonans aracılığı ile damlacık büyüklüklerinin çözümlenmesi için kullanılır. Bu prosedür, birçok pratik durumda onun uygulanabilirliğini sınırlayan çeşitli varsayımlar üzerine dayanır. Bu sınırlamalar arasında (a) Spin-Ekho sinyalinin genliği, sürekli fazdan değil, sadece damla fazından etkilenmek zorunluluğu (b) damla büyüklüğü dağılımının şekli bir ön olası olarak düşünme zorunluluğu vardır. Bu çalışma (PGSE) sonuçlarını yorumlamak için yeni bir teori ortaya koyuyor. Ayrıca sınırlamaları aşmak için enine durulma zamanı oran deneyleri (CPMG adımı) ile difüzyon deneylerini eşleştiren yeni bir prosedürü tartışıyor. Çeşitli ham petroler içinde yayılmış su emülsiyonları üzerine yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar gösteriyor ki birleşik CPMG–PGSE metodu rastgele şekilli damla büyüklüğü dağılımını, emülsiyonun su/petrol oranını ara yüzeylerdeki manyetizasyonun bozunum oranını ve yüzey röleksivitesini açıklayabilmektedir. Bu yöntem su içinde petrol yayılımı veya petrol içinde su yayılımının taranmasına izin veriyor. Yöntem emülsiyon stabilitesinin değerlendirilmesine de uygundur (Ahmad ve ark.,2015).

Hercílio ve arkadaşları bu çalışmada plazma işlemine teslim edilen ağır Brezilya petrolünün fiziksel ve kimyasal özellikleri; su içeriği, zemin çökeltisinin ölçümü, termogravimetre ve reological özelliklerle birleşmiş düşük ve yüksek alan NMR ile araştırılmıştır. Çalışma gazı olarak CO₂ ve H₂ kullanılarak; ham petrol, dielektrik barrier yük boşaltım plazma reaktöründe işleme sokuldu. Sonuçlar, plazma işlemine tabi tutulan örneklerin su içeriğinin, işleme tabi tutulmamışlara göre, büyük düşüş gösterdiğini ve bunun viskozite düşüşüne sebep verdiğini göstermiştir. Anlamli bir kimyasal değişme, NMR ile gözlem yaparken, petrol oranında gözlenmiştir. Düşük alan NMR ile tayin edilen su miktarı, BSW ile elde edilen miktarlarla uyumlu bulundu. Bu sonuçlardan, düşük alan NMR cihazlarının, plazma işleminin ağır petrol üzerindeki etkilerini izleyen, petrol bileşenleri ve su üzerinde oluşan etkilerin ayrışmasına izin veren yararlı aletler olduğunu ortaya koydu (Hercílio ve ark., 2012).

Natália ve arkadaşları bu çalışmada dieseldeki biodisel miktarı, tek değişkenli ve çok değişkenli ayarlara sahip 1H NMR kullanılarak değerlendirilmiştir. İki tane tek değişkenli model değerlendirildi. İlki, olefinlerin sinyal alanlarının alifatiklerinkine oranı için kullanıldı. İkincisi ester metil gruplarının sinyal alanlarının alifatiklerinkine oranı için kullanıldı. Çok değişkenli model, kısmi en küçük kareler regresyonu kullanılarak inşa edildi. Sonuçlar, olefinler için kullanılan yöntemle ilişkin sinyal alanlarının kullanımın, PSL modeline benzer bir doğruluk sergilediğini gösterdi.

Bununla beraber, çok değişkenli model daha iyi analitik duyarlılığa, nicellemenin ve algılamanın düşük limitlerine sahiptir. Bir model inşası için sadece NMR kullanımı, tam spektrumu kapsayan geniş bir bilgi takımının kullanımından daha az etkili olabilir (Natália ve ark.,2016).

Barbosa ve arkadaşları dünyadaki değişik rezervuarlardan üretilen ham petrol, değişik kimyasal bileşimlere ve fizikokimyasal özelliklere sahiptir. Naftenik asit ve kükürt muhtevası petrolün özelliklerini değiştirebilir ve petrolün işlenmesini ve inceltmesini etkileyebilir. Total acid (TAN) ve kükürt miktarını tayin etmek için kullanılan geleneksel metotlar çok zahmetlidir ve bu süreçlerde zehirli organik çözücüler ve karmaşık analitik prosedürler kullanır ve örneği tahrip eder. Diğer yandan düşük alan NMR metodu (LF-NMR) böyle uygunsuzluklar göstermez. Bu çalışmada, çoklu lineeer regresyon (MLR) ile ilişkilendirilmiş LF-NMR; ham petroldeki total acid sayısının ve kükürt muhtevasının tayini için alternatif bir metot olarak kullanıldı. En küçük kareler metodu MLR kullanılarak, ham petroldeki TAN ve kükürt muhtevasını kestirmek için LF-NMR inşa edildi. Geliştirilen modeller TAN sayısını ve kükürt muhtevasını ortaya koydu. Bu inceleme LF-NMR'ın potansiyometrik titrasyona ve R-Ray floresans spektrometresine alternatif olduğunu ilk kez ortaya çıkardı(Barbosa ve ark., 2016).

Silva ve arkadaşları ham petroldeki metalloproteinlerin varlığı yıllardan beri bilinmektedir. Ancak yüksek moleküler ağırlık fazlarının kümelenmesi gibi petrol sıvılarının fiziko-kimyasal özellikleri üzerine bu metallerin rolünün ne olduğu bilinmemektedir. Bu çalışmada söz konusu özellikler, farklı moleküler modellemeler (Molecular Dynamics, Semi-empirical PM7 and Density Functional Theory) kullanılarak incelenmiştir. Bu modellerden ortaya çıkan birleşik yöntem söz konusu etkileşimlerin doğasını tanımlamamızı sağladı. Yani istifli moleküllerin elektronik yapısına nasıl hüküm olunuyor ve de nano ve mikro kümelerin şekillenmesinde ağır moleküllerin katılımı nedir sorularına cevap bulundu (Silva ve ark., 2017).

Aichele ve arkadaşları bu makale diffüzyon ölçen pulslu alan gradient (PFG-DE) NMR tekniğini tasvir ediyor. Bu teknikle elde edilen ham petrol emülsiyonlarının damla büyüklüğü dağılımı geleneksel pulslu alan gradienti teknikleri (PFG) ile elde edilenlerle karşılaştırıldı. PFG-DE tekniği, T_2 durulma zamanını ve damla büyüklüğü dağılımını beraberce temin ediyor. Buna ilaveten, PFG-DE tekniği damla büyüklüğü dağılımı için bir şekil varsaymıyor. PFG-DE ölçümlerinde kullanılan optimal parametrelerin seçimi için bir algoritim bu çalışmada tasvir edildi.

Emulsiyonize olmuş tuzlu suyun T_2 dağılımı ya ham petrolün veya kütle (bulk) tuzlu suyun dağılımı ile üst üste geldiğinde, PFG-DE tekniğinin damla büyüklük dağılımını çözümlendiği bilinir. Kısacası PFG-DE tekniğinin, bimodal dalga büyüklüğü dağılımını çözmeye uygun olduğu gösterilmiştir (Aichele ve ark, 2007).

Hughes ve arkadaşları monodispers su içinde ve yağ–yağ içinde su çift emulsiyonları mikroflüidik cam aletler kullanılarak hazırlandı ve de tabaka bileşenlerinden uzak inşa edildi. Kullanılan aletler, sistemlerin kullanım ve montajı için pratik idi. Bu aletler dış damla boyutu 100 μm 'den 40 μm uzanan çift emulsiyonları üretme yeteneğinde idi. Cihazın nasıl çalıştırıldığına bağlı olarak, tekil veya çoğul su damlalarını ihtiva eden çift emulsiyonlar üretildi. Çift emulsiyonun farklı fazlarındaki suyun dağılımı ve iç su damlası yarıçapı üzerine bilgi edinmek için, pulslu alan gradient self diffusion NMR deneyleri; monodispers su içinde, yağ–yağ içinde ve su çift emulsiyonları üzerinde icra edildi. Böylece self diffuzyon verilerine regularizasyon yöntemleri uygulanarak ulaşıldı. Bu yöntemler kullanılarak, osmotik basınç dengesizliğine karşı çift emulsiyonların kararlılığı; su damlalarının iç boyutundaki değişme zamanla gözlenerek, takip edildi(Hughes ve ark., 2013).

Abouelresh yaptığı çalışmada NMR analizi, taramalı elektron mikroskobu görüntüleme (SEM), x-ışınları kırınımı, kaya-deneme ısı ayrışımı gibi ince tabaka petrografisini inceliyen geniş bir analiz dizisi, Suudi Arabistanın Qusaiba Shale(QS) bölgesindeki organiklerce zengin gözenekli tabakaları incelemek için kullanıldı. İncelenen örnekler koyudan hafif gri, yapraksıdan alt yapraklı, mikalı, kalkerli olmayan, yüksekçe betonlanmış killi yaprak taşlarından ibaretti. Qusaiba Shale petrografik analizinden kimliklendirilmiş üç litofasiyel alüvyonlu–killi tabakalaşmış kil taşı, kilce zengin kil taşı ve mikaca zengin kiltası litofasiyelerini içeriyor. XRD analizi QS bölgesinin ana minerallerinin, prit ve albitin küçük miktarları kadar, quartz, K-feldspar, mika, illit, clorit olduğunu gösterdi. İncelen örnekler %1,4 den %1,82 kadar derecelenen total organik içeriğe (TOC) sahipti ve T_{max} değerleride 472 den 572C^0 kadar mertebelenen aralıkta değişiyor. SEM analizi QS'nin çeşitli mertebede gözenek boyutlarına ve tiplerine ev sahipliği yaptığını gösterdi. Analiz üç grup gözenekliliği tanımamıza izin verdi: İnorganik bağlantılı, organik bağlantılı, mikroçatlak bağlantılı gözeneklilik gibi. Quartz kil, mika ve prit mineral taneciklerin organik bağlantılı gözenekliliğe ev sahipliği yapan ana parçacıklardır. Organik bağlantılı gözeneklilik tipinin boyutu; gözenek boyutu: bir mikrometreden küçük, saçılmalı, izole ve nokta şeklindedir. İncelenmiş örneklerin NMR T_2 zamanı 1,1 ile 2,8 pu değerli bir

gözenekliliğe işaret ediyor. Maksimum değer kil zengini kil taşı litofasiyelerine, minimum değer ise alüvyonlu-killi tabakalaşmış kiltası fasiyelerine atıf edildi. İlave olarak T_1 durulma zamanı 6,6 ile 0,9 pu arasında bir gözeneklilik veriyor. En yüksek değer kilce zengin kiltası litofasiyelerine karşılık gelirken, en küçük değer alüvyonlu killi tabakalaşmış kiltası litofasiyelerine karşılık geliyor. T_1 spektrumu 1ms'den küçük başat ana pikli ve 10 ms civarında yerleşmiş ikincil pikli bir bimodal konfigürasyon sergiliyor. Önceden SEM analizi tarafından işaretlendiği üzere; hem T_1 ve hem de T_2 , organik bağlantılı mikrogözenekliliğin QS'in total gözenekliliğine katkıda bulunduğunu açıklıyor. Bununla beraber inorganik bağlantılı gözeneklilik özellikle mika ve kil parçacıklarının içinde olanlar da QS'in gözenekliliğine katkıda bulunuyor (Abouelresh, 2017).

Yong ve arkadaşları farklı killi yapraktaşı litofasiyelerinin yapraktaşı petrol hareketliliği, petrollilik ve rezervuar özellikleri; mikroskop, argon iyonu parlatma teknolojisi, NMR, SEM ve expulsion simülasyonu kullanılarak incelendi. Petrolce zengin yapraklar ile litofasiyel tipler arasındaki ilişki analiz edildi. Bu analizlerin sonunda petrol yönünden zengin olan litofasiyeler ortaya konuldu (Yong ve ark., 2016).

Freedman ve arkadaşları Nükleer manyetik rezonans (NMR) logging (kayıt), ilk olarak 1960'larda; nükleer manyetik log (NML) araçlarının, Dünya'nın manyetik alanında ham serbest basınç ölçümleri yapmak amacı ile tanıtıldı. NML araçları 1980'lerin sonunda hizmetten çekildi. Modern pulslu-NMR araçları 1990'ların başlarında tanıtıldı. Bu teknolojik gelişme, bu alandaki değerlendirmeleri önemli ölçüde etkiledi. Günümüzde kablolu ve çeşitli günlüğü kaydetme (LWD) araçları ve hizmetleri mevcuttur (Freedman ve ark., 2006).

Zhang ve arkadaşları bu makalede, farklı bir ham petrol; reçine, balmumu ve asfaltten bileşeni ile simüle edilen suyun arayüzey özellikleri; arayüzey tensiyometresi, yüzey viskoelastisitesi ve yüzey potansiyeli enstrümanları ile araştırılmış ve sonuçlar daha sonra emülsiyon stabilitesi ile ilişkilendirilmiştir. Sonuçlar, reçineler tarafından oluşturulan O/W (su-içinde-yağ) emülsiyonunun ara yüzey geriliminin daha düşük olduğunu ve ara-yüz kesme viskozitesinin mumlarla oluşturulandan daha yüksek olduğunu göstermektedir. Ayrıca, reçineli O/W emülsiyonu, en büyük mutlak zeta potansiyeline sahiptir ve dolayısıyla en yüksek stabiliteyi gösterir. Mumlu O/W emülsiyonu, en düşük ara yüzey kesme viskozitesine sahip olan en düşük stabiliteyi sunar. Farklı olarak, W/O (su içinde yağ) emülsiyonunun asfalttenler ile stabilitesi en

güçlü olanıdır. Bunu reçineler veya mumlar takip eder. Bunun başlıca sebebi, yüzey aktif filmin en güçlü dayanımı ile sonuçlanan, asfaltların ve suyun ara yüzey kesme viskozitesinin en büyük olmasıdır. Bu çalışma, petrol bilimi ve endüstrisi için yararlı olabilecek reçineler ve asfaltların neler olduğunu ortaya koyuyor ve emülsiyon stabilitesi mekanizması hakkında daha fazla bilgi sunmaktadır (Zhang ve ark., 2016).

Tan ve arkadaşları Nükleer manyetik rezonans (NMR) özellikleri, organik şeylerin depolanmasını incelemek için kritik bilgiler sağlar. Haynesville Shale'nin NMR petrofiziksel deneylerinde, enine durulma süresinin (T_2) özellikleri analiz edilmiştir. Şeylerin T_2 dağılımının şekil ve amplitüdüne göre, Haynesville Shale iki tipte kategorize edilebilir: Sürekli ve süreksiz T_2 spektrumları. Aşırı yoğunluklu gözeneklilik ile karşılaştırıldığında, NMR gözenekliliği genellikle organik şey için göz ardı edilir. Bu nedenle, kontrol eden faktörler detaylı olarak incelenir. NMR gözenekliliği ve kil hacminin korelasyonları, toplam organik karbon (TOC) içeriği, kerojen içeriği ve pirit volümetrik konsantrasyonu, pirit ve kerojenare inşası olarak dominant faktörler katogorisinde kabul edilmiştir. Daha sonra yeni bir NMR gözeneklilik düzeltme modeli önerilmiştir. Ayrıca, NMR binporositesine dayanan geçirgenlik modeli oluşturulmuştur. Su, gaz ve yağ doyumu modelleri de gözeneklilikteki gaz doygunluğu ve NMR arasındaki korelasyonlarla belirlenmiştir. NMR T_2 dağılımı, kerojen ve adsorbe edilmiş gazın bağlı sıvı kısmında yer aldığını ve gaz deposunun, serbest gazdan ziyade emilen gaz olarak baskın olduğunu gösterir. Çalışma, gaz taşıyan şeyler için bir petrofizik yorumlama yöntemi sunmaktadır (Tan ve ark., 2015).

Kadkhodaie ve arkadaşları Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) logu, rezervuar ve rezervuar olmayan ufukları hassas bir şekilde değerlendirmek için kullanılan petrol aramalarındaki en değerli kayıtlardan biridir. Porozite kütükleri (nötron, yoğunluk, sonik) ile birlikte, NMR log hidrokarbon yatak aralıkları gözenekliliği ve geçirgenliğini tahmin etmek için kullanılır. Mevcut çalışma, yapay akıllı sistemlerin kullanılmasıyla konvansiyonel iyi log verisinden NMR T_2 dağılım verilerinin tahmin edilmesine odaklanmaktadır. Bu çalışmada geliştirilen akıllı modeller kullanılarak T_2 logaritmik ortalama (T_2LM) değerleri ile birlikte kombine manyetik rezonans (CMR) T_2 dağılımının sekiz bin gözenekliliği tahmin edilmektedir. Burada uygulanan metodoloji, NMR T_2 dağılımı ve T_2 logaritmik ortalama verilerinin tahmin edilmesi için akıllı sistemlere (CMIS) sahip bir komite makinede bireysel modellerin sonuçlarını birleştirir. Bulanık mantık (FL), adaptif nöro bulanık sistem (ANFIS) ve

yapay sinir ağıları (YSA), CMIS'in akıllı uzmanları olarak kullanılmaktadır. NN modelleri dört farklı eğitim algoritması (Levenberg – Marquardt (LM), ölçeklenmiş konjugat gradyanı (SCG), bir basamaklı sekant (OSS) ve esnek geri yayılımı (RP)) ile geliştirildi ve en iyi olanı optimal NN olarak seçildi. CMIS uzmanı. CMIS, her bir uzmana basit ortalama ve ağırlıklı ortalama yöntemleri ile bir ağırlık faktörü atar. Ağırlıklı ortalama katsayılarını elde etmek için bir genetik algoritma (GA) optimizasyon tekniği kullanılır. Sonuçlar, GA ile optimize edilmiş CMIS'in, NMR T_2 eğrisini ve T_2 LM verilerini belirli bir geleneksel kuyucuk günlük kümesinden sentezlemek için tek başına hareket eden bireysel uzmanlardan daha iyi performans gösterdiğini göstermektedir (Kadkhodaie ve ark., 2014)..

Corbeanu ve arkadaşları büyük çaplı çamur kayıpları, iyi günlük kayıtları, sismik veriler, gözlemlenen uyum sorunları ve performansta önemli farklılıklar, bölgesel bir Shuaiba rezervuarında gelişmiş bir kırılma sistemi olduğunu göstermektedir. Bu tür kırıkların uygun karakterizasyonu, rezervuar akışkan akışının ve üretiminin modellenmesinde kritik bir rol oynar.

Kırılma koridorları Shuaiba rezervuarlarındaki baskın akışkan akış yollarıdır ve bu çalışmanın odak noktasıdır. Mekansal dağılımı ve iletkenlik; sondaj, kayıt, çekirdek, sismik ve iyi performansa dayalı entegre analiz ile karakterize edilir. Kırık sistemini daha iyi anlamak için tektonik yapı öyküsü, gerilim gerilme değişimi ve kayaç mekanik stratigrafisi gibi jeolojik analizler yapılmıştır.

Genel olarak iyi performans, bölgesel alanlar boyunca kırık dağılımı ile açıkça ilişkilidir. Üretimin erken aşamalarında, su baskınından önce, iletken kırılma koridorları alttaki akiferleri üreticilere bağlamış ve zaman zaman yüksek gerilimli alanlarda erken su atılımı ile sonuçlanmıştır. Su enjeksiyonunun uygulanmasının ardından, bu kırılma koridorları bazı enjektörleri ve üreticileri de bağlar. Sonuç olarak, devam eden gelişme bu kırık koridorlarını tanımayı ve haritalamayı gerektirir. Bu durum son yatay kuyularda doygunluk verisi edinerek yapılır. Sondaj görüntü verileri ile birlikte, kırık koridorlarının genişliği ve konfigürasyonu karakterize edilebilir.

Üç boyutlu kırık modellemesinde pratik bir yaklaşım alınmıştır. Kırılma koridorları mevcut tüm statik ve dinamik verileri entegre edilerek 3D olarak yorumlanır. İletkenlikler dinamik veriler ve çamur kayıpları kullanılarak yüksek, orta ve düşük olarak sınıflandırılır. Kırılma dağılımı ve akış özellikleri; rezervuar eğriliği, gün içindeki stres alanı, yapı düzeni ve mekanik stratigrafi gibi jeolojik olarak daha öngörülebilir niteliklerle ilişkili veya bunlarla kısıtlıdır.

Yukarıda tarif edilen yaklaşımları kullanarak, kırık sisteminin daha iyi bir karakterizasyonu geliştirilmiş ve su yüzey performansını daha iyi tahmin etmek için bir dinamik simülasyon modelinde kullanılmak üzere bir jeolojik modele aktarılmıştır (Corbeanu ve ark,2014).

Walsh ve arkadaşları küçük çaplı bir nükleer manyetik rezonans (NMR) kayıt aracı geliştirilmiş ve Amerika Birleşik Devletleri ve Avustralya'da çeşitli alanlarda saha test edilmiştir. Yeni bir tasarım yaklaşımı, çapı 2 inç kadar küçük olan açık veya PVC kaplı deliklerde çalıştırılabilen nispeten ucuz ve küçük çaplı problemler üretmiştir. Yüzey elektroniği ve çeşitli downhole problemleri dahil olmak üzere komple sistem, çeşitli hidrojeolojik ortamlarda küçük çaplı izleme kuyularında başarıyla test edilmiştir. Doğrudan itmeli bir makine ile yerleştirilebilen problemin bir varyantı da geliştirildi ve sahada test edildi. Yeni NMR kayıt aracı, yeraltı suyu çalışmaları için önemi olan güvenilir, doğrudan ve yüksek çözünürlüklü bilgiler sağlar. Bu teknoloji Özellikle toplam su içeriğinin (doymuş bölgedeki toplam gözeneklilik veya doymamış bölgede nem içeriğinin) doğrudan ölçülmesini ve gözenek büyüklüğü dağılımının nispeten değerlendirilmesini (hareketli su içeriğine bağlı) ve hidrolik iletkenliğin tahminlerini sağlar. NMR ölçümleri yardımcı verilerle iyi bir uyum sergiliyor (Walsh ve ark.,2013).

Mitchell ve arkadaşları Manyetik rezonans görüntüleme (MRG) tıbbi tanı ve materyal biliminde iyi bilinen bir tekniktir. Laboratuvar ölçekli petrofiziksel kaya çekirdeği analizini alanında MRG'nin rolü son otuz yıldır önemli bir değişime uğramıştır. Başlangıçta, tıp ve kimya için MRI uygulamalarında daha yüksek manyetik alan güçlerinden yararlanmaya yönelik sürekli bir sürüşün yanı sıra, çekirdek analizinde de aynı eğilim izlenmiştir. Bununla birlikte, heterojen gözenekli ortamlarda elde edilebilen üç boyutlu çözünürlük, katı ve sıvı arasındaki manyetik duyarlılık kontrastı nedeniyle doğal olarak sınırlıdır. Sonuç olarak, tipik gözenek çaplarının uzunluk ölçeğinde görüntüleme çözünürlüğü pratik değildir ve bu nedenle çekirdek tıkaçların MRI'sı pahalı manyetik rezonans tesislerinin uygunsuz kullanımı olarak görülmüştür. Son zamanlarda, laboratuvar ölçekli çekirdek analizinde MRG kullanımında bir paradigma kayması olmuştur. Odaklama, artık laboratuvar manyetik rezonans iyi kayıt araçlarından (yani, ortak bir ölçüm fiziği) elde edilen verilere doğrudan benzer veriler elde etmektir. İyi kayıt enstrümantasyonu ile tutarlılığı korumak için, laboratuvar ölçeğinde en iyi (T_2) gevşeme süresinin – endüstri standardı ölçüsünün iyi kayıt altına alınmasında-dağıtımlarının ölçülmesi arzu edilir. Bu T_2 dağılımları, bir göbek-tıpanın uzunluğu boyunca uzamsal olarak çözülebilir. Laboratuvar ortamında düşük alan

mıknatısların kullanılması, sadece manyetik alan kuvveti iyi kayıt aletlerinininkine yakın olduğu için değil, aynı zamanda manyetik duyarlılık kontrastının minimize edildiği ve kantitatif görüntü vokselinin elde edilmesine izin verdiği için çekirdek analizi için optimaldir. Sıvı hacmine doğrudan ölçeklenebilen (veya piksel) yoğunluklar. Makroskopik kaya heterojenliğinin basit belirlenmesinin ötesinde, petrolün su veya kimyasal maddelerle zorla yer değiştirmesinin izlenmesi, kılcal basınç eğrilerinin belirlenmesi ve ıslanabilirliğin tahmin edilmesi için üç boyut çözünürlüğün kullanılması mümkündür. MRG'nin petrofizikteki geçmişi gözden geçirilir ve sıkıştırılmış algılama yeniden yapılandırması ve yetersiz örneklenmiş verilerin Bayes çıkarım analizi gibi ileri veri işleme teknikleri'de dahil olmak üzere gelecekteki yönler dikkate alınır. Bu gözden geçirme, kaya çekirdeği analizine odaklanmakla birlikte, tarif edilen teknikler, çimentolar, topraklar, seramikler ve katalitik malzemeler gibi genel olarak gözenekli ortamlara daha geniş bir bağlamda uygulanabilir (Mitchell ve ark.,2013).

Rakhmatullin ve arkadaşları üç hafif ve bir ağır ham petrol örneği ölçümleri yapıldı.Yüksek çözünürlüklü nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopi yöntemleri kullanılarak, aromatik moleküllerin kantitatif fraksiyonları ve petrol hidrokarbonları oluşturan fonksiyonel gruplar belirlendi ve farklı viskozite ve orjinli yağ örneklerinin karşılaştırmalı analizi yapıldı (Rakhmatullin ve ark., 2018).

Morgan ve arkadaşları düşük alanlı (LF) nükleer manyetik rezonans (NMR), özellikle ham petrolle ilgili araştırmalarda değeri giderek artan çok yönlü bir tekniktir. Viskozite ve Amerikan Petrol Enstitüsü (API) yerçekimi araştırması alanında, endüstriyel özellikler ile oldukça ilgilenmektedir, çünkü ilk parametre üretim için bir engel olabilirken, ikincisi ürünü değerlendirmek ve pazarlamak için kullanılır. Böylece, Viskozite ve API yerçekimi modelleri, enine durulma süresi (T_2) ve ham petrolün nispi hidrojen indeksi (RHI) kullanılarak Espirito Santo eyaletinde geliştirilmiştir. Modeller, viskozitesi 23,75 ila 1801,09 mPa arasında değişen 50 örnek ($R^2 > 0.96$) ve 16,8 ila 30,6 arası API yerçekimi için iyi bir güvenilirlik derecesi göstermiştir. Amerikan Test ve Malzemeler Derneği (ASTM) 7042-04 standartlarına göre, API ve viskozite tarafından hesaplanan değerlerle birlikte, doğrulama için 15'ten fazla "bilinmeyen" örnek kullanılmıştır. Son olarak, bu çalışma, T_2 ve RHI aracılığıyla, yukarıda bahsedilen fizikokimyasal özellikleri tek bir hızlı ve güvenilir ölçüm temelinde eşzamanlı olarak tahmin etme olasılığına göre sınıflandırmak için yeni bir yol önermektedir (Morgan ve ark., 2014).

Maltseva ve arkadaşları bu çalışmada dispersan S5A varlığında zaman içinde asfaltların agregasyonunu, foton korelasyon spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Asfaltların tolüen çözeltilerine dağıtıcının eklenmesi, agregatların büyüklüğünü azaltır, büyümelerini stabilize eder ve oldukça uzun bir süre için agregasyon oranını azaltır. Büyüme stabilizasyonu, asfaltlarda, 0,4-4 dispersan oranına ulaşılır (Maltseva ve ark., 2017).

Yunxia ve arkadaşları bu çalışmada, laboratuvarında off-line düşük alan ¹H NMR ile ölçümleri etkileyen ana faktörler, 255 ham petrol örnek kullanılarak; PLS algoritması tarafından oluşturulan sağlam bir kalibrasyon modeli üzerinde ele alınmıştır. Ön ısıtma sıcaklık, yağ örneklerinin viskozitesi ve spektral analizlerin çözünürlüğü üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Spektral ölçümlerin tekrarlanabilirliği, yağ örneklerinin metal ve mum içeriği tarafından etkilenmiştir. Yüksek balmumu içerikli yağlar için balmumu türleri, spektral ölçümlerin tekrarlanabilirliğini etkileyebilecek tayin sırasında kristalleşmeye başladı. Bu faktörler, online analiz sürecinde düşük alan NMR sistemi kullanıldığında, ön ısıtma cihazlarının ve filtre ünitesinin neden gerekli olduğunu kanıtlamıştır. Araştırma, düşük alanlı NMR'nin online uygulaması için çok önemlidir (Yunxia ve ark., 2014).

Alarcón-Montelongo ve arkadaşları Meksika'da ağır ve ekstra ağır ham üretim artmaktadır ve bu durum özellikle taşımacılık nedeniyle çeşitli konuların ele alınmasını gerektirmektedir. Akışkanlaşmayı sağlamak amacı ile boru hatlarındaki ham viskoziteyi ve sürtünme direncini azaltmak için bazı fiziksel süreçler kullanılmış ve bu amaçla kimyasal ürünler de uygulanmıştır. Bazı fizikokimyasal süreçler söz konusu olsa da, gerçek moleküller arası etkiler çok az bilinmektedir. Bu çalışmada, bir miktar viskozite indirgeyici ilave edilen fazla ağır ham petrolün bileşim değişikliklerini değerlendirmek için Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) kullanılmıştır. Ürünün %5'ini ekleyerek, %25 viskozite azaltımı 25°C'de elde edildi. Bu örneğin NMR spektrumları, tipik olarak 0,5 ve 3,5 ppm'de üst üste gelen sinyaller (ham petrolle ilgili) ve 3,6 ppm'de bir tekli ve çoklu sinyaller gösterdi. Doz edilmeyen örnek için farklı olan 5,34 ppm; bu davranış, karışımdaki viskozite düşürücünün varlığı ile ilişkilidir. Ayrıca, dozlanan ürünün, faz ayrımı olmaksızın ham maddenin orta fraksiyonuna kümelediği de kanıtlanmıştır (Alarcon-Montelongo ve ark., 2017).

Mondal ve Kumar bu çalışmada hidrojen içeriği, tüm petrol ürünleri için önemli bir parametredir. Çünkü spesifik uygulama için ürünlerin performansı, içerikteki hidrojen konsantrasyonuna bağlıdır. Ayrıca, hidrojen içeriği, üretim işlemi sırasında

kalite kontrolü için bir ölçü olarak kullanılabilir ve kullanılan katalizör tarafından yönetilen ürünlerin kalitesini değerlendirebilir. Bu nedenle, MS ve HSD gibi petrol ürünlerini elde etmek için, farklı katalizörlerin pilot ölçekli değerlendirmesi, rafinerilerde sorun giderme sırasında problem çözmede önemli bir rol oynamaktadır. Değerlendirme çalışmaları sırasında katalizörün performansı, herhangi bir katalitik işlemde hidrojen tüketimine ve kütle dengesine bağlıdır. Farklı petrol ürünlerinin üretimi sırasında toplam hidrojen tüketimini hesaplamak için, IBP'den 530+ °C ye kadar tüm petrol fraksiyonlarında hidrojen içeriğinin hesaplanmasına izin veren nükleer manyetik rezonans (NMR) tekniğine dayanan evrensel bir yöntemin geliştirilmesi için çaba gösterilmiştir. Yöntem, bilinmeyen örneklerin H içeriğinin tahmin edildiği kantitatif referans standardı olarak ilk kez heksametildisiloksan (HMDSO) kullanılmaktadır. Yeni geliştirilen yöntem, herhangi bir ek deney yapılmadan belirli bir örnekte etanol harmanlanmış yakıtın H/C ve O/ C oranını da belirleyebilir. Yirmi beş model bileşik için hidrojen içeriği yaklaşık yüz petrol fraksiyonları ile birlikte belirlendi. Mevcut ASTM D5291 ve geliştirilen NMR spektroskopik temelli yöntemler arasında iyi bir korelasyon olduğu bulundu. ASTM D5291'in uygun olmadığı düşük kaynama noktalı petrol fraksiyonları için, verileri ilişkilendirmenin doğrudan bir yolu yoktur. Bununla birlikte, bazı model bileşikler için tahmin edilen hidrojen içeriği, yüksek bir korelasyon $R^2 = 0.998$ gösterirken, teorik değerler ve tahmini değerler arasında, dolaylı olarak geliştirilen yöntemi doğrulamaktadır. Kökeni, bileşimi, kaynama aralığı ne olursa olsun, her türlü petrol ürününde hidrojen içeriğinin tahmini için evrensel NMR bazlı bir yöntem geliştirilmiştir (Mondal ve Kumar, 2015).

Ajit ve arkadaşları bu çalışmada NMR spektroskopisi, ağır petrol fraksiyonlarını karakterize etmek için yararlı bir araç olmaya devam etmektedir. Son birkaç yıl içinde, üç teknikteki ilerlemeler, ağır petrol fraksiyonlarını ve katalizörleri karakterize etmek ve bu önemli hammaddelere ilişkin anlayışımızı önemli ölçüde geliştirmek için yeni yollar açmıştır: 1). ağır petrol fraksiyonunun parafine ayrılması için kil-jel adsorpsiyon kromatografisinin dahil edilmesi, aromatik ve polar fraksiyonlar, Brown-Ladner yönteminin daha dar fraksiyonlara genişletilmesini sağlamıştır; 2). Difüzyon Spektroskosi (DOSY), geleneksel spin etkileşimlerinde yer almayan boyut, şekil, kütle ve yük gibi moleküler özelliklerine bağlı olarak ağır petrol fraksiyonlarını ve asfaltenleri karakterize etmek için çekici bir araç olmaya devam etmektedir; 3). Gelişmiş enstrümantasyonun bulunması, Dinamik Nükleer Polarizasyon (DNP) uygulamasının daha yüksek manyetik alanlara doğru genişlemesini sağladı ve

heterojen katalizörleri ve ağır petrol fraksiyonlarını karakterize etmek için yeni sınırlar açtı (Ajit ve ark., 2018).

Muhammad ve Azeredo bu çalışmada Brezilya ham petrol örneklerinin ¹H NMR spektrumları ve enine gevşeme zamanı (T_2) dağılımları hafiften ekstra ağırlığa kadar ölçülmüş ve Hiyerarşik Kümeleme Analizi (HCA) ve Temel Bileşen Analizi (PCA) ile karşılaştırılmıştır. Kısmi En Küçük Kareler Regresyon (PLSR) modelleri, ham petrol viskozitesini ve yoğunluğunu, bireysel NMR cevaplarından türetilen Amerikan Petrol Enstitüsü (API) gravürleri açısından tahmin etmek için geliştirilmiştir. Durulma temelli modeller, 0,220 log cp ve 1,027 API standart bir tahmin hatası (SEP) ile hem viskozite hem de API için daha iyi tahmin performansı sağladı. Ek olarak, iki farklı NMR yanıtı arasındaki sinerjistik etki, ilk kez, spektrum ve durulma verilerinin tek bir PLSR modeline birleştirilmesiyle değerlendirildi. Hibrit spektrum sentezi model bağımsız modellere göre üstün performans sağladı (Muhammad ve Azeredo, 2014).

Silva ve arkadaşları ağır ham petrol karışımlarının karakterizasyonunda son teknoloji ürünleri sunulmuştur. Bu karakterizasyon, gaz kromatografisi (GC), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), ince tabaka kromatografisi (TLC), kızılötesi spektroskopisi (IR), Raman spektroskopisi, nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi ve kütle spektrometresi (MS) gibi farklı tekniklerle yapılabilir. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi, farklı ve karmaşık ham petrol karışımlarında, tek tek hidrojen ve karbon atomlarının kimyasal yapısı hakkında bilgi sağlama yeteneğinden dolayı tercih edilen tekniktir. NMR spektrumlarının yeni NMR teknikleri ve farklı çok değişkenli veri analizlerinin geliştirilmesi ile yorumlanmasında kaydedilen ilerleme, hidrokarbonların karakterizasyonu ve fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında ilgili bilgi verebilir. Bu ilerlemeler Rafineri endüstrisinin işleyişini, ham bileşim hakkında daha iyi bir bilginin sonucu olarak, iyileştirebilir (Silva ve ark., 2011).

2.2.Temel NMR Teorisi (Kuramı)

2.2.1.Çekirdeğinin (Protonun) Manyetik Özellikleri

NMR olayına, ^1H , ^{13}C , ^{17}O ve ^{31}P gibi çekirdeğinde çiftlenmemiş spin bulunan atomlar uygundur. Ancak ^1H dışındaki atomlar izotop atomlar olup, bu atomlarda çiftlenmemiş spin sayısı fazla değildir. Oysaki H atomu sadece tek bir proton içeren ve doğada bolca bulunan bir atomdur. Bu nedenle H atomunun proton çekirdeği NMR için en çok kullanılan çekirdektir ve proton NMR yaygın kullanılan NMR türü olmaktadır. (Yılmaz ve Korunur, 2012).

Çekirdekdeki protonun kendi ekseninde dönmesi, proton üzerinde sürekli akım halkalarından oluşan bir yapıya yol açar. Bu sürekli akım halkaları proton çevresinde yerel manyetik alan kurar. Söz konusu yerel manyetik alana yol açan etki I vektörü ile temsil edilir. Bu vektöre spin denir. Bir akım halkasının uzayda kurduğu alan, klasik fizikte M ifade edilirken; bunun analogu, kuantum fiziğinde μ vektörü ile gösterilmektedir. Öte yandan klasik fizikteki analogundan hareket ile, $\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$ olarak alınır. μ vektörü dönen protonun etkisinin yerine geçmekte ve aşağıdaki şekilde görüldüğü üzere, küçük bir mıknatısın kurduğu alanın benzeri bir alan kurmaktadır (Şekil 2.1a ve b).



(a) (b)

Şekil 2.1. (a) I spininin kurduğu yerel alan (b) Çubuk mıknatısın kurduğu yerel alan (Yılmaz ve Korunur, 2012)

$\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$ eşitliğindeki γ parametresi çekirdeğin jromanyetik oranı olmaktadır. Bu oran

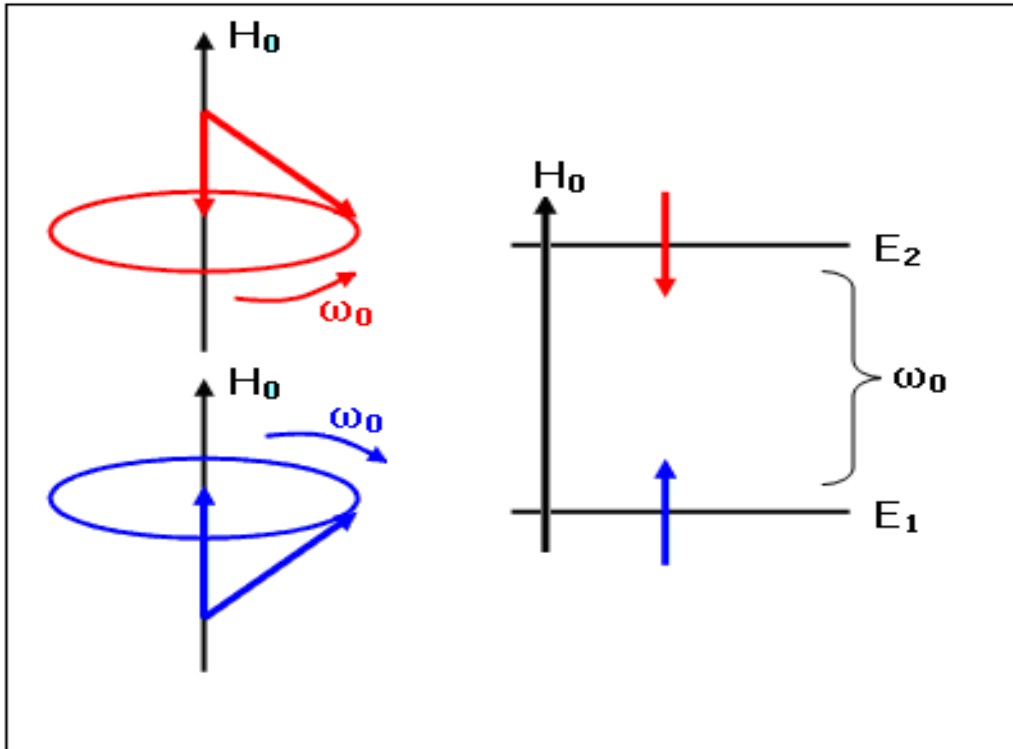
$$\gamma = \frac{g_N \mu_N}{\hbar}$$

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} \quad (2.1)$$

ile verilir. Burada g_N ve μ_N sırası ile çekirdeğin g-çarpanı ve çekirdek magnetonunu göstermektedir. e ile m_p ise proton yükü ve kütlesi olmaktadır.

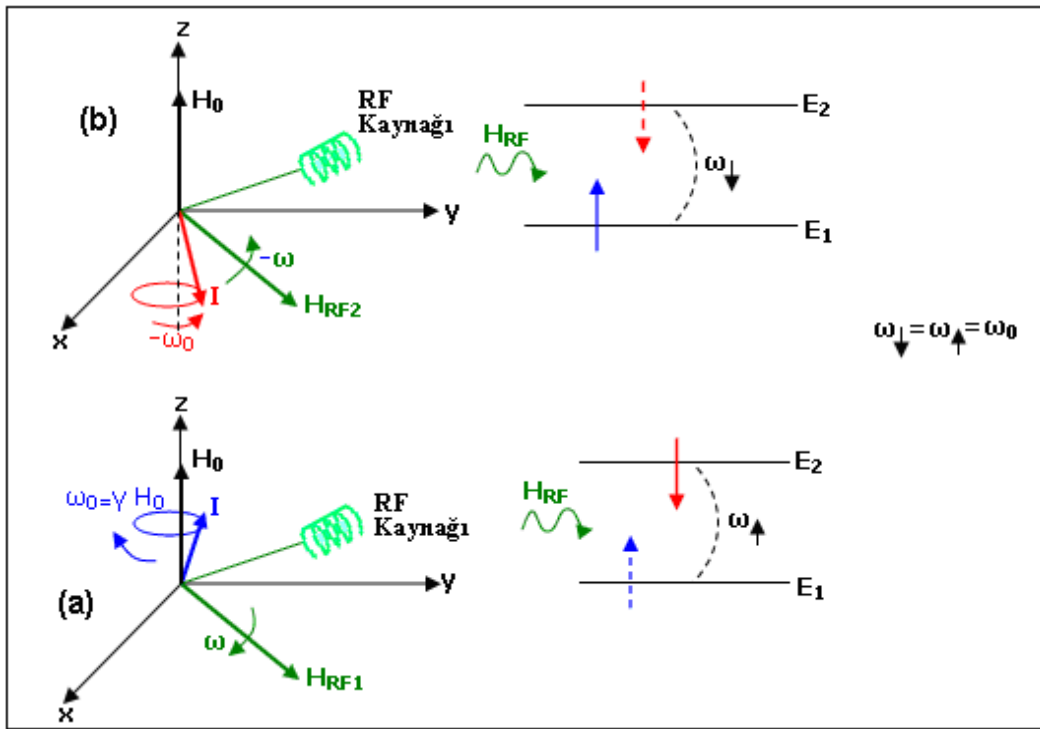
2.2.2. Dış Manyetik Alanın Tek Spine Etkisi

$\vec{H} = H_0 \hat{k}$ gibi z yönünde komulandırılmış bir dış manyetik alanına I spini konulduğunda; spin alan etrafında ya saat yönünde yada saatin tersi yönde döner. Dönme hızı $\omega_0 = \gamma H_0$ olmaktadır. Saat yönündeki dönme, hunisel bir hareket gibi iken; saate ters yöndeki dönme ise, ters hunisel hareket olarak görülür (Şekil.2.2). Her bir dönme şekli ya da hunisel ve ters hunisel hareketin her biri, bir enerji seviyesine karşılık gelir. Kuantum mekaniksel hesaplama, hunisel hareketin alt enerji seviyesine ve ters hunisel hareketin üst enerji seviyesine karşılık geldiğini göstermektedir (Yılmaz ve Korunur, 2012). Bu durum da Şekil.2.2 görülmektedir.



Şekil 2.2. $I=1/2$ spinli bir çekirdeğin H_0 dış manyetik alan içerisindeki farklı iki yönelimi ve bu yönelimlere karşılık gelen enerji seviyeleri (Yılmaz ve Korunur, 2012).

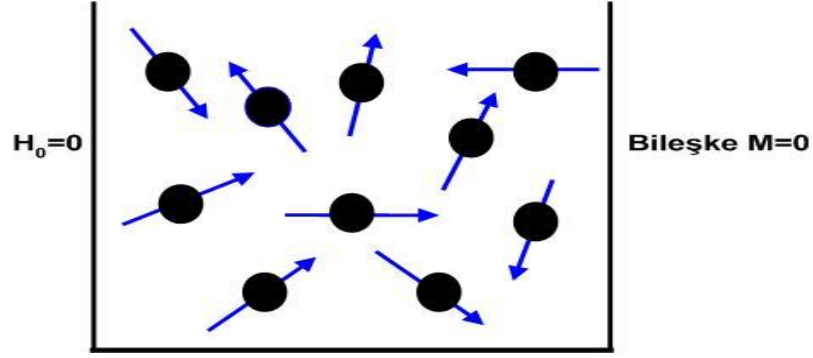
Radyo frekans (RF) alanı, x-y ekseninde dönen bir alandır. Bu alan birbirine dik iki bileşenli olup, bileşenlerden birinin hızı ω iken diğerini hızı $-\omega$ dir. $\omega = \omega_0$ olunca RF alanı ve I spini aynı hız ile dönerler. Bu durumda sistem enerji soğurur ve hunisel hareket ters huni hareketine dönüşür. Diğer bir söyleyiş ile alt enerji seviyesindeki spin yön değiştirerek üst enerji seviyesine geçer. Bu olaya rezonans adı verilir. Zamana bağlı pertürbasyon teorisi, üst seviyeye geçiş olasılığının alt seviyeye geçiş olasılığına eşit olduğunu göstermektedir. RF alanı ile I spini arasındaki etkileşme ve rezonans durumları Şekil 2.3 de görünüyor (Yılmaz ve Korunur, 2012).



Şekil 2.3. Bir spinin enerji soğurma ve salma mekanizmaları (Yılmaz ve Korunur, 2012)

2.2.3. Dış Manyetik Alanın Spin Topluluğuna Etkisi ve Boltzmann Dengesi

$H_0=0$ iken, bir spin topluluğundaki spinler her yöne rastgele yönelirler. Bu neden ile spin topluluğunun bileşke manyetik momenti olan M mıknatıslanmasının değeri sıfırdır. Bu durum Şekil 2.4 temsil edilmiştir (Yılmaz ve Korunur, 2012)..

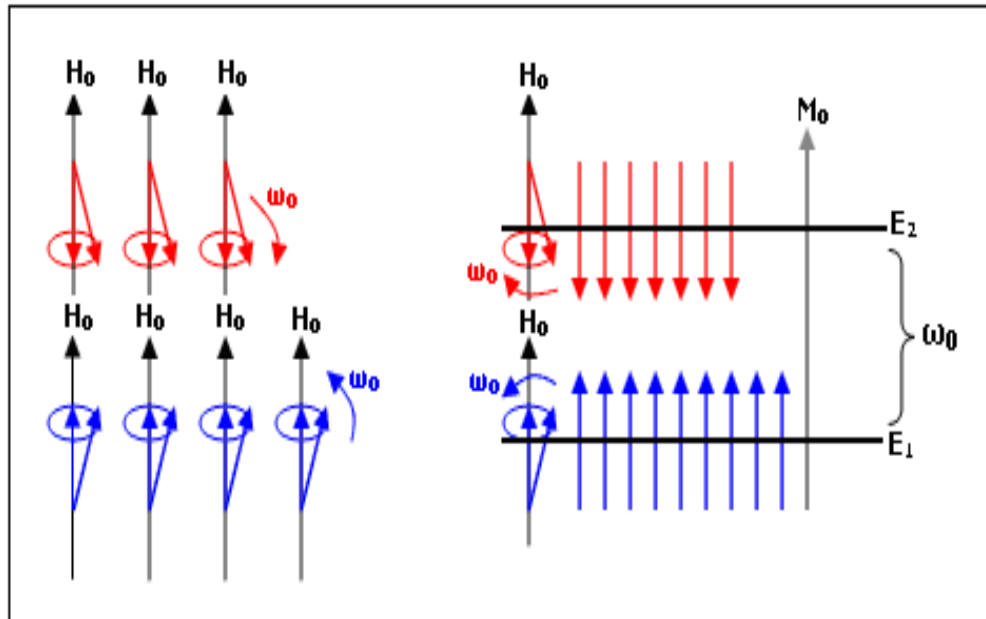


Şekil 2.4. Dışmanyetik alanın yokluğundaki spin topluluğunun manyetik momentlerinin yönelimi (Yılmaz ve Korunur, 2012)

$\vec{H} = H_0 \hat{k}$ alanına yerleştirilen bir spin topluluğu, yukarıda çizilen iki enerji seviyesine, Boltzmann kuralına göre yerleşir. Bu durumda alt (N_1) ve üst (N_2) enerji seviyelerindeki yerleşmeler

$$N_1 = C e^{-E_1/kT} \text{ ve } N_2 = C e^{-E_2/kT} \quad (2.2)$$

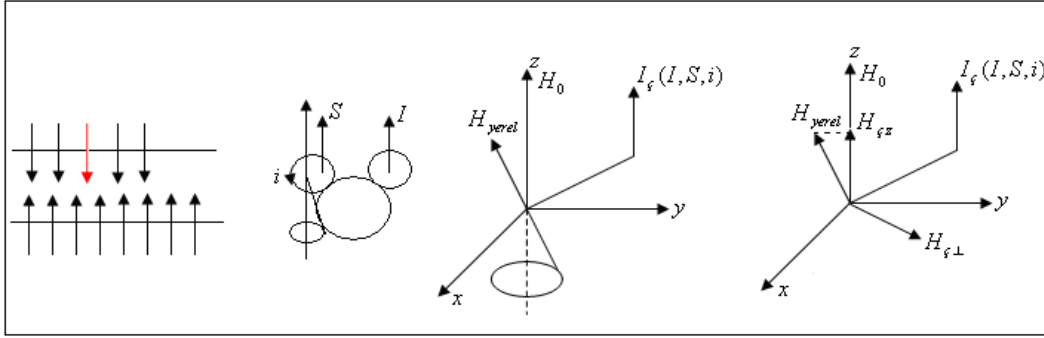
bağıntıları ile verilir. Bu bağıntılara göre, alt seviye yerleşen spin sayısı üst seviyenin ikinden daha fazla olmaktadır. $N_1 - N_2$ farkı, $\vec{M} = M_0 \hat{k}$ gibi bir mıknatıslanmaya karşılık gelir. NMR sinyali, M mıknatıslanmasından üretilir (Yılmaz ve Korunur, 2012). Enerji seviyelerine dağılım ve M_0 mıknatıslanması Şekil 2.5'te görülmektedir.



Şekil 2.5. Dış manyetik alan içerisinde bulunan spin topluluğu ve Boltzmann dengesi (Yılmaz ve Korunur, 2012).

2.3. T_1 ve T_2 Durulmalarına Yol Açan Etkileşme Türleri ve Bu Etkileşmeleri Modüle Eden Hareketler: Mikroskopik Anlatım

H_0 alanı etrafında dönen bir spin yalıtılmış durumda olmayıp, çeşitli çevrelerin etkisi altında bulunmaktadır. Bu çevreler: hemen yakınında bulunan I spini, S spini ve i akımları olmaktadır. Kısaca I_ϕ ile gösterilen çevreler, Şekil 2.6 'da görülmektedir (Yılmaz ve Korunur, 2012).



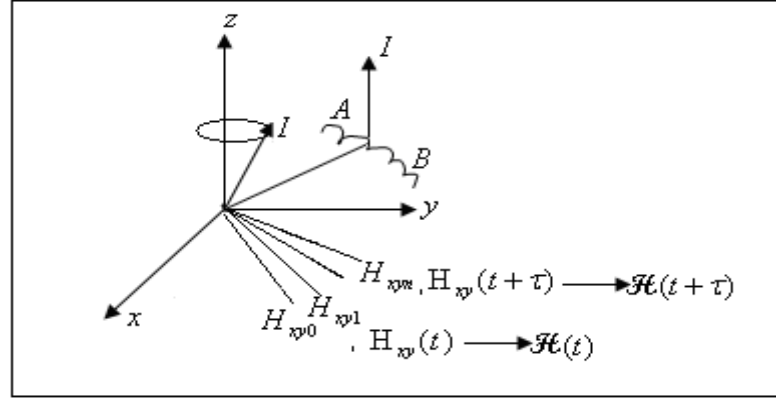
Şekil 2.6. Bir spinin bulunduğu yerde yerel alan kuran çevrelerin şeması.

Şekil 2.6 gösterilen I_ϕ spini, I'nın bulunduğu yerde bir yerel manyetik alan kurar. H_{yerel} ile gösterilen bu alanın, biri x-y düzleminde diğeri z yönünde iki bileşeni vardır. z yönündeki bileşen H_0 manyetik alanına eklenerek ve H_0 değerini farklılaştırarak dipolar genişlemeye ve T_2 durulmasına yol açar. $H_{\phi x-y}$ ile gösterilen bileşen yani x-y düzlemindeki bileşen ise, $-\infty$ sonsuzdan $+\infty$ sonsuza kadar giden değişik ω frekanslı alan bileşenlerine sahiptir. Söz konusu frekans dağılımının nedeni, I_ϕ nin gözlem altındaki sipine göre yaptığı bağıl hareketler olmaktadır. x-y düzleminde dönen yerel alanın açısal hızı $\omega = \omega_0$ olunca sistem enerji soğurur. Diğer yandan $\omega = -\omega_0$ eşit olunca da sistem enerji salar. Bu süreçte bir spinin enerji salma olasılığı, enerji soğurma olasılığından daha yüksektir (Yılmaz ve Korunur, 2012).

Petrol örneklerinin durulmalarının dipolar kaynaklı olduğu ortaya konulmuştur (Hirasaki, 2003). Petrol sıvısı içindeki paramanyetik safsızlıkların da T_1 ve T_2 durulmaları etkiledikleri bilinmektedir (Nciri, 2014). Bu nedenlerle, ham petrolün T_1 ve T_2 durulmalarını incelemeyen önce, dipolar ve paramanyetik durulma mekanizmalarını açıklamada yarar vardır.

NMR spektrometreleri, genel olarak 16000 farklı dönme grubu seçerek, NMR sinyali üretmektedir. Ancak istenirse daha fazla grup da seçilebilir. Bu demektir ki çevre olmadığı zaman M_0 olan mıknatıslanma, komşu I spinlerinin varlığında 16000 alt mıknatıslanmaya ayrılmıştır. Bunun diğer anlamı spin yalıtık olduğu zaman bir tek çizgi olan üst enerji seviyesi; komşu I spinlerinin varlığında genişlemeye uğramıştır.

$H_{xy\varphi}$ alanına gelince; komşu bir molekülün çarpması sonucu, gözlem altındaki molekül rastgele dönmelere maruz kalır; Bu dönmelerin bir sonucu olarak $H_{xy\varphi}$ alanı da döner (Şekil 2.9). Daha öncede söylendiği üzere dönen alanın ω frekansının ω_0 'a eşit olması durumunda enerji yutulur. $\omega = -\omega_0$ iken de enerji salınır ve böylece T_1 durulması meydana gelir (Yılmaz ve Korunur, 2012).



Şekil 2.9. Gözlem altındaki spinin, komşu spininin doğurduğu H yerel manyetik alanının H_{xy} bileşenlerinden etkilenmesini gösteren şema (Yılmaz ve Korunur, 2012)

Bir spin sisteminde avogadro sayısı kadar spin ve bir o kadar çevre bulunmaktadır. Çevre H_0 alanına eklemeler yapar $H_1, H_2, H_3 \dots H_n$ alanlarının kurulmasına ve ayrıca bu alanlara bağlı olarak M_0 'ın $M_1, M_2, M_3, \dots, M_n$ alanlarına yol açmalarına yol açar.

Yukarıda anlattığımız olay bir tek spin ve bir tek çevre arasındaki etkileşim için resmedilmiştir. Oysaki söylendiği gibi avogadro sayısı kadar spin ve yine o kadar da çevre vardır. Bütün spinlerin ve çevrelerin etkilerinin dikkate alınması gerekmektedir. Bu durum dikkate alındığında, durulma sürecine giren adımlar şöyle özetlenebilir;

a) Bir spin ve çevresinin etkileşimini ifade eden bir hamiltonyen vardır. Hamiltonyenin ardışık değerlerinin çarpımı oto-korelasyon fonksiyonu olarak tanımlanır ve $G(\tau)$ gösterilir. x-y düzleminde $G(\tau)$

$$G_{xy}^{1-t/t}(\tau) = \mathcal{H}_{xy}(\tau) \mathcal{H}_{xy}(t + \tau) \quad (2.3)$$

ile verilir. Bu denklemdeki $\mathcal{H}_{xy}(\tau)$ sistemin hamiltonyenini gösterir.

b) t , hareketin başlangıç anı ve τ ise ardışık H_{xy} alanları arasındaki ilginin sona erdiği andır. İncelediğimiz sistemde Avogadro sayısı kadar spin bulunduğundan $G(\tau)$ 'nin ortalamasını almamız gerekir. Ortalama alındıktan sonra

$$G_{xy}^{1-t/t}(\tau) = \overline{\mathcal{H}_{xy}(\tau) \mathcal{H}_{xy}(t + \tau)} \quad (2.4)$$

olarak yazılır.

c) İncelenen sistem için $G(\tau)$ fonksiyonunun Fourier Dönüşümü, frekans spektrumu olan $J(\omega)$ ifadesini verir ve

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (2.5)$$

olarak yazılır. Brownian hareketler için;

$$G(\tau) = G_0 e^{-t/\tau} \quad (2.6)$$

şeklinde olup, bu ifadeyi $J(\omega)$ bağıntısında yerine yazarsak;

$$J(\omega) = G_0^2 \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.7)$$

elde edilir.

d) Diğer taraftan durulma oranları $J(\alpha\omega)$ ' ların ($\alpha = 0,1,2,\dots,n$) karışık bir fonksiyonudur ve

$$\frac{1}{T_1} = f(J(\alpha\omega)) = f\{J(\omega) + J(2\omega)\} \quad (2.8)$$

$$\frac{1}{T_2} = f\{3J(0) + 5J(\omega) + 2J(2\omega)\} \quad (2.9)$$

şeklinde verilir. Böyle bir bağıllık, matematiksel analizden çıkarılmaktadır. Dipolar etkileşmelerin varlığında ($I_\varphi=I$) ve H₂O çözeltilerinde $1/T_1$ ve $1/T_2$ röleksasyon oranları aşağıdaki formüllerle verilir (Bahçeli, 1996):

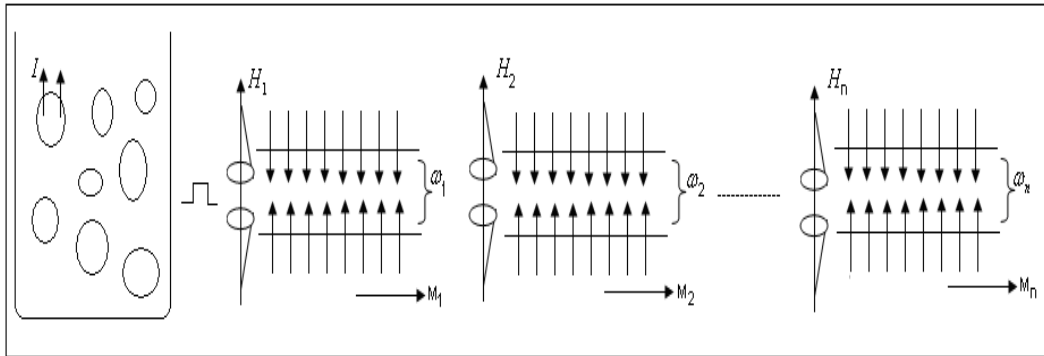
$$\frac{1}{T_1} = \frac{6}{20} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \left(\frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{4\tau}{1 + 4\omega^2 \tau^2} \right) \quad (2.10)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{6}{40} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \left(3\tau + \frac{5\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{2\tau}{1 + 4\omega^2 \tau^2} \right) \quad (2.11)$$

2.3.2. Paramanyetik İyonlar Yoluyla Rölaksasyon

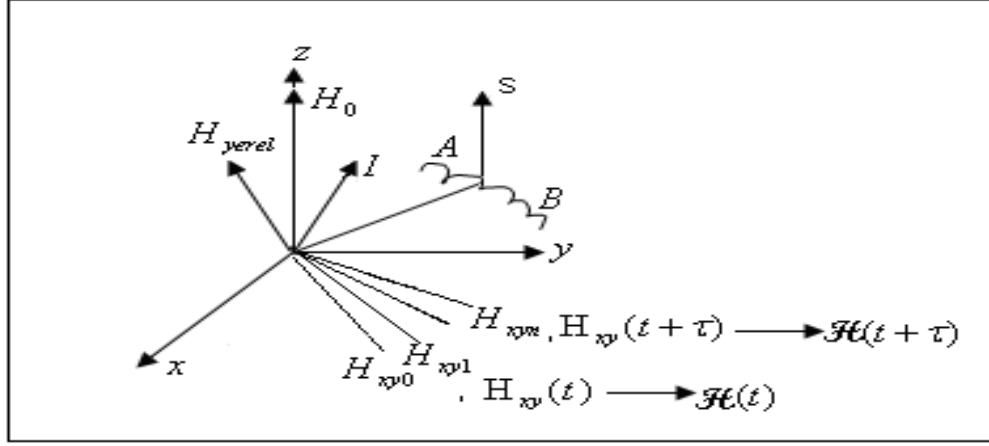
Petrol rezervlerinin yeryüzünün değişik coğrafyalarına dağıldığı bilinmektedir. Her coğrafyanın rezerv bileşeni diğerlerinden farklıdır. Yani petrol sıvısının viskozitesi, içerdiği tuzlar ve paramanyetik iyonlar konumdan konuma değişebilir. Bu nedenle paramanyetik durulmanın kuramsal incelenmesi önem kazanmaktadır.

RF alanı vasıtası ile doyum durumuna getirilmiş yani alt ve üst enerji seviyeleri eşitlenmiş n farklı grubun enerji seviyeleri diyagramı şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.10. Sature edilmiş spin sistemi ve y-eksenine yatmış mıknatıslanmalar.

Gözlem altındaki spine komşu spin, Şekil 2.1’de resmedildiği üzere, bu kez elektron spinini olsun. Diğer bir söyleyiş ile yerel alanlar elektron spinini olan S tarafından kurulmaktadır (Yılmaz ve Korunur, 2012).



Şekil 2.11. Proton spininin komşusu olan elektron spinini ve rölatif hareketi.

Bu durumda I ile S arasındaki etkileşme hamiltonyeni aşağıdaki gibidir.

$$\mathcal{H}(t) = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{H}_{yerel} \quad (2.12a)$$

$$\mathcal{H}(t) = (\gamma_I \gamma_s) \hbar \left[\frac{\vec{I} \cdot \vec{S}}{r^3} - 3 \frac{(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} \right] \quad (2.12b)$$

Sistemdeki tüm I-S etkileşmeleri göz önüne alınarak denklem 2.4 teki gibi bir otokorolasyon fonksiyonu tanımlanır.

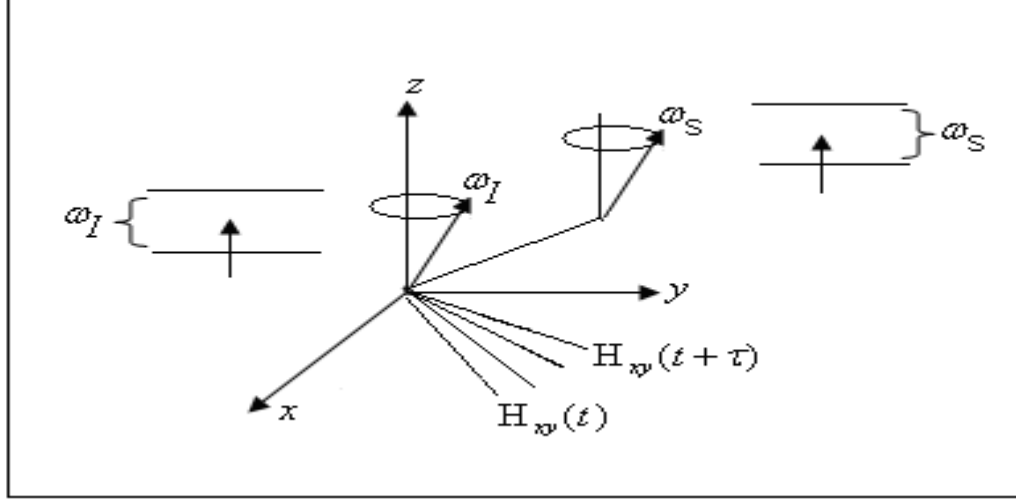
$$G(\tau) = \overline{\mathcal{H}_{xy}(\tau) \mathcal{H}_{xy}(t+\tau)} \quad (2.13)$$

$G(\tau)$ nın fourier transformundan $J(\omega)$

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (2.14)$$

olarak ifade edilir. Buradan hareket ile durulma formülleri elde edilir.

S' in varlığı durumunda x-y düzlemindeki manyetik alanları değiştiren ve bu alanlara değişik frekansları kazandıran etki, S spinin dış manyetik alan içerisinde yön değiştirmeleridir (Yılmaz ve Korunur, 2012). Bu durum Şekil 2.12' de gösterilmiştir.



Şekil 2.12. Elektron spininin enerji seviyesindeki bağlı hareketi(Yılmaz ve Korunur, 2012).

Denklem 2.14 ten hareket ile yapılan ayrıntılı işlemlerden, aşağıdaki durulma formülleri elde edilir(Solomon,1955).

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{10} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{r^6} \left(\frac{\tau}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau^2} + \frac{3\tau}{1 + \omega_I^2 \tau^2} + \frac{6\tau}{1 + (\omega_I + \omega_S)^2 \tau^2} \right) \quad (2.15)$$

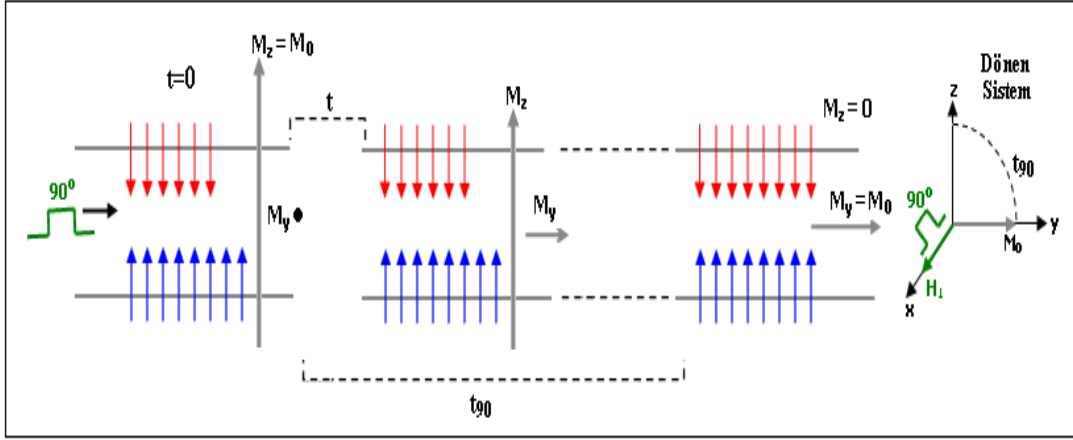
$$\frac{1}{T_2} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{20 r^6} \left(4\tau + \frac{\tau}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau^2} + \frac{3\tau}{1 + \omega_I^2 \tau^2} + \frac{3\tau}{1 + \omega_S^2 \tau^2} + \frac{6\tau}{1 + (\omega_I + \omega_S)^2 \tau^2} \right) \quad (2.16)$$

2.4. NMR T₁ ve T₂ Durulma Zamanları: Makroskopik Anlatım.

2.4.1. 90° Pulsu Spin-Örgü Durulma Zamanı (T₁) ve İnversion Recory Metodu

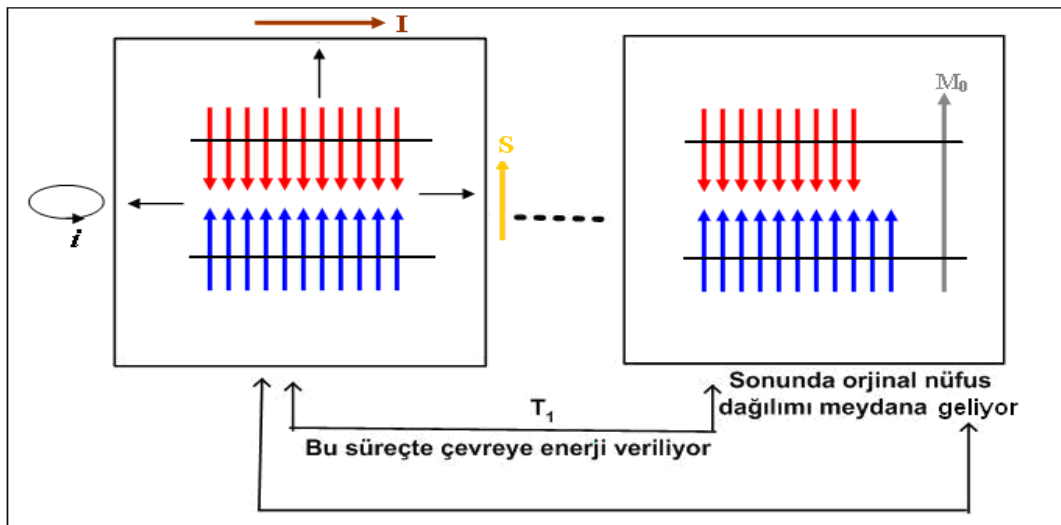
Mikroskopik açıdan bakıldığında boltzmann dengesinde bulunan bir spin sistemine RF (H₁) alanı uygulandığında, belli bir süre sonunda iki seviyenin spin sayıları eşitlenir. Makroskopik açıdan ve dönen sistemden bakıldığında, söz konusu süre sonunda, M₀ manyetizasyon y yönüne yatar. Manyetizasyonun z ekseninden y eksenine

dönmesi esnasında geçen süreye 90° pulsu denir. Dönen sistemde H_1 , laboratuvar sistemine göre dönen x eksenine ile çakışık. Bu durum Şekil 2.13 de verilmiştir.



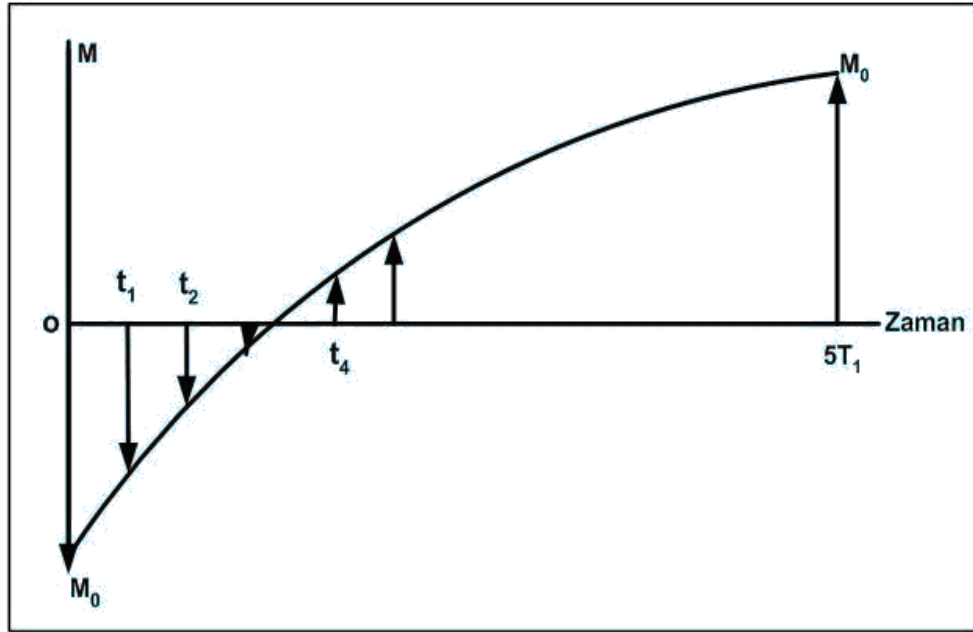
Şekil 2.13. 90° Pulsu ve Doyum hali(Yılmaz ve Korunur, 2012).

H_1 alanının uygulanması, spin sistemine enerji kazandırmıştır. Bu alan kesildikten sonra, sistem fazla enerjisini çevreye yani örgüye verir ve yeniden Boltzman dengesine döner. Bu esnada M_0 magnetizasyonu da, z eksenine boyunca, sıfırdan başlayarak gitgide artar. En sonunda M_0 değerine ulaşır. Magnetizasyonun z boyunca sıfırdan başlayarak M_0 değerine ulaşması geçen süreye T_1 spin-örgü durulma zamanı denir. Bunun temsili bir görüntüsü Şekil 2.14' de verilmiştir (Yılmaz ve Korunur, 2012).



Şekil 2.14. Spin-örgü rölaksasyon zamanı (T_1) şeması(Yılmaz ve Korunur, 2012).

T_1 ölçümünde (180° - t_i - 90°) -PR ile karakterize edilen Inversion Recovery (IR) puls adımları kullanılır. Buradaki t_i , i. bekleme zamanı (delay time) ve PR ise puls adımını tekrarlama zamanı olarak isimlendirilir. PR, $5T_1$ olarak seçilir. Söz konusu puls adımlarının uygulanması ile elde edilen M_i mıknatıslanmalarının, t_i zamanlarına karşı grafiğe geçirilmesinden IR eğrisi elde edilir. Bu durum Şekil 2.15' de gösterilmiştir (Yılmaz ve Korunur, 2012).



Şekil 2.15. Inversion Recovery Eğrisi.

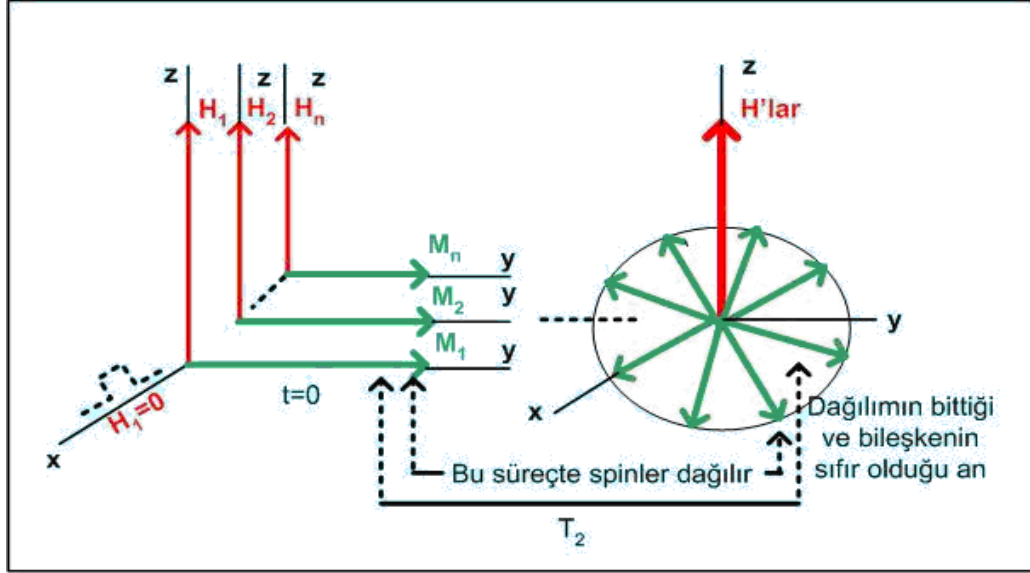
IR eğrisini veren deneysel verilerin, 2.17 kuramsal formülü ile eşleştirilmesinden (fit'ten) T_1 durulma zamanı elde edilir.

$$M_z(t) = M_0 (1 - 2e^{-t/T_1}) \quad (2.17)$$

2.4.2. Spin-Spin Durulma Zamanı (T_2)

90° pulsunun uygulaması sonucunda y yönüne yatan M_0 magnetizasyonu; M_1, M_2, \dots, M_n gibi n tane alt mıknatıslanmadan oluşur. 90° pulsu kesildikten sonra z yönündeki alan: H_1, H_2, \dots, H_n gibi n tane manyetik alan olarak yeniden ortaya çıkar.

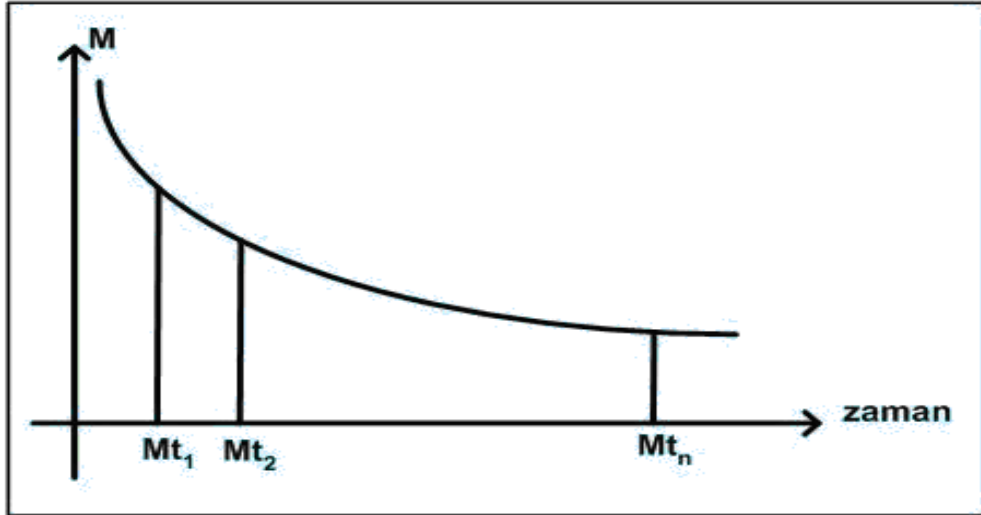
Manyetik alanlarla alt manyetizasyonlar arasındaki bire bir eşleşmeden dolayı: M_1 , ω_1 hızı ile; M_2 , ω_2 hızı ile,.....ve M_n , ω_n hızı ile döner. Dönme hızları farklı olduğundan, belli bir süre sonunda, alt mıknatıslanmalar rastgele dağılır. Bu süreçler Şekil 2.16' da gösterilmiştir (Yılmaz ve Korunur, 2012).



Şekil 2.16. Spin sisteminin defaze olması ve T_2 rölaksasyon zamanı.

Tüm alt mıknatıslanmaları aynı yöne yöneldiği durumdan (ilk resim), rastgele dağıldığı duruma (son resim) kadar geçen süreye T_2 spin-spin durulma zamanı denir.

T_2 spin-spin durulma zamanı ölçümlerinde $(90^\circ-t_1-180^\circ)$ –PR Spin-Echo Puls adımı kullanılır. Bu adımların uygulanması ile elde edilen M_i mıknatıslanmalarının t_i zamanlarına karşı grafiğe geçirilmesinden, manyetizasyon bozunun eğrisi elde edilir. Bu durum Şekil 2.17' de gösterilmiştir (Yılmaz ve Korunur, 2012).



Şekil 2.17. Manyetizasyon bozunum eğrisi.

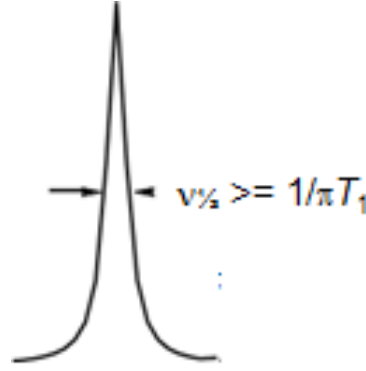
Manyetizasyon bozunum eğrisini veren deneysel verilerin, Şekil 2.18 kuramsal formülü ile eşleştirilmesinden (fit'ten) T_2 durulma zamanı elde edilir.

$$M_{xy}(t) = M_{xy}(0) e^{-t/T_2} \quad (2.18)$$

2.5. Dipolar Genişleme

2.5.1. Pik yarı genişliği

M_z nin, Şekil 2.8 ve Şekil 2.16'da gösterilen farklılaşmış değerleri, birbirine çok yakın değerlerdir. Yatay eksen frekans ve düşey eksen M_z seçilerek bir çizim yapılırsa, şekil 2.18 gibi lorentz çizgi şekilli bir soğurma elde edilir. Bu şeklin maksimum pik yüksekliğinin ortasından yatay bir doğru çizildiğinde; doğru piki iki noktada keser (A ve B). Bu iki nokta arasındaki mesafeye pik yarı genişliği denir.



Şekil 2.18. Lorentz çizgi şekilli soğurma

2.5.2. Dipolar Genişlemeden T_2 Değerlerinin Türetilmesi

Şekil 2.18'in en sağında gösterilen üst seviye enerji seviyeleri M_1, M_2, \dots, M_n alt grup manyetizasyonlarını sağlayan seviyelerdir. Önceden söylendiği üzere 90 derece puls paketinin uygulanması bu manyetizasyonları y-eksenine yatırır (Şekil 2.16). Defaze süreci sonunda da T_2 durulması oluşur. Görüldüğü üzere T_2 ile dipolar genişleme arasında bir ilişki bulunmaktadır. Şekil 2.18 de gösterilen Lorenzien çizgi şekilli spektrum için pik şekli

$$g(w) = \frac{T_2}{\pi} \frac{1}{1 + T_2^2 (w - w_0)^2} \quad 2.19a$$

olarak yazılır (Carrington ve McLachan, 1967). $w = w_0$ da $g(w_0) = \frac{T_2}{\pi}$ olarak

bulunur. Bu değer yarısı

yani $\frac{T_2}{2\pi}$ denkleminde kullanılır.

$$\frac{T_2}{2\pi} = \frac{T_2}{\pi} \frac{1}{1 + T_2^2 \Delta w^2} \quad 2.19b$$

yazılır. Gerekli işlemlerden sonra, çizgi yarı genişliği de $\Delta\omega_{1/2}$ olarak elde edilir. Buradan

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\Delta w_{1/2}}{2} = \pi \Delta \nu_{1/2} \quad 2.20$$

formülleri ile verilir (Carrington ve McLachan, 1967).

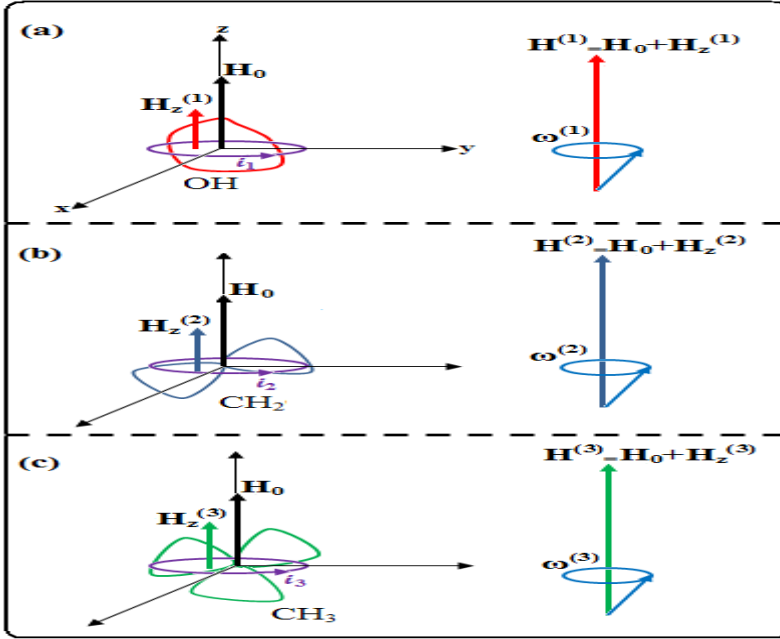
2.6. Kimyasal Kayma

2.6.1. Sıvılarda Kimyasal Kaymanın Nitel Anlatımı

Spin sistemleri birbirinden yalıtık düşünülduğünde; tüm spinler $\omega_0 = \gamma H_0$ frekansında ortaya çıkan tek bir pik verir. H_2O molekülündeki I protonlarından birinin çevresi diğer I protonu olmaktadır. Bu komşu proton H_0 alanına belli miktarda bir yerel alan ekler ve bileşke alan H olur. Spinler ω_0 yerine $\omega = \gamma H$ frekansında bir su piki ω frekansında ortaya çıkar (Yılmaz ve Korunur, 2012).

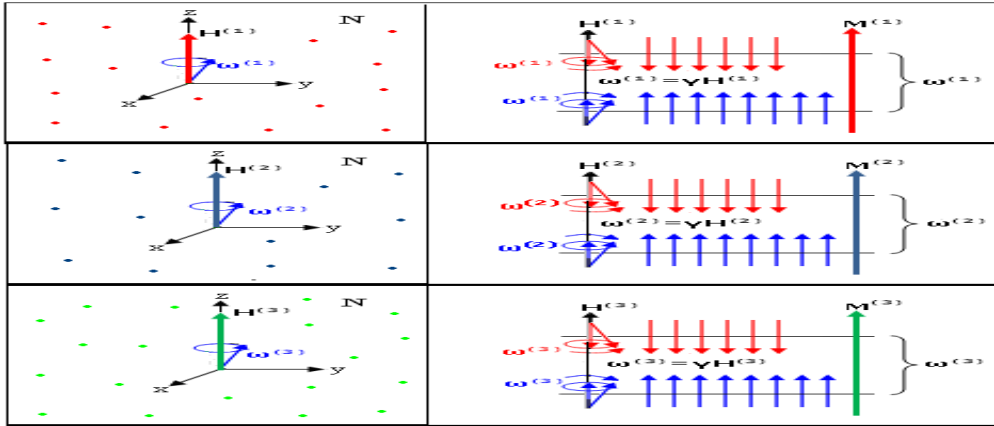
Diğer bir örnek olarak CH_3CH_2OH molekülünü göz önüne alalım. Eğer spinlerin yalıtık olsa idi, bu molekül de ω_0 da ortaya çıkan bir M_0 piki verirdi.

Diğer yandan söz konusu molekülün bünyesinde CH_3 , CH_2 ve OH gibi alt moleküller vardır. Bu alt grupların her birindeki proton çevresi bir diğerinden farklıdır. Bu nedenle her bir alt grup H_0 alanına farklı miktarlarda yerel alan ekler. CH_3 , CH_2 ve OH moleküllerinin ekledikleri yerel alanlar sırası ile $H_{(z)}^1$, $H_{(z)}^2$, $H_{(z)}^3$ olsun bileşke alanların sağladığı frekanslar da sırası ile ω^1 , ω^2 , ω^3 olsun. Bu durum Şekil 2.19' da şematize edilmiştir (Yılmaz ve Korunur, 2012).



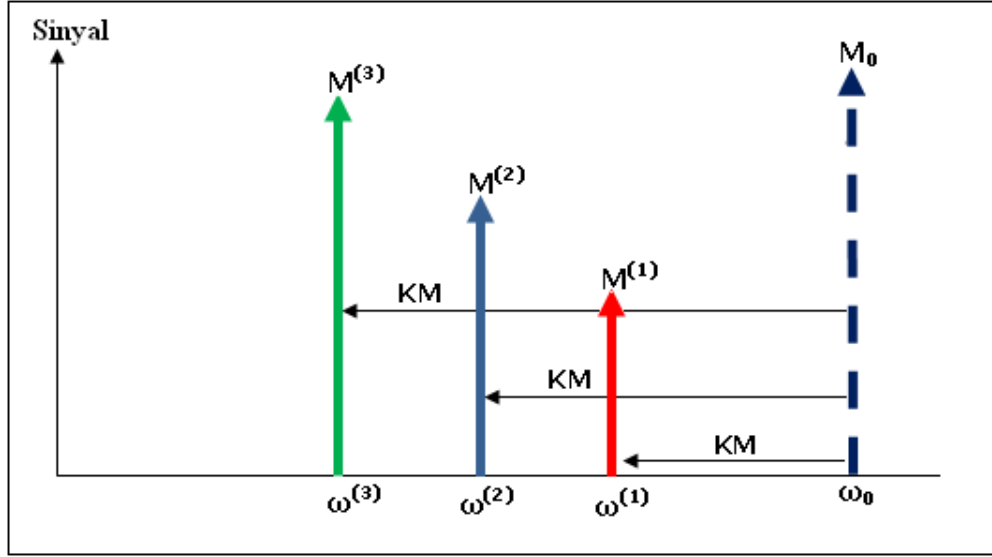
Şekil 2.19. Farklı kimyasal çevrelerin kurduğu yerel alanlar ve bileşke alan.

Farklı alt manyetizasyonlara ait dönmeler enerji seviyeleri diyagramına taşınırsa Şekil 2.20'yi elde ederiz.



Şekil 2.20. Bir örnekteki spinlerin bileşke alanlara göre enerji seviyelerine dağılımı ve oluşan manyetizasyonlar.

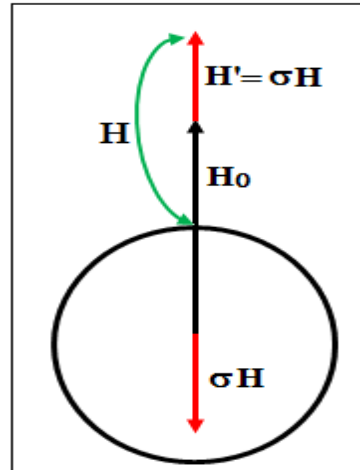
CH₃, CH₂ ve OH moleküllerinin farklı dönme hızlarına bağlı olarak, ω_1 , ω_2 ve ω_3 frekanslarına kaymış üç NMR piki elde edilir.. Şiddetleri $M^{(1)}$, $M^{(2)}$ ve $M^{(3)}$ olan bu piklerin M^0 'a olan uzaklığına kimyasal kayma denir. Bu durum Şekil.2.21' de gösterilmiştir. (Yılmaz ve Korunur, 2012).



Şekil 2.21. Bir $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ molekülündeki farklı çevrelerin kimyasal kayması.

2.6.2. Sıvılarda Nümyasal Kaymanın Nicel Anlatımı

NMR cihazlarının Rezonans frekansında meydana gelen kaymayı önlemek için, dış alana bir H' alanı eklenir. Eklenen alanın telafi ettiği kimyasal kayma Şekil 2.22 de görüldüğü gibi $-\sigma H$ kadardır. (Carrington ve McLachan, 1967).



Şekil 2.22. Küresel bir molekülün kimyasal kaymasına yol açan yerel manyetik alanın dış H_0 alanına eklenmesi.

Dolayısı ile eklenen alan σH kadar olmalıdır. Alan yönelmesine bağlı olarak dış alan $H = H_0 + \sigma H$ ya da $H_0 = H - \sigma H$ olur. Rezonans koşulu

$$h\nu_0 = -g_N \beta_N H_0$$

$$(2.21)$$

olarak sabit tutulduğundan; H_0 , $H=H_0+ \sigma H$ dan çözülerek (2.20) denkleminde yerine konursa,

$$h\nu_0 = -g_N \beta_N (1-\sigma)H \quad (2.22)$$

denkleminde ulaşılır. Bu ifadeden σ yı çözersek

$$\sigma = (H-H_0)/H \approx (H-H_0)/H_0 \quad (2.23)$$

eşitliğini elde ederiz. Buradaki σ kimyasal kayma sabiti olmaktadır.

İki farklı molekül den ibaret çevrelerimiz olsun. Bu çevrelere ait kimyasal kayma sabitlerini σ_1 ve σ_2 ile gösterelim. Telafi için uygulanan dış alanları da H_1 ve H_2 ile gösterelim. Bu sabitler

$$\sigma_1 = (H_1-H_0)/H_0 \quad (2.24a)$$

$$\sigma_2 = (H_2-H_0)/H_0 \quad (2.24b)$$

olarak yazılır. Bu iki sabitin farkı da

$$\sigma_1 - \sigma_2 = (H_1 - H_2)/H_0 \quad (2.25)$$

haline gelir. Bu farkı frekanslar cinsinden ifade edelim. Bunun için denklem (2.23)'in içindeki alanları frekansa çevirmek gerekir. Gerekli düzenlemelerden sonra denklem 2.24 denkleminin 2.25'ye dönüşür (Carrington ve McLachan, 1967).

.

$$\sigma_1 - \sigma_2 = (H_1 - H_2)/H_0 = (\nu_1 - \nu_2)/\nu_0 \quad (2.26)$$

olarak ifade edilebilir. Bu bağıntı bir pikin diğerine göre kimyasal kaymasını, frekans cinsinden verir.

2.7. Petrol Sıvılarında NNMR Durulma Teorisi

Petrol çözeltilerinde T_1 ve T_2 zamanlarına ait durulma mekanizmalarının dipolar kaynaklı olduğu belirlenmiştir (Korb ve ark.,2015; Hirasaki ve ark., 2003). Petrol moleküllerini küresel kabul ederek, protonlardan birini merkezde diğerini küre yüzeyinde Brownien rastgele hareket yapıyor farz edilerek

$$\frac{1}{T_1} = M_2 \tau_C \left[\frac{2/3}{1+(\omega_o \tau_C)^2} + \frac{8/3}{1+(2\omega_o \tau_C)^2} \right] \quad (2.26a)$$

$$\frac{1}{T_2} = M_2 \tau_C \left[1 + \frac{5/3}{1+(\omega_o \tau_C)^2} + \frac{2/3}{1+(2\omega_o \tau_C)^2} \right] \quad (2.26b)$$

İfadeleri elde edilmiştir. Bu ifadeler CH_2 gibi atomik moleküller için geçerlidir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1.Örneklerin Hazırlanması

Bu çalışmanın petrol örnekleri Batman şelmo petrol alanında bulunan Şelmo1,Şelmo 2 ve Didan kuyularından alındı. Şelmo petrol sahasının coğrafi konumu Batman Kozluğa bağlı Yanıkkaya Köyü civarı olmaktadır (Şekil.3.1)



Şekil 3.1. Şelmo petrol sahasının fotoğrafı.

Herbir kuyudan alınan petrol örnekleri ve dötörokloroform(CDCl_3): (1) 0,05ml ham petrol sıvısı + 0,95ml (CDCl_3), (2) 0,10ml petrol sıvısı + 0,90ml (CDCl_3), (3)0,15ml petrol sıvısı + 0,85ml (CDCl_3), (4) 0,20ml petrol sıvısı +0,80ml (CDCl_3), (5) 0,40ml petrol sıvısı + 0,60ml (CDCl_3) oranlarında karıştırılarak; beş konsantrasyonlu ölçüm setleri hazırlandı. Hazırlanan örnekler 5 mm çaplı kuartz NMR tüplerine aktarıldı. Örnekler T_1 durulması, kimyasal kayma ve çizgi genişliği ölçümleri için kullanıldı. Herbir ölçüm 3 kez tekrarlandı ve tablolar ortalama değerlerden oluşturuldu. Elde edilen CH_2 ve CH_3 piklerinin çizgi yarı genişliğinden $1/T_2$ değerleri türetildi.

3.2. NMR Ölçümleri

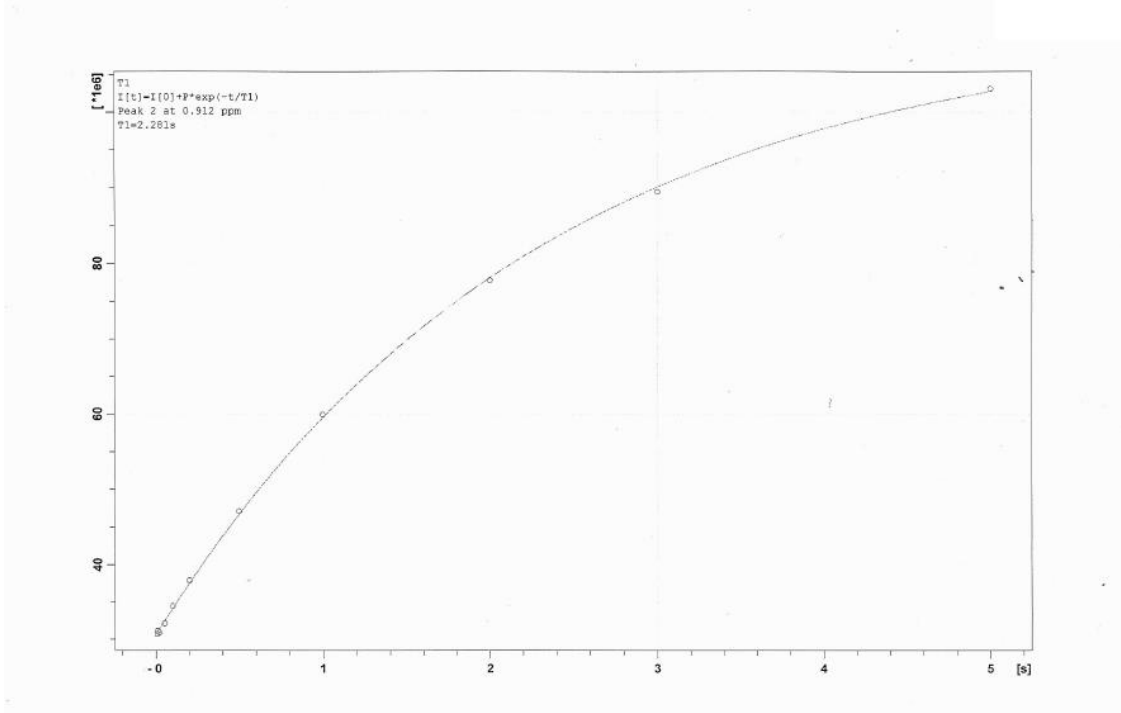
Bu örneklerin NMR spektumları 400MHz'de çalışan Bruker Avance NMR Spektrometresi ile gerçekleştirildi. Kullanılan NMR cihazın Magnet kısmı Şekil 3.2'de gösterilmektedir.



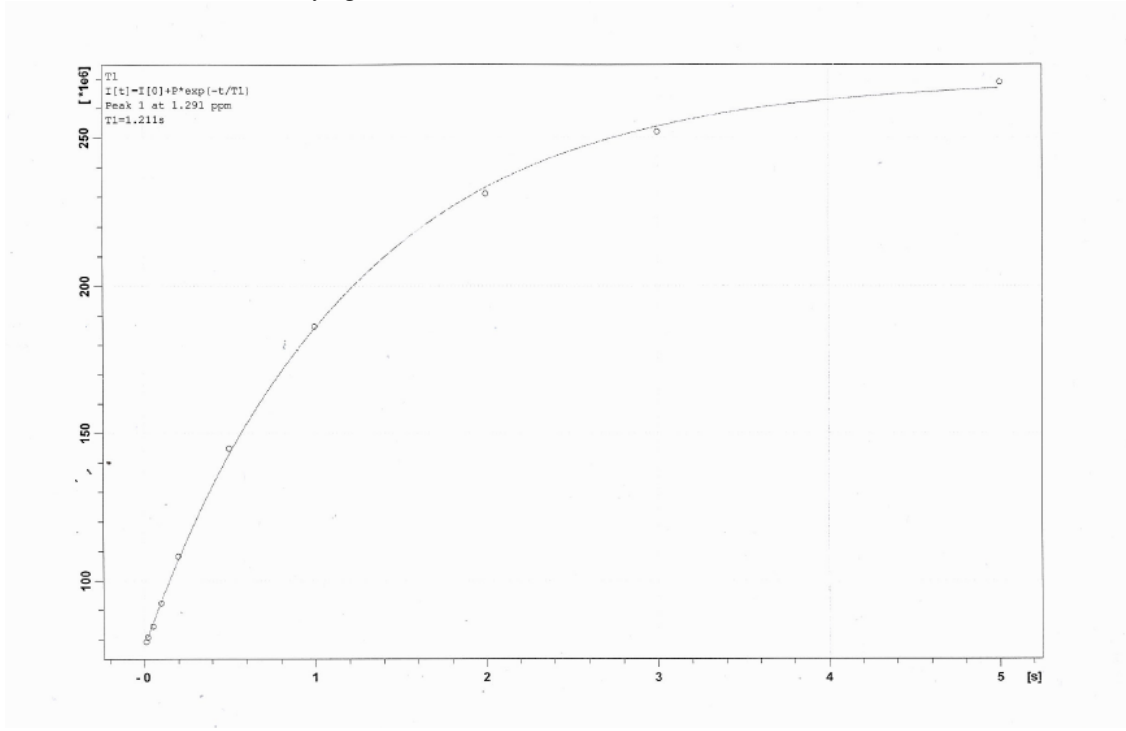
Şekil 3.2. 400MHz'de çalışan NMR Bruker Avance cihazı.

Spektrumdaki piklerin T_1 ölçümleri İnversion Recovery Puls adımı ($180-t_1-90$)-PR kullanılarak gerçekleştirildi. İnversion Delay (τ) 1ms ile 5000 ms arasında değiştirildi. Puls tekrarlaması zamanı olan PR =25 sn olarak seçildi. Örneklerin ölçüm sıcaklığı otomatik sıcaklık kontrol sistemi aracılığı ile $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$ olarak ayarlandı.

Şelmo1 bu spektrumun CH_3 ve CH_2 sinyallerine ait temsili Inversion Recovery eğrileri Şekil 3.3-3.4 de görülmektedir.

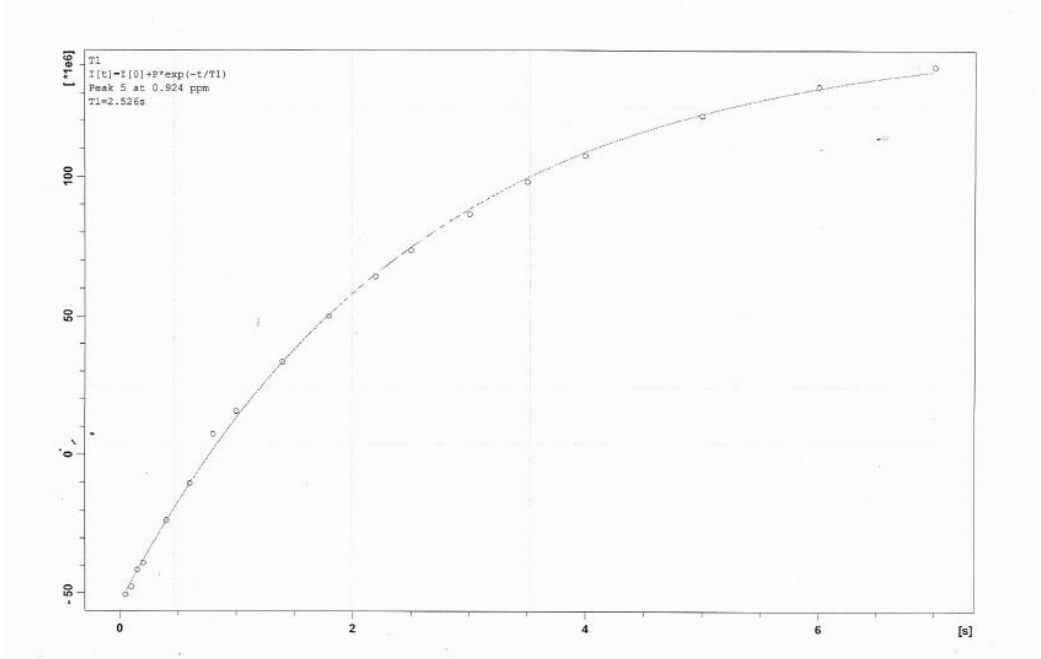


Şekil 3.3. Şelmo 1 kuyusundan hazırlanan örneğinin NMR spektrumun CH_3 sinyallerine ait temsili Inversion Recovery eğrisi.

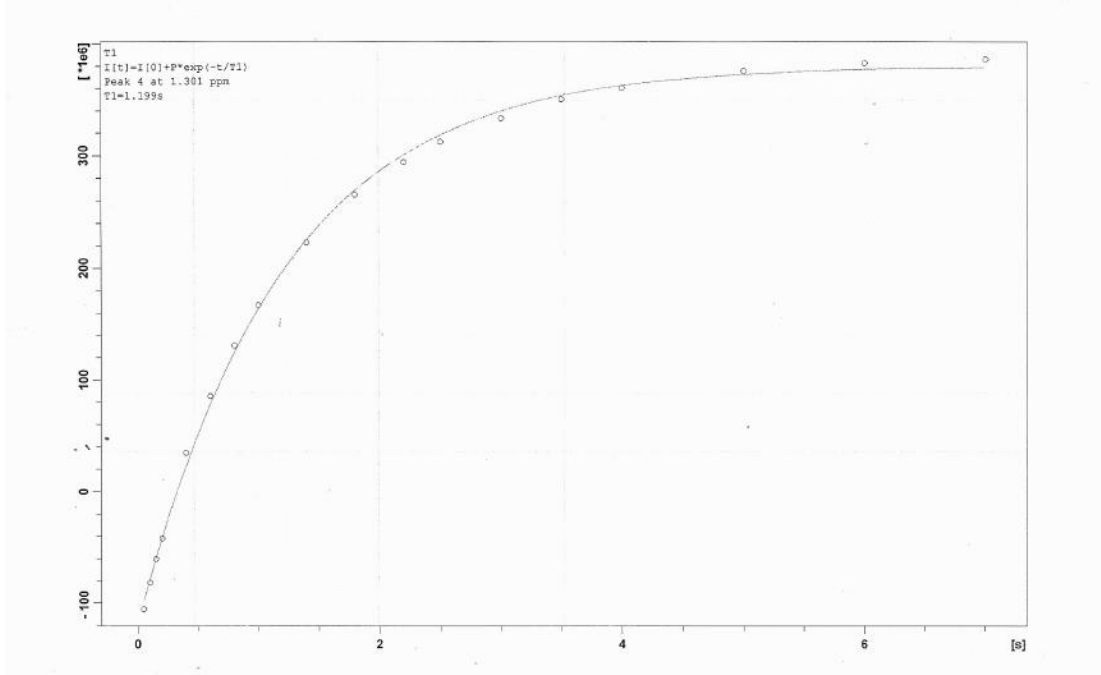


Şekil 3.4. Şelmo 1 kuyusundan hazırlanan örneğinin NMR spektrumun CH_2 sinyallerine ait temsili Inversion Recovery eğrisi.

Şelmo 2 spektrumunun CH₃ ve CH₂ sinyallerine ait temsili İnversion Recovery eğrileri Şekil 3.5- 3.6 de görülmektedir.

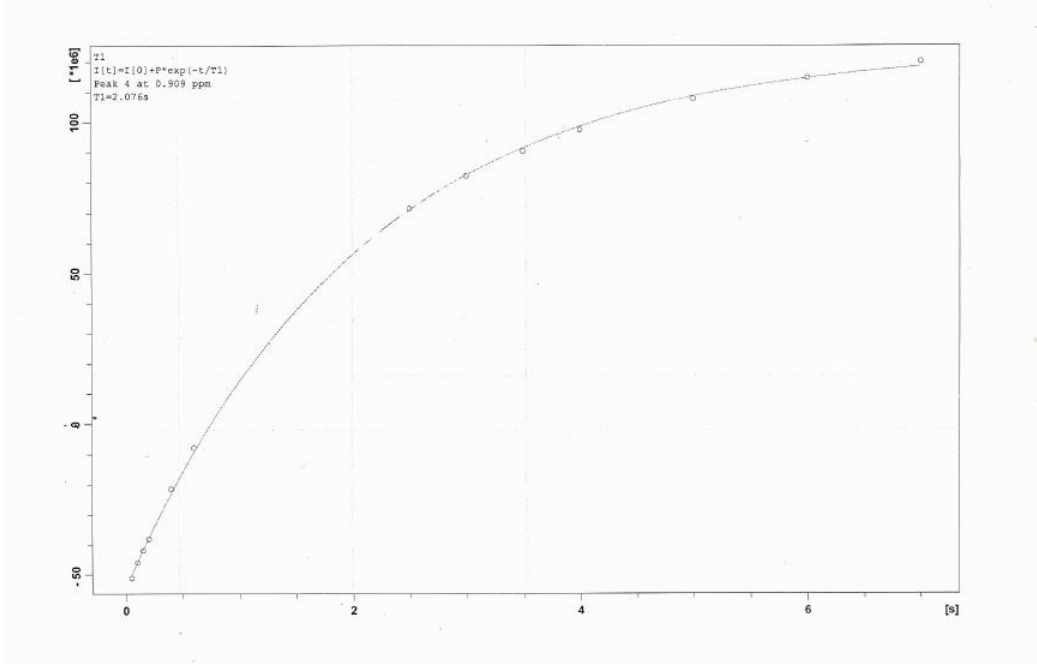


Şekil3.5. Şelmo 2 kuyusundan hazırlanan örneğinin NMR spektrumun CH₃ sinyallerine ait temsili İnversion Recovery eğrisi.

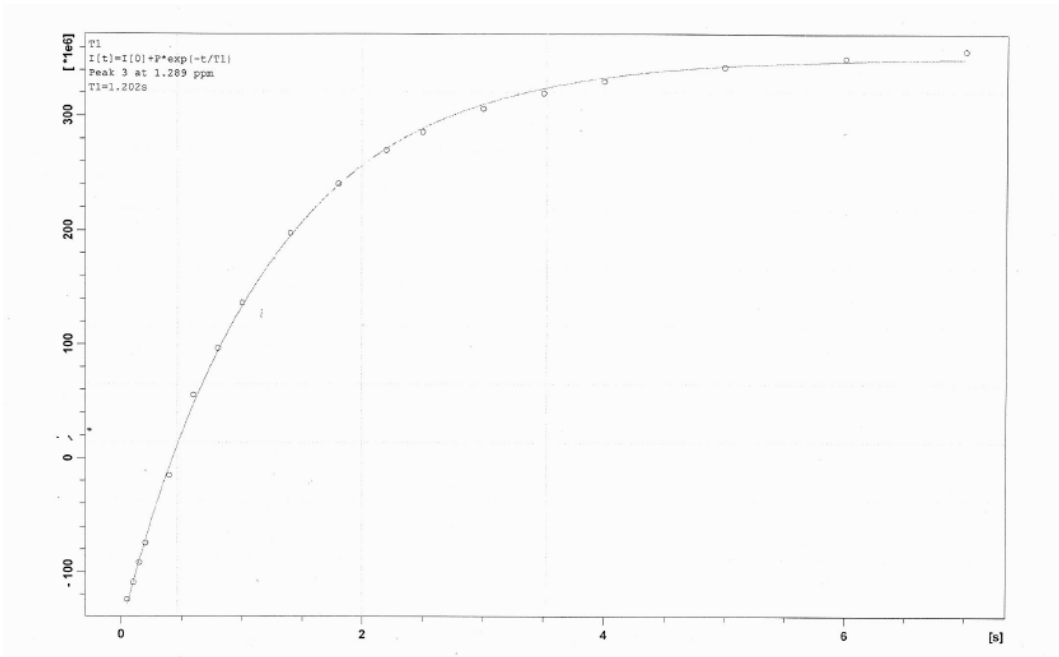


Şekil 3.6. Şelmo 2 kuyusundan hazırlanan örneğinin NMR spektrumun CH₂ sinyallerine ait temsili İnversion Recovery eğrisi.

Didan spektrumun CH₃ ve CH₂ sinyallerine ait temsili İnversion Recovery eğrileri Şekil 3.7- 3.8 de görülmektedir.



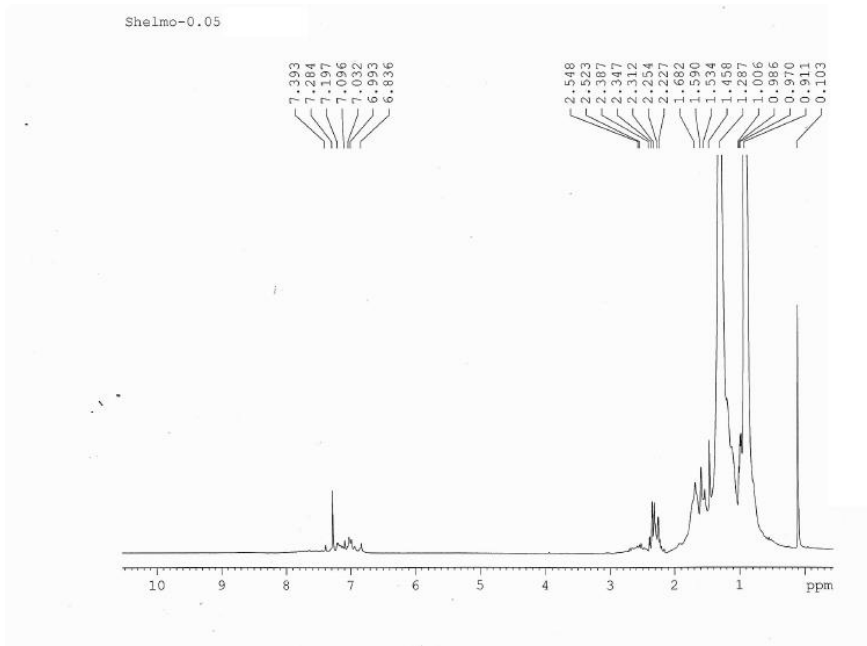
Şekil 3.7. Didan kuyusundan hazırlanan örneğinin NMR spektrumun CH₃ sinyallerine ait temsili İnversion Revovery eğrisi.



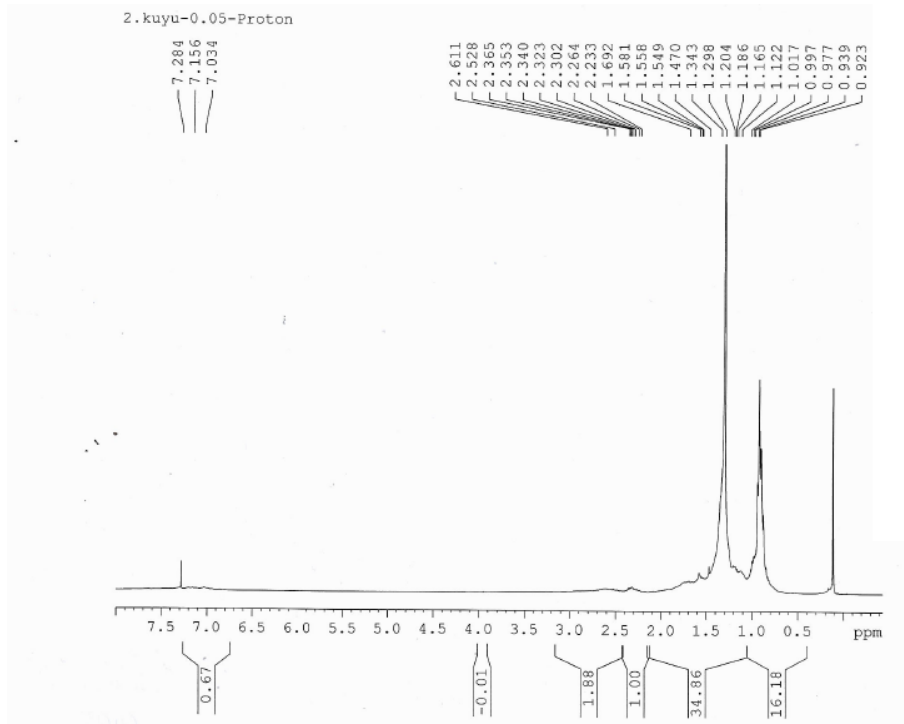
Şekil 3.8. Didan kuyusundan hazırlanan örneğinin NMR spektrumun CH₂ sinyallerine ait temsili İnversion Revovery eğrisi.

3.3. CDCl₃ de Çözdürülen Petrol Örneklerinin NMR Spektrumu ve Spektrumdaki NMR Piklerinin Kimliklendirilmesi

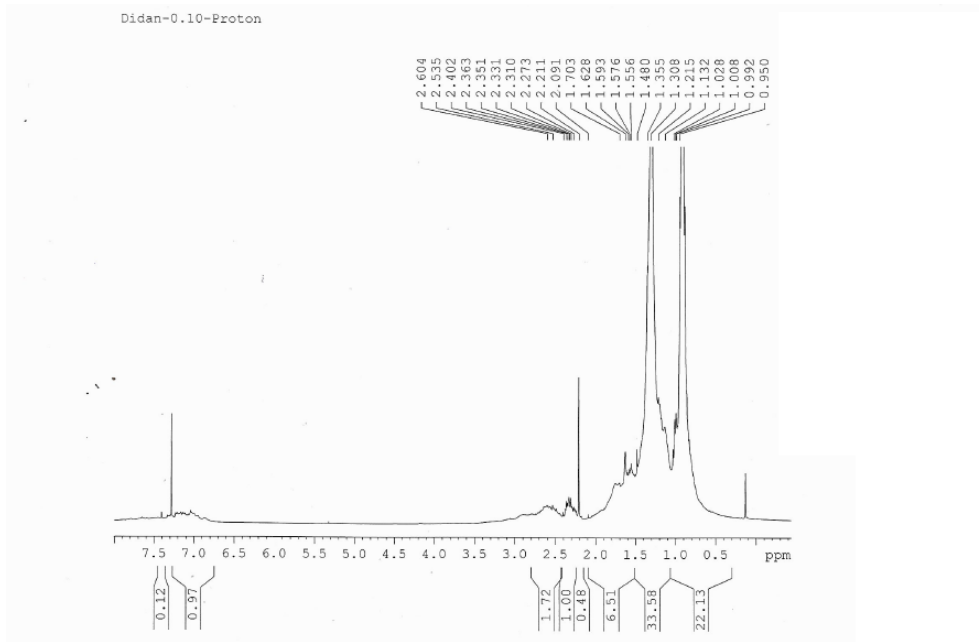
NMR ölçümlerinde çok pikli bir spektrum elde edildi. Herbir kuyudan alınan spektrumlar Şekil 3.9, Şekil 3.10 ve Şekil 3.11 de verilmiştir.



Şekil 3.9. Şelmo 1kuyusu petrol ile hazırlanan örneğin 400 MHz NMR spekturmu. Örnek 0.05 ml ham petrol + 0.95 ml D₂O ihtiva etmektedir.



Şekil 3.10. Şelmo 2 kuyusu petrol ile hazırlanan örneğin 400 MHz NMR spekturmu. Örnek 0.05 ml ham petrol + 0.95 ml D₂O ihtiva etmektedir.



Şekil 3.11. Didan kuyusu petrol ile hazırlanan örneğin 400 MHz NMR spekturmu. Örnek 0.10 ml ham petrol + 0.90 ml D₂O ihtiva etmektedir.

400 MHz NMR ile alınan petrol spektrumundaki piklerin kimliklendirmesine yarayan kimyasal kaymalar Tablo 1 verilmiştir (Edwards, 2011).

Tablo 3.1. 400 MHz NMR ile alınan petrol spektrumundaki piklerin kimyasal kaymaları.

Kimliklendirme	Başlangıç (ppm)	Bitiş (ppm)
Triaromatic CH	9	8
Diaromatic CH	8	7.25
Monoaromatic CH	7.25	6.4
Total Aromatic H	9	6.4
Olefinic CH/CH ₂	6.4	4.5
CH ₂ Alpha to 2 Aromatic	4.5	3.4
Alpha-CH	3.4	2.8
Alpha-CH ₂	2.8	2.4
Alpha-CH ₃	2.4	2
Beta Paraffinic CH/CH ₂ and Naphthenic CH/CH ₂	2	1.28
Epsilon CH ₂ (Long Chain)	1.28	1.24
Paraffinic CH ₂ and Beta CH ₃	1.24	1
CH ₃ (Gamma)	0.95	0.5
Total Aliphatic H	4.5	0.5

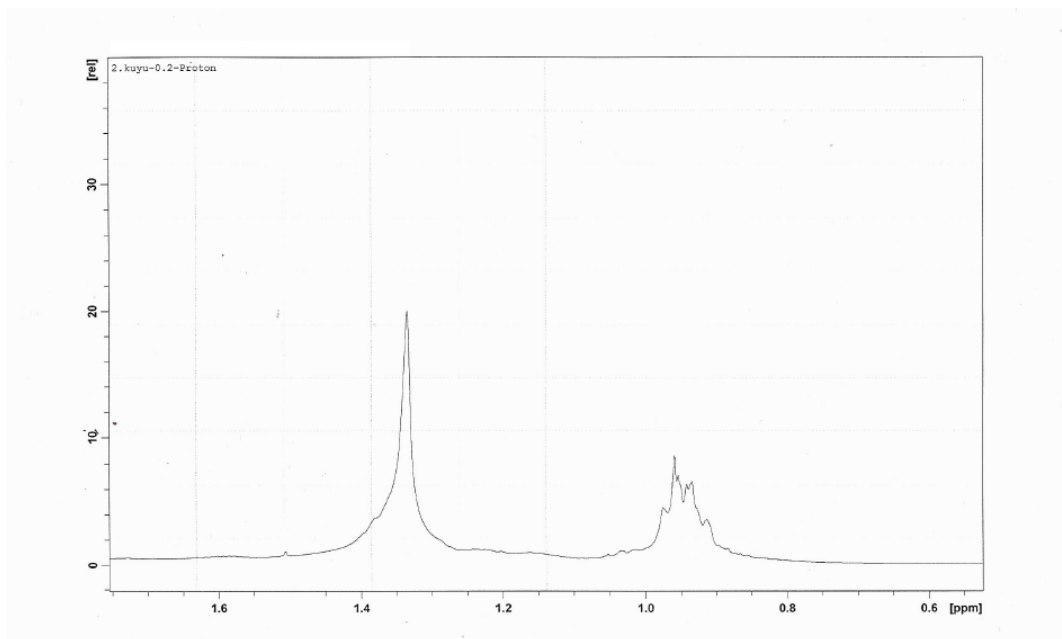
Buna göre en sağıdaki en yüksek sinyal (0.5-0.95ppm) CH_3 sinyali olmaktadır.İkinci yüksek sinyal (1-1.28ppm) CH_2 sinyali oluyor. Diğer piklerin kimlikleri de bu tabloda yer almaktadır.

3.4. Viskosite Ölçümleri

Viskozluk ölçümlerinde kullanılan örneklerin hacmi 20ml idi. Bu Örnekler: (1) 1ml petrol + 19ml (CDCl_3), (2) 2ml petrol +18ml (CDCl_3), (3)3ml petrol + 17ml (CDCl_3), (4)4ml petrol +16ml (CDCl_3), (5) 8ml petrol + 12ml (CDCl_3)olarak hazırlandı. Bu örnekler T_1 ölçümlerinde kullanılan örneklerin petrol konsantrasyonunu içermektedir. Örneklerin vizkoziteleri, 295 K;Osvalt Vizkozimetresi ile ölçüldü.

3.5. Kimyasal Kayma ve Çizgi Genişliği Ölçümleri

Her üç kuyudan alınan petrol örneklerinden hazırlanan çözeltilerdeki CH_2 ve CH_3 piklerinin kimyasal kaymaları, kursör bu piklerin tepe noktasına yerleştirilmesiyle elde edildi. Çizgi genişliği ise pik yüksekliklerinin ortasına tekabül eden ve yatay eksene paralel doğrunun pikleri kestiği noktalara kursörün yerleştirilmesiyle belirlendi Şekil 3.12.



Şekil 3.12.Çizgi genişliği ölçümü için kullanılan CH_2 ve CH_3 spektrumları.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Araştırma Sonuçları

4.1.1. $1/T_1$ Oranına İlişkin Bulgular

Şelmo 1, Şelmo 2 ve Didan kuyularından alınan petrol ile hazırlanan örneklerin NMR spektrumundaki piklerine ait rölaksasyon zamanının konsantrasyonuna göre değişimi Tablo-2, Tablo-3 ve Tablo-4’de görülmektedir.

Tablo 4.1. Şelmo 1 kuyusu petrolünden hazırlanan örneklerin NMR spektrumundaki piklerin $1/T_1$ değerleri.

		Değişik kimyasal kaymaya sahip piklerin ($1/T_1$) değerleri				
C ↓		CH ₂ /CH ₃	Alfa CH ₃	CH ₃ /CH ₂	CH ₂	CH ₃
ppm→		2,327-2,425	1,703-1-731	1,508-1,582	1,304-1.396	0,93-1,02
0,05		0,430	---	1,076	0,821	0,413
0,10		0,449	0,723	---	0,825	0,438
0,15		0,370	---	1,261-0,866	0,835	0,426
0,20		0, 542	0,853	---	1.077	0,573
0,40		1,800	-----	---	1,179	0.888

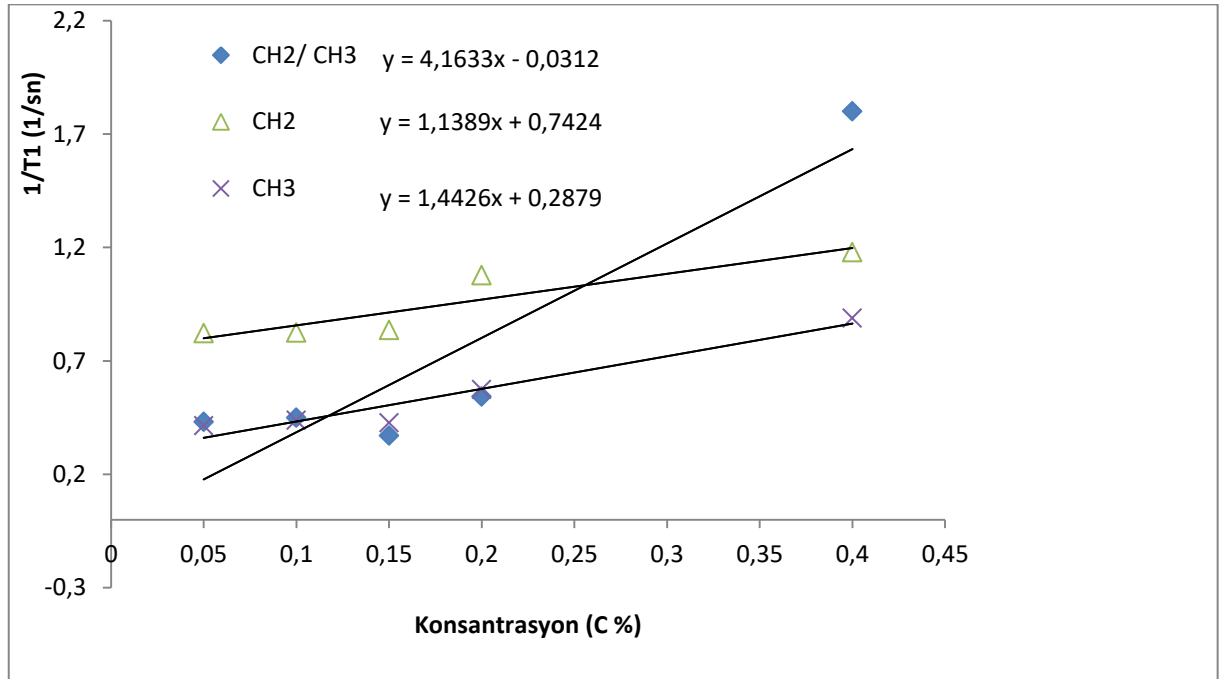
Tablo 4.2. Shelmo 2 kuyusu petrolünden hazırlanan örneklerin NMR spektrumundaki piklerin $1/T_1$ değerleri.

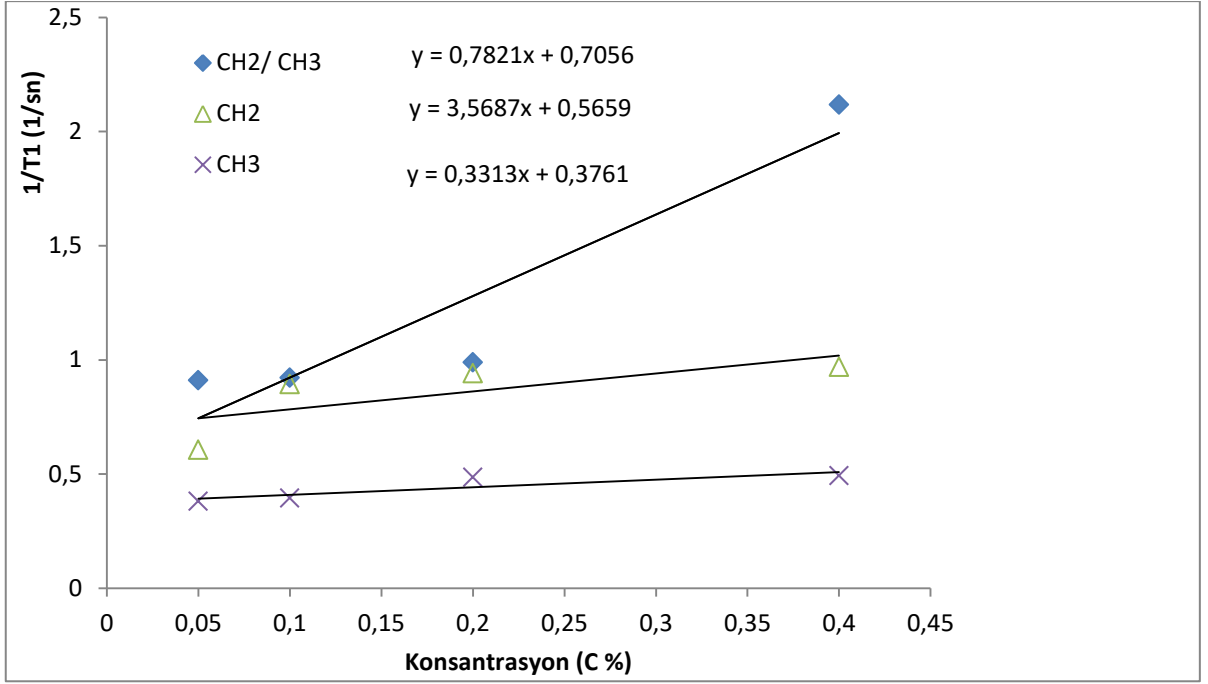
		Değişik kimyasal kaymaya sahip piklerin ($1/T_1$) değerleri				
C ↓		CH ₃	Alfa CH ₃	CH ₃ /CH ₂	CH ₂	CH ₃
ppm→		2,323-2,411	1,703-1-731	1,506-1,586	1,301-1.355	0,924
0,05		0,910	---	0,754	0,606	0,380
0,10		0,922	0,485	0,692	0,893	0,395
0,20		0, 989	-----	0,917	0,941	0,486
0,40		2,118	-----	---	0,969	0,492

Tablo 4.3. Didan kuyusu petrolünden hazırlanan örneklerin NMR spektrumundaki piklerin $1/T_1$ değerleri.

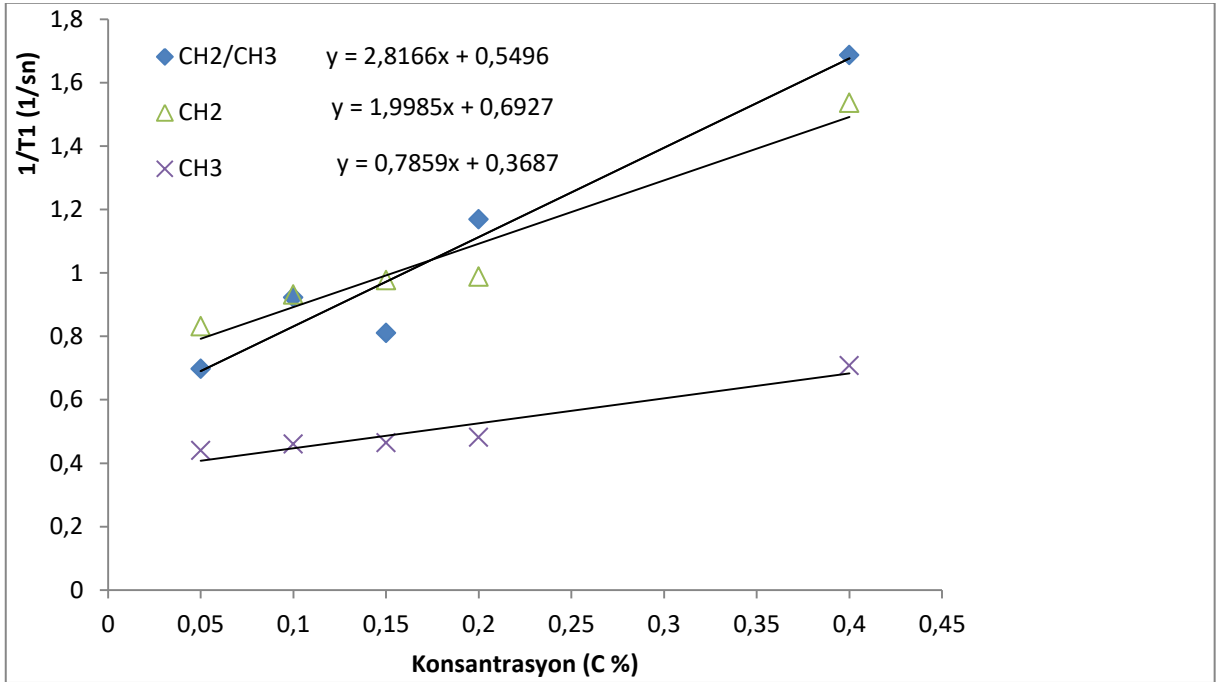
C ppm→	Değişik kimyasal kaymaya sahip piklerin ($1/T_1$) değerleri				
	Alfa CH ₃ 2,327-2.338	Alfa CH ₃ 2,2	CH ₃ /CH ₂ 1,612-1,629	CH ₂ 1,289- 1,451	CH ₃ 0,909- 0,934
0,05	0,697	---	0,654	0,831	0,439
0,10	0,922	0,212	1,204	0,931	0,460
0,15	0,810	0,243	0,768	0,976	0,464
0,20	1,168	---	---	0,988	0,481
0,40	1, 686	2,469	---	1,536	0,707

Tablodaki $1/T_1$ verilerinin konsantrasyona karşı grafiğe geçirilmesinden elde edilen eğriler Şekil 4.1, Şekil4.2 ve şekil 4.3 de görülüyor

**Şekil 4.1.**Şelmo 1 kuyusundan hazırlanan örneklere ait NMR piklerinin $1/T_1$ oranının konsantrasyona karşı grafiği.



Şekil 4.2. Şelmo 2 kuyusundan hazırlanan örneklerin NMR piklerinin $1/T_1$ oranının konsantrasyona karşı grafiği.

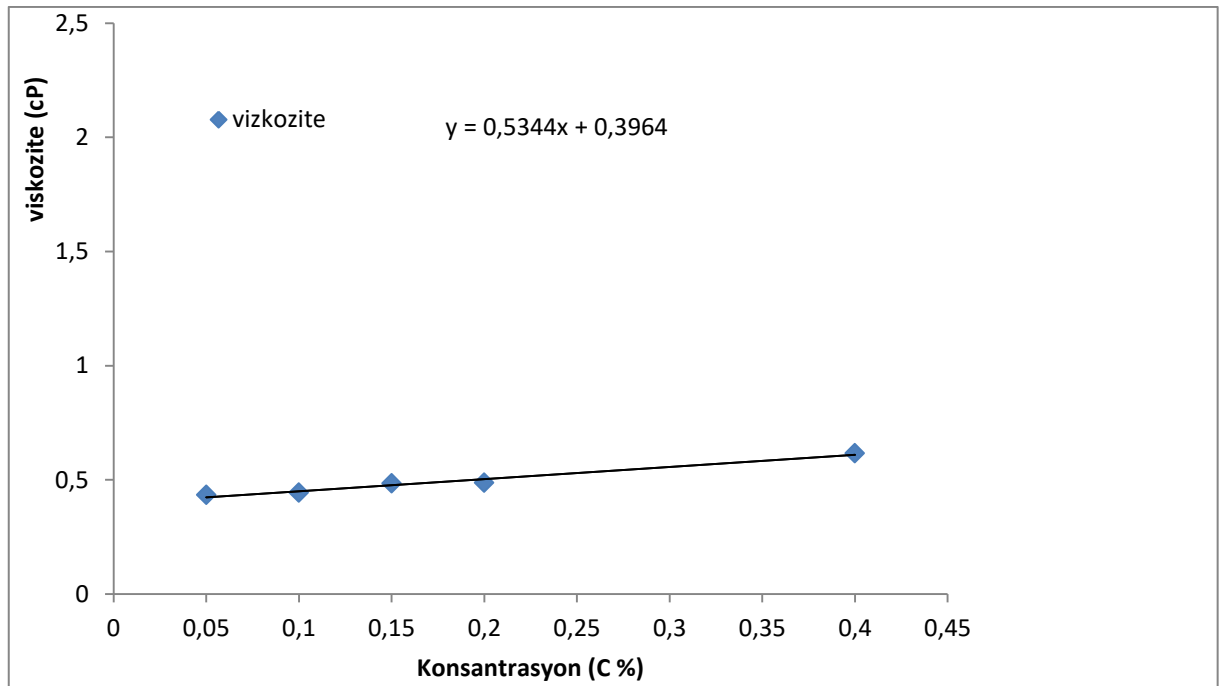


Şekil 4.3. Didan kuyusundan hazırlanan örneklerin NMR piklerinin $1/T_1$ oranının konsantrasyona karşı grafiği.

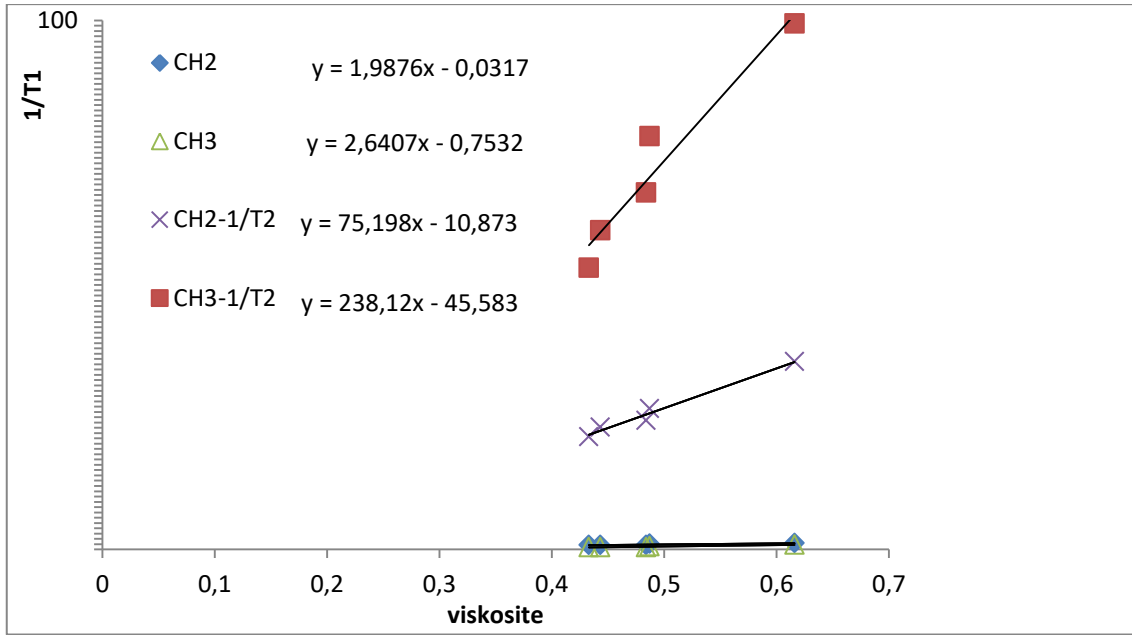
Karışımındaki petrol sıvısı oranlarına karşı ölçülen viskozite, $1/T_1$ ve denklem 2.20 den hesaplanan $1/T_2$ değerleri Tablo-4'de ve viskozitenin konsantrasyona karşı grafiği Şekil.4.4a de ve $1/T_1$ ile $1/T_2$ nin viskoziteye karşı grafiği ise Şekil 4.4b de görülmektedir.

Tablo 4.4. Şelmo 1 Kuyusu petrolünden hazırlanan örneklerin içeriğindeki petrol oranlarına karşı viskozite ve durulma değerleri.

C(Kons)	Viskozite (cp)	1/T ₁ - CH ₂ 1,304-1,396	1-/T ₁ CH ₃ 0,93-1,02	1/T ₂ -CH ₂	1/T ₂ -CH ₃
0,05	0,433	0,821	0,413	21,28	53,25
0,10	0,443	0,825	0,438	23,11	60,35
0,15	0,484	0,835	0,426	24,36	67,44
0,20	0,487	1,077	0,573	26,62	78,12
0,40	0,616	1,179	0,888	35,48	99,41



Şekil 4.4a Şelmo 1 petrolü kullanılarak hazırlanan örneğin viskozitesinin içeriğindeki petrol sıvısı oranına karşı grafiklenmesi.



Şekil 4.4b Şelmo 1 petrolü kullanılarak hazırlanan örneklerin durulma oranlarının viskozitesine karşı grafiklenmesi.

4.1.2. Kimyasal Kayma ve Çizgi Genişliğine İlişkin Bulgular

Şelmo 1, Şelmo 2 ve Didandan alınan spektrumların kimyasal kayma değerleri Tablo 5, Tablo 6 ve Tablo 7 de görülmektedir.

Tablo 4.5 Şelmo1 kuyusu petrolünden hazırlanan örneklerin NMR spektrumundaki piklerin kimyasal kayma değerleri.

Konsantrasyon	CH ₃ (ppm)	CH ₂ (ppm)
0,05	0,911	1,287
0,10	0,922	1,303
0,15	0,943	1,322
0,20	0,968	1,348
0,40	1,020	1,421

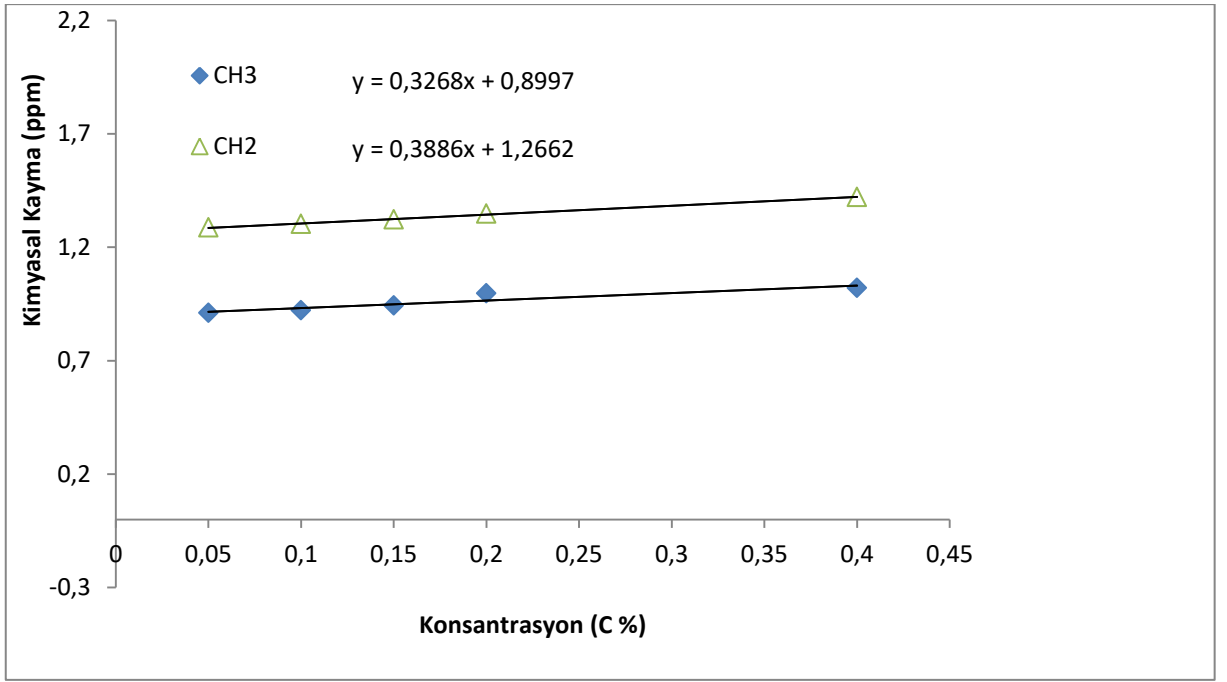
Tablo 4.6. Şelmo 2 kuyusu petrolünden hazırlanan örneklerin NMR spektrumundaki piklerin kimyasal kayma değerleri.

Konsantrasyon	CH ₃	CH ₂
0,05	0,923	1,298
0,10	0,942	1,336
0,15	0,958	1,372
0,20	0,976	1,349
0,40	1,013	1,389

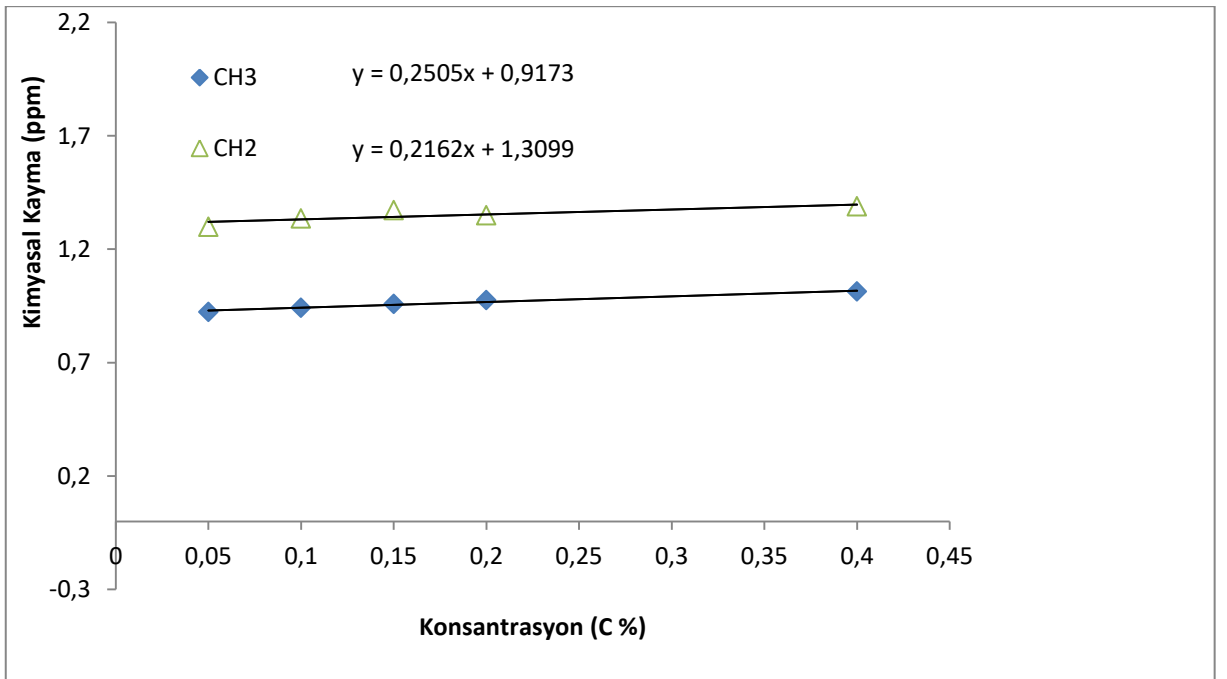
Tablo 4.7. Didan kuyusu petrolünden hazırlanan örneklerin NMR spektrumundaki piklerin kimyasal kayma değerleri.

Konsantrasyon	CH ₃	CH ₂
0,05	0,940	1,308
0,10	0,950	1,318
0,15	0,971	1,346
0,20	0,977	1,356
0,40	1,129	1,449

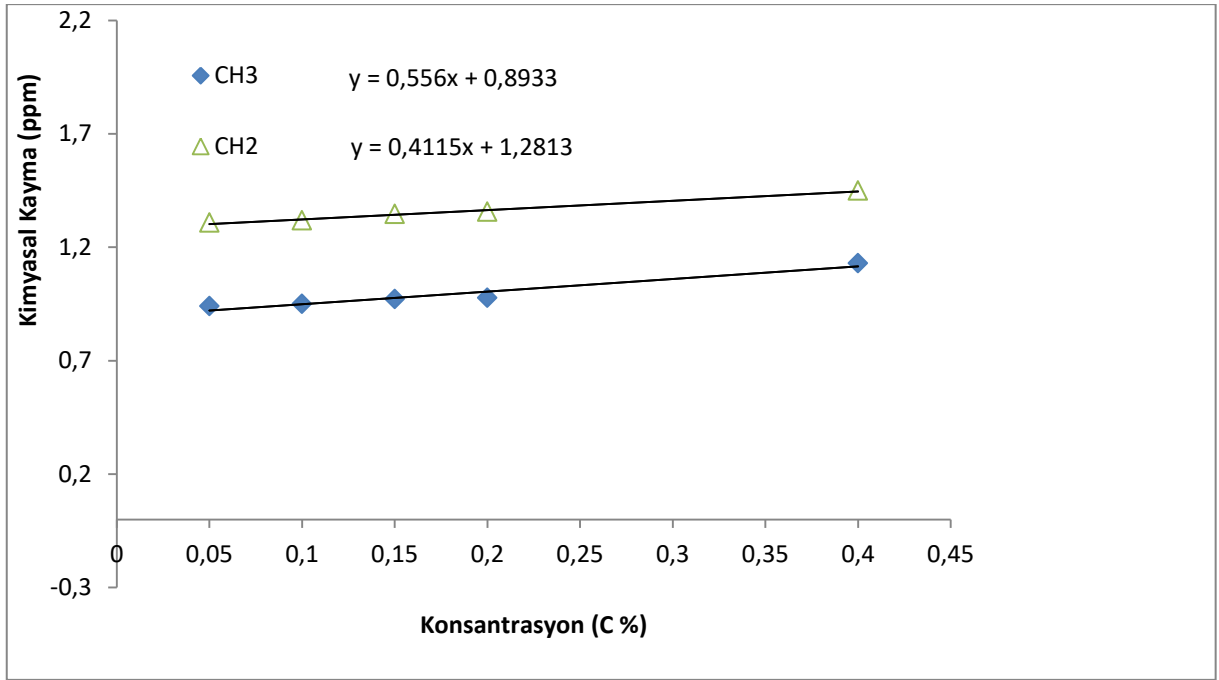
Her üç kuyunun petrolünden hazırlanan örneklerin spektrumundan elde edilen Kimyasal kimya değerlerinin konsantrasyona karşı grafiğe geçirilmesi Şekil4.5, 4.6 ve 4.7’de görülüyor



Şekil 4.5. Şelmo 1 Kuyusu petrolü kullanılarak hazırlanan örneklerin kimyasal kaymalarının içeriğindeki petrol sıvısı oranına karşı grafiklenmesi.



Şekil 4.6. Şelmo 2 Kuyusu petrolü kullanılarak hazırlanan örneklerin kimyasal kaymalarının içeriğindeki petrol sıvısı oranına karşı grafiklenmesi.



Şekil 4.7. Didan Kuyusu petrolü kullanılarak hazırlanan örneklerin kimyasal kaymalarının içeriğindeki petrol sıvısı oranına karşı grafiklenmesi.

4.1.3.Çizgi Yarı Genişliği Verileri

Şelmo 1, Şelmo 2 ve Didan kuyularından alınan petrol sıvısından hazırlanan örneklerin NMR spekturum çizgi yarı genişliğinden hesaplanan $1/T_2$ değerlerinin, karışımdaki petrol sıvısı oranına karşı değişimi Tablo 8, Tablo 9 ve Tablo 10 de görülmektedir.

Tablo 4.8. Şelmo 1 spektrumundaki piklerin çizgi genişlikleri ve bunlardan elde edilen T_2 değerleri, hertz'e çevrilen (ppm \times 400) çizgi genişliklerinden hesaplanmıştır.

Konsantrasyon	CH ₃ (ppm)	CH ₃ -(1/T ₂)	CH ₂ (ppm)	CH ₂ - (1/T ₂)
0,05	0,030	53,25	0,012	21,28
0,10	0,034	60,35	0,013	23,11
0,15	0,038	67,45	0,014	24,36
0,20	0,044	78,12	0,015	26,62
0,40	0,056	99,41	0,020	41,76

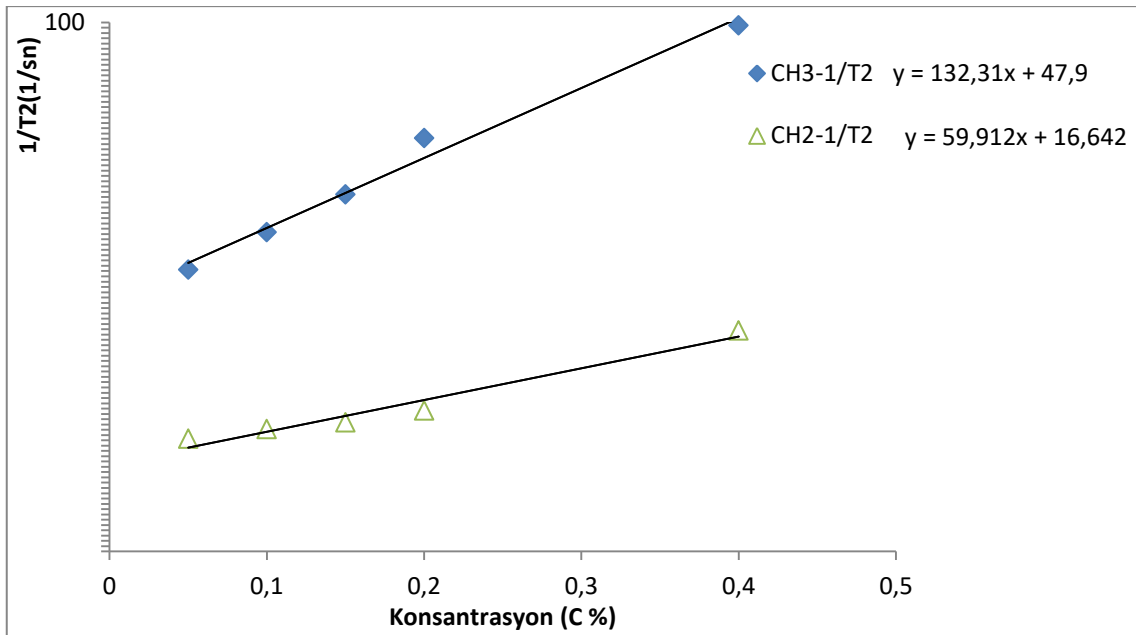
Tablo 4.9. Şelmo 2 spektrumundaki piklerin çizgi genişlikleri değerleri. T_2 değerleri, hertz'e çevrilen (ppmx400) çizgi genişliklerinden hesaplanmıştır.

Konsantrasyon	CH_3 (ppm)	CH_3 - ($1/T_2$)	CH_2 (ppm)	CH_2 -($1/T_2$)
0,05	0,033	58,59	0,013	23,11
0,10	0,035	62,11	0,014	24,87
0,15	0,039	69,27	0,015	26,62
0,20	0,037	65,69	0,018	31,97
0,40	0,056	99,41	0,021	37,30

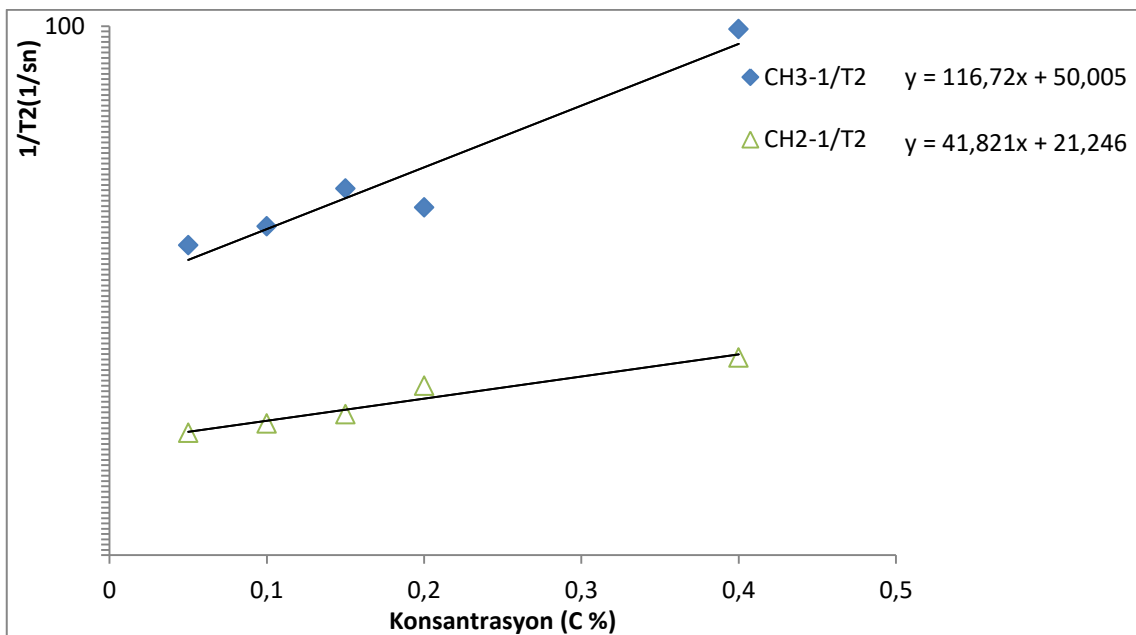
Tablo 4.10. Didan spektrumundaki piklerin çizgi genişlikleri değerleri. T_2 değerleri, hertz'e çevrilen (ppmx400) çizgi genişliklerinden hesaplanmıştır.

Konsantrasyon	CH_3 (ppm)	CH_3 -($1/T_2$)	CH_2 (ppm)	CH_2 -($1/T_2$)
0,05	0,038	67,45	0,014	24,87
0,10	0,042	74,54	0,015	26,63
0,15	0,052	92,32	0,017	30,21
0,20	0,056	99,41	0,019	33,72
0,40	0,066	117,19	0,023	40,82

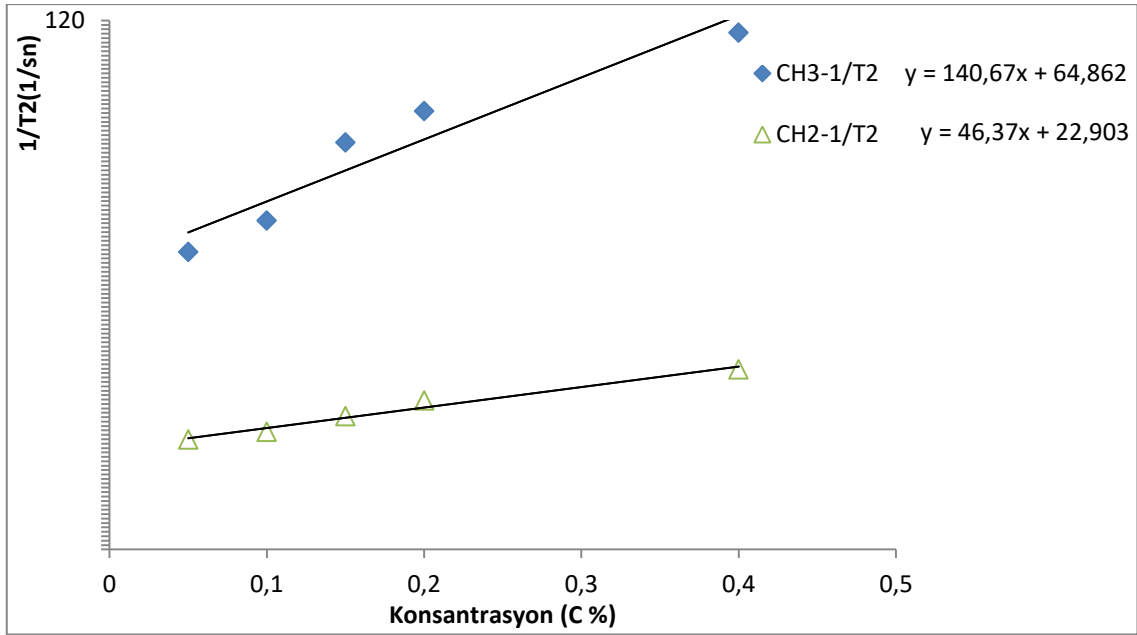
Her üç kuyunun petrol sıvısı kullanılarak hazırlanan örneklerin NMR piklerinin çizgi genişlik değerlerinden hesaplanan $1/T_2$ değerlerinin, örneğin içeriğindeki petrol sıvısı oranlarına karşı grafiğe geçirilmesi Şekil 4.8, 4.9 ve 4.10'de görülüyor.



Şekil 4.8. Şelmo 1 kuyusunun petrol sıvısı kullanılarak hazırlanan örneklerin NMR pik çizgi yarı genişlik değerlerinden hesaplanan $1/T_2$ değerlerinin, örneğin içeriğindeki petrol sıvısı oranlarına karşı grafiğe geçirilmesi.



Şekil 4.9. Şelmo 2 kuyusunun petrol sıvısı kullanılarak hazırlanan örneklerin NMR pik çizgi yarı genişlik değerlerinden hesaplanan $1/T_2$ değerlerinin, örneğin içeriğindeki petrol sıvısı oranlarına karşı grafiğe geçirilmesi.



Şekil 4.10. Didan kuyusunun petrol sıvısı kullanılarak hazırlanan örneklerin NMR pik çizgi yarı genişlik değerlerinden hesaplanan $1/T_2$ değerlerinin, örneğin içeriğindeki petrol sıvısı oranlarına karşı grafiğe geçirilmesi.

4.2. Tartışma

Bir çözeltideki iyon veya protein miktarının birim artışına karşı, $1/T_1$ ve $1/T_2$ oranındaki artışa iyon veya protein rölaksivitesi adı verilir (Koenig ve ark., 1985; Yılmaz ve ark., 2004). Bu durumda $1/T_1$ veya $1/T_2$ değerleri konsantrasyona karşı grafiğe geçirildiğinde, elde edilen eğrinin eğimi rölaksiviteye karşılık gelir. Bu tanımlamanın ışığında CH_2/CH_3 , CH_3 ve CH_2 piklerinin Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3 verilen rölaksiviteyi, kuyulara göre, aşağıdaki gibidir:

Tablo 4.11. Petrol spektrumundaki bazı piklerin rölaksiviteyi

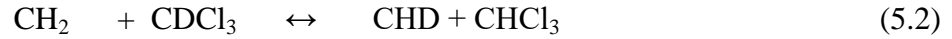
	CH_2/CH_3 -R1	CH_3 -R1	CH_2 -R1
Şelmo 1	4,16	1,44	1,14
Şelmo 2	0,78	0,33	3,57
Didan	2,82	0,79	2

Görüldüğü gibi rölaksiviteler piklere ve kuyulara göre değişmektedir. Şelmo 1 ve Didan kuyusunda madde muhtevası, CH₂/ CH₃ pikinin durulma oranlarını en çok arttırırken; Şelm 2 de CH₂ nin durulmasını en çok arttırmaktadır. Durulmayı etkileyen faktörlerin başında petrol sıvısındaki tuzlar ve vizkozite gelmektedir (Hirasiki ve ark., 2003). Bu nedenle rölaksivite farklılıkları, kuyulardaki viskozitelerin ve paramanyetik tuz muhtevalarının farklılığı anlamına gelmektedir.

Bir protein çözeltilisinde proteine bağlı su ile serbest su arasında hızlı proton değiş-tokuşu olduğunda

$$1/T_1 = 1/T_{1s} + KC \quad (5.1)$$

yazılabilir (Daskiewicz, 1969; Koenig ve Schillinger, 1969; Yılmaz ve ark., 2004). Şekil.4.1, Şekil.4.2 ve Şekil 4.3 de sergilenen 1/T₁- konsantrasyon ilişkisi, Deklem 5.1 'e benzerdir. Bu durum CH₂, CH₃ ve CH₂/CH₃ moleküllerine bağlı H atamlarının çözücü CDCl₃ 'ün D atomları ile hızlı olarak yer değiştirdiğini ortaya çıkarmaktadır. Bu değiş-dokuş, örneğin CH₂ için



şeklinde yazılır ve ölçülen 1/T₁, çözücünün 1/T_{1çöz} ile petrolün 1/T_{1pet} durulmalarının ortalaması olur,

$$1/T_1 = P_{\text{çöz}}1/T_{1\text{çöz}} + P_{\text{pet}}1/T_{1\text{pet}} \quad (5.3)$$

Burada P_{çöz} ve P_{pet}, değiş-dokuş yapan protonun çözücü ve petrolde bulunma olasılığıdır. Şekil.4.1- Şekil 4.3 deki verilere göre, bu hızlı değiş-tokuş diğer moleküller için de geçerlidir. Deneyde kullanılan konsantrasyon için, P_{çöz} yaklaşık olarak 1 alınabilir. P_{pet} de petrol miktarı ile orantılıdır. Bu nedenle (5.4) Denklemi

$$1/T_1 = 1/T_{1\text{çöz}} + kC \quad (5.4)$$

haline gelir. Burada k , $1/T_{1pet}$ ile orantılı bir sabittir. (5.4) bağıntısı benzer yol ile diğer moleküller için de türetilir. Denklem 5.4 'ün Şekil 4.1, Şekil.4.2 ve Şekil.4.3 deki lineer ilişkilere benzemesi, serbest çözücü petrol arasında H değiş-tokuşunu doğrulamaktadır.

Denklem 2.20 ile ifade edildiği üzere NMR çizgi yarı genişliği ile $1/T_2$ arasında yakın bir ilişki vardır (Carrington ve McLachan, 1967). Diğer yandan NMR çizgi yarı genişliği, shimminng ve tuning gibi makinaya bağlı faktörlerden ve ayrıca da örneğin içeriğine bağlı faktörlerden etkilenir. Bu deney için kullanılan NMR cihazında shimming ve tuning çok iyi yapıldığından, çizgi yarı genişliği daha çok örneğe bağlı faktörlerden katkılar alır. Bu durumda $1/T_2$ de örneğin tabiatı ile ilgili faktörlerden etkilenmektedir. Örneğin içeriğine ya da doğasına bağlı faktörler: uyarılmış durumun yaşam süresi, dipolar eşleşme, farklı durumlardaki spinler arası kimyasal değiş-tokuş ve quadrapol etkileşim gibi spin ile ilgili etkileşim türleri olmaktadır (Christopher ve ark., 1978; Kiihne ve Bryant, 2000; Van-Quynh ve ark., 2003). Örnek içindeki katı partiküllerin neden olduğu homojensizlik, vizkozite ve paramanyetik safsızlıklar da örnek ile ilgili diğer faktörler olarak $1/T_2$ ve genişlemeye katkıda bulunur (Yılmaz ve ark.,2009; Binbay ve Yılmaz, 2012)

Şekil 4.4b de görüldüğü üzere, çizgi genişliğinden türetilme $1/T_2$, vizkoziteye çok sıkıca bağlıdır. Bu bağlılık önceki çalışmalarla tutarlı bulunmaktadır (Hirasaki ve ark., 2003; Zhang ve ark.,2007). Nitekim önceki çalışmalarda durulmanın vizkoziteye bağlılığı açıkça ortaya konmuş ve ilişki $T_{2,1M} = \frac{1200}{\eta^{0.9}}$ şeklinde verilmiştir (Hirasaki ve akr., 2003). Ölçülen $1/T_1$ -vizkozite, çizgi genişliğinden türetilmiş $1/T_2$ -viskosite ilişkisinden saptanan yaklaşık eğimler Tablo 4.12 'de verilmiştir.

Tablo 4.12. Viskozite- $1/T_1$ ve viskozite- T_2 ilişkilerinin eğimleri

	m- $1/T_1$	m- $1/T_2$
CH ₂	1,99	37,92
CH ₃	2,64	11,94

Buna göre $1/T_2$ ler vizkositeye çok daha sıkıca bağlıdır. Ayrıca CH_2 nin $1/T_2$ si vizkositeden daha fazla etkilenmektedir. Bu bağlılık, örneğin doğası ile ilgili olan vizkositenin pik yarı genişliğinin etkileyen faktörlerden biri olması gerçeğiyle ve $1/T_2$ 'nin de pik yarı genişliğinden türetilmesi ile tutarlıdır.

Şekil.4.5, Şekil. 4.6 ve Şekil.4.7 de görüldüğü üzere, çözeltildeki piklerin kimyasal kaymaları da petrol konsantrasyonu ile lineer orantılıdır. Denklem(5.2) ile verilen hızlı proton değiş tokuşu; gözlenen rezonans frekansının (ω), çözücü ($\omega_{\text{çöz}}$) ve petrol (ω_{pet}) rezonans frekanslarının ortalaması olmasını gerektirir. Bu ilişki de

$$\omega = \omega_{\text{çöz}} + k_1 C \quad (5.5)$$

olarak yazılır ve buradan hareketle de

$$\delta = \delta_{\text{çöz}} + k_2 C \delta_{\text{pet}} \quad (5.6)$$

bağıntıları elde edilir. K_1 ve K_2 , ω_{pet} ve δ_{pet} ile orantılı sabitlerdir. Şekil.4.5-4.7'deki lineer ilişkiler, Denklem 5.6 ile benzerdir ve literatür ile uyumlu olmaktadır (Jardetzky and Robertz, 1981). Şekil4.5-4.7'deki eğimlere göre, karışımdaki petrol artışına karşılık, CH_2 ve CH_3 molekülleri için kimyasal kayma hızları Tablo 4.13'de verilmiştir.

Tablo.4.13. CH_2 ve CH_3 moleküllerinin, petrol oranlarının artışına karşı, kimyasal kayma hızları

	Şelmo I	Şelmo II	Didan
CH_2	0,389	0,216	0,412
CH_3	0,327	0,251	0,556

Veriler piklerin kimyasal kayma hızlarının kuyudan kuyuya değiştiğini ve değişikliğin petrol sıvısının niteliği ile ilgili olduğunu ortaya koymaktadır.

Diğer yandan $1/T_2$ ile çizgi genişliği arasındaki ilişki

$$1/T_2 = \Delta\omega/2$$

olarak yazılabilir. Denklem (5.5) $\omega = P_{\text{çöz}} \omega_{\text{çöz}} + P_{\text{pet}} \omega_{\text{pet}}$ olarak düşünülürse, gerekli sadeleştirmelerden sonra

$$1/T_2 = kC \quad (5.7)$$

yazılabilir. K sabit ve C karışımındaki petrol oranını göstermektedir. Çözelti baskın olarak D atomlarından oluştuğu için, $\Delta\omega_{\text{çöz}} = 0$ alınmıştır. Bu da $1/T_2$ nin petrol çözeltisinden çok, petrol moleküllerinin çizgi genişliği ile ilintili bulunduğunu ifade etmektedir.

Şekil 4.8, Şekil.4.9 ve Şekil 4.10 da verilen $1/T_2$ –konsantrasyon ilişkilerinin eğimleri olan R_2 -röleksiviteyi kuyulara Tablo 4.14’de verilmiştir.

Tablo.4.14. R_2 -röleksiviteyi kuyulara göre değişimi

	Şelmo 1	Şelmo 2	Didan
$R_2\text{-CH}_2$	59,91	41,82	46,37
$R_2\text{CH}_3$	132	116,72	140,67

Görüldüğü üzere hem CH_3 ve hem de CH_2 ile ilgili olan röleksiviteyi kuyudan kuyuya değişmektedir. Ancak CH_3 röleksivitesi CH_2 nin röleksivitesinden 3 kattan daha büyüktür. Bu da $1/T_2$ değerlerinin kuyuların kimyasal bileşiminden daha çok etkilendiğini göstermektedir

Yukarıda ortaya konan vizkositeye bağlılık, Denklem (5.5) ile ortaya konan kimyasal değiş tokuş ve Denklem (5.7) dikkate alındığında; Petroldeki CH_2 ve CH_3 moleküllerinin T_2 röleksasyonun dipolar etkileşim, kimyasal değiş-tokuş ve viskositeden katkılar aldığını ortaya çıkmaktadır. Ancak T_2 değerlerini oldukça küçük olması ve ortamda H-D değiş-tokuşunun bulunması quadrapol etkileşimi akla getirebilir (Carrington ve McLachan, 1967). D nin oluşturduğu elektriksel alan gradienti ile I spinin etkileşimden ileri gelen quadrapol etkileşimin var olup olmadığı ancak ileri çalışma ve hesaplarla anlaşılabilir.

Giriş bölümünde ve kaynaklar kısmında ayrıntılı sunulduğu üzere NMR petrokimya alanında önemli bir araştırma aracı, petrol kuyularında kayıt (log) cihazı ve sıvı, toprak ve kayada geçirgenlik, gözeneklilik, çeşitli ortamlarda vizkozite, kayaç ve çatlaklardaki petrolü açığa çıkarma da etkili bir araç olarak görev yapagelmektedir. Petrolün diğer sıvılardan ayrıştırılması; petrolün yüzeysel, kolleidal ve yapısal özelliklerin saptanması; petrol sıvılarının islanırlık ve dinamiğinin ortaya konulması, gözenekliliğin karakterizasyonu, geçirgenlik tahmini, petroldeki total asit sayısı, sıvı

tiplmesi, gaz ihtivası ve fraktüre kaarakterizasyonu gibi alışmalar, T_1 ve T_2 durulma ölçümleriyle sağlanmıştır (Chang ve Watson, 1997; Freedman ve Schlumberger, 2001; Fleury ve ark., 2001; La Torraca ve ark.,1998; Yang ve Hirasaki 2008; Tan ve ark., 2013; Hercilio ve ark., 2012; Barbosa ve ark., 2015; Abouelresh 2017; Korb ve ark., 2014; Freedman 2006; Tan ve ark., 2015; Kadkhodaie ve ark., 2014; Zheng ve ark., 2013; Jones ve Taylor 2015; Korb ve ark., 2003; Song ve ark., 2002; Korb ve ark., 2015; Hirasaki ve ark., 2003). Benzer amaçlar için MR bile kullanılmıştır(Mititchell ve ark., 2013). Bütün bu çalışmalarda T_1 ve T_2 ayırt edici rol oynamıştır. Bu tezin verilerinden çıkan sonuçlara göre T_1 ve T_2 kuyudan kuyuya değişmektedir. Bu değişimin, kuyu petrolünün vizkositesi ve paramanyetik safsızlıkla ilgili olduğu belirtilmiştir (Hirasaki ve ark., 2003; Korb ve ark., 2015; Jones, ve Taylor, 2015). Bu yönü ile bulgularımız önceki bulgularla tutarlıdır ve aynı amaca hizmet etmektedir.

Önceki çalışmalarda durulma mekanizmalarının baskın olarak dipolar etkileşmelerden ileri geldiği ve viskositenin bu mekanizmanın oluşmasında önemli rol oynadığı beirtilmiştir (Hirasaki ve ark., 2003; Korb ve ark., 2015). Önceki çalışmalardan farklı olarak yüksek oranda $CDCl_3$ kullandığımızdan, detöryum atomun etkileri önem kazanmaktadır. Bizim sonuçlarımıza göre, petrol sıvısı ile çözücü arasındaki hızlı H/D değiş tokuğu da, çizgi genişliğine ve dolasıyla $1/T_2$ durulmasına katkıda bulunur. Bu olgu tez çalışmamız ile ortaya çıkan yeni bir sonuç olmaktadır.

Yukarıda anlatıldığı üzere petrol NMR çalışmalarının büyük çoğunluğu, T_1 ve T_2 ölçümlerine ve T_1 ve T_2 'ye ilişkin modellemelere dayanır. T_1 ve T_2 deneyleri, sırasıyla, inversion recovery (IR) ve Spin Eko (SE) gibi ölçüm tekniklerinin kullanımını gerektirir. Bu teknikler: Çift puls, çok sayıda bekleme zamanı (t_i) ve çok sayıda puls tekrarlama zamanı (PR)'nin kullanımını gerektirdiğinden; T_1 ve T_2 lümleri için uzun zaman kullanımını gerekmektedir. Oysaki tezimizde çizgisel genişleme ölçümleri aldık. Bu lümler tek puls deneyi olup, uzun zaman kullanımı gerektirmez. Üstelik bu ölçümlerden T_2 değerlerini de türetebiliyoruz. Elimizdeki bilgilere göre petrol rneklerinin NMR izgi genişliği üzerine herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Deneyimizin bu kısmı yeni olup, NMR petrol çalışmaları için alternatif bir yol ortaya koymaktadır. Üstelik bu alışma, H/D kimyasal değiş-tokuğuşunun da durulmaya katkıda bulunduğunu açığa çıkarmıştır. Tez alışması kapsamında ölçülen kimyasal kayma hızları da, petrol çalışmaları için yeni olup; H/D kimyasal değiş-tokuğuşunun varlığını doğrulamıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

- a) Az miktarda petrol sıvısının yüksek miktarda CDCl_3 ile karıştırılmasından elde edilen karışımla radyasyon damping olayı aşılmış ve de $1/T_1$ ile pik yarı genişliğinin saptanması olanaklı hale gelmiştir. Bu yaklaşım, petrol çalışmaları için alternatif bir yöntem olmaktadır.
- b) Her üç petrol kuyusundan alınan sıvı ile hazırlanan örneklerden elde edilen NMR piklerinin $1/T_1$ değerleri, karışımdaki petrol içeriği ile çizgisel artmaktadır. T_1 değerleri ve petrolün T_1 i değiştirme etkinliği olan röleksivite (R_1) kuyudan kuyuya değişmektedir.
- c) Çizgi genişliğinden türetilen $1/T_2$ oranları, karışımdaki petrol içeriği ile lineer artmaktadır. T_2 değerleri ve petrolün T_2 i değiştirme etkinliği olan röleksivite (R_2) kuyudan kuyuya değişmektedir.
- d) Röleksivite kuyudan kuyuya değişmesi, kuyuların kimyasal terkiplerinin (vizkosite, paramayetik safsızlık vesaire) farklı olduğunu ortaya koymaktadır.
- e) Piklerin deneysel $1/T_1$ ve çizgi genişliğinden türetilmiş $1/T_2$ değerleri ile vizkosite değerleri arasındaki ilişki de lineer bulundu. Bu ilişki H-H dipolar etkileşmesinin, T_1 ve T_2 durulmalarına katkıda bulunduğuna işaret etmektedir.
- f) Her üç kuyudan alınan petrol ile hazırlanan örneklerin NMR pik çizgi yarı genişliği de, karışın içeriğindeki petrol oranı ile lineer artmaktadır. Bu ilişkiden $1/T_2$ türetilir. Çizgi genişlikleri kuyudan kuyuya değişmektedir. Verilerimize göre, CH_3 molekülünün $1/T_2$ değeri, petrol konsantrasyonu ile 3 kat daha hızlı değişmektedir. Pik yarı genişliği ölçümleri, dipolar katkıyı doğrulamakta ve H/D kimyasal değiş-tokuşunda durulma mekanizmalarına katkıda bulunduğunu ortaya koymaktadır.
- g) Her üç kuyunun petrolünden elde edilen piklerin çizgi kimyasal kayma hızları da, karışımın içeriğindeki petrol oranı ile lineer artmaktadır. Kaymalar da kuyudan kuyuya değişmektedir. Kimyasal kayma değerleri, hızlı H/D değiş-tokuşunu doğrulamaktadır.

- h) Cizgi genişliği ve kimyasal kaymaların kuyudan kuyuya değişmesi, T_1 ve T_2 ölçümleriyle tutarlı olup,; kuyuların kimyasal özelliklerinin farklı olduğunu doğrulamaktadır.
- i) Saptanan vizkosite- $1/T_1$ ve viskosite- $1/T_2$ lineer ilişkisi; bir taraftan dipolar etkileşimin durulmalara katkıda bulunduğunu ortaya koyarken, diğer yandan vizkozitenin T_2 için daha etkin bir parametere olduğunu da ifade etmektedir.

5.2. Öneriler

- a) Bu üç kuyudan alınan örnekler ile yapılan çalışmalar, tüm batman kuyularını kapsayacak şekilde yaygınlaştırılmalı.
- b) Yüksek alan NMR araştırmaları, kuyu delme esnasında ortaya çıkan sıvının petrol olup olmadığının tespiti yönünde de yapılmalı.
- c) Tüm kuyulardan petrol alınarak, örneklerin hem T_1 ve hem de T_2 değerleri ölçülmeli.
- d) Petrol NMR'ı için bir teori geliştirilerek, T_1 ve T_2 rölaksasyon mekanizmaları teyit edilmeli.
- e) $CDCl_3$ ün D sinin oluşturduğu elektriksel alan gradienti ile I spinin etkileşimden ileri gelen quadrapol etkileşiminin $1/T_1$ ve $1/T_2$ ye katkıları da incelenmeli.

KAYNAKLAR

- Abouelresh, M., 2017, An Integrated Characterization of the porosity in Qusaiba Shale, Saudi Arabia, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 149:75-87.
- Ahmad, A.A., Saidian, M.M., Prasad, M., Carolyn, A., 2015, Measurement of the Water Droplet Size in Water-in-Oil Emulsions Using Low Field Nuclear Magnetic Resonance, *Canadian Journal of Chemistry* 93(9):1007-1013.
- Aichele C.P., Flaum M, Jiang T, Hirasaki GJ, Chapman WG., 2007, Water in oil emulsion droplet size characterization using a pulsed field gradient with diffusion editing (PFG-DE) NMR technique., *J Colloid Interface Sci.* Nov 15;315(2):607-19.
- Ajit Pradhan, Cesar Ovalles, Michael Moir, 2018, Characterization of Heavy Petroleum Fractions by NMR Techniques, Chapter (Book) *The Boduszynski Continuum: Contributions to the Understanding of the Molecular Composition of Petroleum*, Chapter 4, pp 73–86, *ACS Symposium Series* Vol. 1282. DOI: 10.1021/bk-2018-1282.ch004
- Alarcón-Montelongo I.S., N P Díaz-Zavala, A Palacio-Pérez, E J Suárez-Domínguez, 2017, Effect of a Viscosity Bio Reducer in Crude Oil Performance by Nuclear Resonance Spectroscopy. *Global Journal of Engineering Science and Research Management*, 4 pp: 74-81. DOI 10.5281/zenodo.886919
- Alvares, J.O., Schechter, D.S., 2016, Application of wettability alteration in the exploitation of unconventional liquid resources, *Petrol. Explor. Develop*, 43(5): 832–84.
- Bahçeli, S., 1996. Çekirdek Magnetik Rezonansın Temelleri. Bizim Büro Basımevi, 421, Ankara.
- Barbosa L.L. , Cristina M.S. Sad , Vinícius G. Morgan , Paulo R. Figueiras , Eustáquio R.V. Castro, 2016, Application of lowfield NMR as an alternative technique to quantification of total acid number and sulphur content in petroleum from Brazilian reservoirs., *Fuel* 176: 146–152
- Binbay N, Yılmaz A., 2012, Comparison of NMR spin-spin relaxation time(T_2) in cystic fluids and abscesses diluted By D_2O , *BPL*; 20:269–27.
- Bloembergen, N., E. M. Purcell, and R. V. Pound, 1948, Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption, *Phys. Rev.* 73 : 679.
- Bryant, R. G., 1996, The Dynamics of Water-Protein Interactions, *Annu. Rev. Biophys. Biomol.Struct.*, 25: 29-53.
- Carrington, A., McLachlan, D.A., 1967, Introduction to Magnetic Resonance, Harper and Row, New york.

- Chang C.T.P., Qiao J., Watson, A., Chen S., 1997, Fracture Characterization with NMR Spectroscopic Techniques, *Journal of magnetic resonance* 126, 213-220
- Christopher D., Roe, A. G., Marshall and Stephen H. Smallcombe, 1978, Dispersion versus absorption: analysis of line-broadening mechanisms in nuclear magnetic resonance spectrometry. *Anal. Chem.* 50 (6): 764–767.
- Corbeanu, R., Nasoetion, S., Yang, K., Labiadh, M., Narayanan, R., Mubarak, M., Habib, K., 2014, Reservoir Fracture Characterization and Modeling in a Shuaiba Reservoir. *International Petroleum Technology Conference*, Doha, Qatar, 19-22.
- Daskiewicz, O. K., Hennel, J. W. & Lubas, B., 1963, Proton magnetic relaxation and protein hydration, *Nature*, 200, 1006-1007
- Damadian, R., 1971, Tumor detection by nuclear magnetic resonance. *Science*. Mar 19; 171(3976), 1151-3.
- Desmond, J.E., Glover, G.H., 2002, Estimating sample size in functional MRI (fMRI) neuroimaging studies: Statistica power analyses. *J Neurosci Methods*. 2002 Aug 30; 118(2): 115-28.
- Edwards J. C., 2011, Applications of NMR spectroscopy in petroleum chemistry, chapter 16 in ‘Spectroscopic Analysis of petroleum Products and Lubricants’. Edited by R A Kishore Nadkarni, ASTM International.
- Fantazzini, P., 2005, Magnetic resonance for fluids in porous media at the University of Bologna. *Magnetic Resonance Imaging* 23(2): 125-131.
- Fluery M., Deflandre, F., Godefroy, S., 2001, Validity of permeability prediction from NMR measurements, *C. R. Acad. Sci. Paris, Chimie, Chemistry* 4: 869–872.
- Freedman, R., 2006, Advances in NMR logging. *Journal of Petroleum Technology* 58(1): 60-66.
- Freedman, R., Schlumberger, S., 2001, A New NMR Method of Fluid Characterization in Reservoir Rocks: Experimental Confirmation and Simulation Results, *SPE* 63214.
- Gupta, R. K., Ferretti, J. A., Becker, E. D., Weiss, G. H., 1980, Modified fast inversion recovery technique for spin-lattice relaxation measurements 38(3): 447-452.
- Hercílio D.A., Honorato, Renzo C. Silva, Cleiton K. Piumbini, Carlos G. Zucolotto, André A. de Souza, Alfredo G. Cunha, Francisco G. Emmerich, Eustáquio V.R. de Castro, Tito J. Bonagamba, Jair C.C. Freitas, 2012, ¹H low- and high-field NMR study of the effects of plasma treatment on the oil and water fractions in crude heavy oil, *Fuel* 92, 62–68.
- Hirasaki, G.J., Ying Zhang, S., 2003, NMR properties of petroleum reservoir fluids. *Magnetic Resonance Imaging* 21(3-4): 269–277.

- Hughes E, Maan AA, Acquistapace S, Burbidge A, Johns ML, Gunes DZ, Clausen P, Syrbe A, Hugo J, Schroen K, Miralles V, Atkins T, Gray R, Homewood P, Zick K., 2013, Microfluidic preparation and self diffusion PFG-NMR analysis of mono disperse water-in-oil-in-water double emulsions. *J Colloid Interface Sci.* Jan 1;389(1):147-56.
- Jacob, J., 1999, NMR Relaxation in Crude Oil at Elevated Temperatures, Thesis (M.S. in P.E.) Texas Tech University. 45-46.
- Jardetzky, O., Roberts G.C.K., 1981, NMR in Molecular Biology, Elsevier Inc., New York.
- Jones, M., Taylor, S.E., 2015, NMR relaxometry and diffusometry in characterizing structural, interfacial and colloidal properties of heavy oils and oil sands. *Advances in Colloid and Interface Science* 224; 33-45.
- Kadkhodaie, A. and Golsanami, N. and Sharghi, Y. Estimating, 2014, NMR T_2 distribution data from well log data with the use of a committee machine approach: A case study from the Asmari formation in the Zagros Basin, Iran. *Journal of Petroleum Science and Engineering.* 114: 38-51
- Kiihne S, Bryant R.G., 2000, Protein-Bound Water Molecule Counting by Resolution of ^1H Spin-Lattice Relaxation Mechanisms. *Biophys J*;78:2163–(21)69.
- Koenig, S. H., and Schillinger, W. E., 1969, Nuclear Magnetic Relaxation Dispersion in Protein Solutions I. Apotransferrin, *The Journal of Biological Chemistry* 244, 3283-3289.
- Koenig S.H., Baglin C.M and Brown R. D., 1985, Magnetic field dependence of solvent proton relaxation in aqueous solutions of Fe^{3+} complexes. *Magn Reson Med.* 1985 Jun;2(3):283-8.
- Korb, J.P., Godefroy, S., Mfleury, A., 2003, Surface Nuclear Relaxation and Dynamics of Water and oil in Granular Packings And Rocks, *Magnetic Resonance Imaging* 21(3-4):193-199
- Korb, J.P., Nicot, B., Jolivet, I., 2014, Dynamics and wettability of petroleum fluids in shale oil probed by 2D T_1 - T_2 and fast field cycling NMR relaxation. *Microporous and Mesoporous Materials.* *J.Phys. Chem.* C118(40):23212-23216.
- Korb, J.P., Nicot, B., Bryant, S., 2015, Relation and Correlation between NMR Relaxation Times, Diffusion Coefficient, and Viscosity of Heavy Crude Oils, *J Phys. Chem.* 119(43), 24439-24446.
- Krishnan V.V., Nagarajan Murali, 2013, Radiation damping in modern NMR experiments: Progress and challenges, *Prog Nucl Magn Reson Spectrosc.* 68: 41–57.
- La Torraca G.A., Dunn, K.J., Webber, P.R., Carlson, R.M., 1998, Low-Field NMR Determinations of the Properties of Heavy Oils and Water-in-Oil Emulsions. *Magn Reson Imaging.* 1998 Jun-Jul;16(5-6):659-62.

- Maltseva, E.V., Gorshkov, A.M., Yudina, N.V., 2017, Aggregation of asphaltenes in the presence of dispersant, S5A. *Pet. Chem.* 57(1): 48-53.
- McLachlan L A, 1980, Cancer-induced decreases in human plasma proton NMR relaxation rates. *Phys. Med. Biol* 25: 309.
- Meiboom, S.Gill, D., 1958, Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times, *Rev. Sci. Instrum.* 29, 688 (1958); doi: 10.1063/1.1716296.
- Mitchell, J., Chandrasekera, T.C., Holland, D.J., Gladden, L.F., Fordhamb, E.J., 2013, Magnetic resonance imaging in laboratory petrophysical core analysis. *Physics Reports* 526(3): 165-225.
- Mondal, S., Kumar, R., 2015, ¹H NMR method for the estimation of hydrogen content for all petroleum products. *Journal of Analytical Science and Technology* 6:24-34
- Morgan V.G., Lúcio L. Barbosa, Valdemar Lacerda Jr., and Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro, 2014, Evaluation of the Physico chemical Properties of the Postsalt Crude Oil for Low-Field NMR. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53 (21):8881-8889.
- Muhammad, A., Azeredo, R.B.V., 2014, ¹H NMR spectroscopy and low- field relaxometry for predicting viscosity and API gravity of Brazilian crude oils – A comparative study. *Fuel* 130: 126–134.
- Natália A., Portela Emanuele, C.S., Oliveira Alvaro C., Neto Rayza, R.T., Rodrigues Samanta R.C., Silva Eustáquio V.R., Castro Paulo R, 2016, Quantification of Biodiesel in Petroleum Diesel by ¹H NMR: Evaluation of Univariate and Multivariate Approaches., *Fuel* 166: 12-18. DOI 10.1016/j.fuel.2015.10.091
- Nciri, N., Hyun, K.J., Ong, S., Kim, N., and Cho, N., 2014, Chemical and Physical Properties of Petroleum Pitch, *Proceedings of the Twenty- fourth International Ocean and Polar Engineering Conference Busan, Korea*, 15-20.
- Paula, T., Bealt, D., Donald, M., 1977, Systemic effect of benign and malignant mammary tumors on the spin-lattice relaxation time of water protons in mouse serum, *Journal of the National Cancer Institute*, 59(5): 1431-1433.
- Pople, J.A., 1957, The theory of chemical shifts in nuclear magnetic resonance II. Interpretation of proton shifts. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 239(1219):. <https://doi.org/10.1098/rspa.1957.0061>
- Rakhmatullin, I., Efimov, S., Varfolomeev, M., Klochkov, V., 2018, High-resolution NMR study of light and heavy crude oils: “structureproperty” analysis, *Earth and Environmental Science* 155. 012014. 10.1088/1755-1315/155/1/012014
- Ranhongand, X., Lǐzhi, X., 2007, Dispersion Properties of NMR Relaxation for Crudeoil, *China University of Petroleum*, China 102249-4-2.

- Schuhmacher JH, Clorius JH, Semmler W, Hauser H, Matys ER, Maier-Borst W, Hull WE., 1987, NMR relaxation times T_1 and T_2 of water in plasma from patients with lung carcinoma: correlation of T_2 with blood sedimentation rate. *Magn Reson Med.*;5(6):537-47
- Silva S.L., Artur M.S. Silva a, Jorge C. Ribeirob, Fernando G. Martinsc, Francisco, Carlos M. Silva, 2011, Chromatographic and spectroscopic analysis of heavy crude oil mixtures with emphasis in nuclear magnetic resonance spectroscopy: A review. *Analytica Chimica Acta* 707: 18– 37.
- Silva S.H., Ana C. R., Sodero Jean-Pierre Korb, Ahmad Alfarra Pierre Giusti, Germain Vallverdu¹, Didier Bégué, Isabelle Baraille, Brice Bouyssière, 2017, The role of metal loporphyryns on the physical-chemical properties of petroleum fluids. *Fuel*, Elsevier, 188 :.374-381.
- Solomon, I., 1955, Relaxation Processes in a System of Two Spins, *Phys. Rev.* 99, 559.
- Song Y.-Q., Venkataramanan, M. D. Hurlimann, M. Flaum, P. Frulla, and C. Straley, 2002, T_1 - T_2 Correlation Spectra Obtained Using a Fast Two-Dimensional Laplace Inversion, *Journal of Magnetic Resonance* 154(2): 261–268.
- Tan, M., Mao, K., Song, X., Yang, X., Xu, J., 2015, NMR petro physical interpretation method of gass hale based on core NMR experiment. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 136: 100–111.
- Tan, M., Zou, Y., Zhou, C., 2013, A new inversion method for (T_2 , D) 2D NMR logging and fluid typing, *Computers & Geosciences* 51: 366–380.
- Van-Quynh A, Willson S, Bryant RG., 2003, Protein Reorientation and Bound Water Molecules Measured by ^1H Magnetic Spin-Lattice Relaxation. *Biophys J*; 84: 558–563.
- Walsh. D., Turner, P., Grunewald, E., Zhang, H., Butler, J.J., Reboulet, E., Knobbe, S., Christy, T., Lane, J.W. Jr., Johnson, C.D., Munday, T., Fitzpatrick, A., 2013, A small-diameter NMR logging tool for groundwater investigations. *Ground Water*. Nov-Dec;51(6):914-26.
- Wevers, R.A., Engelke, U., Heerschap, A., 1994, High-resolution ^1H -NMR spectroscopy of blood plasma for metabolic studies, *Clin. Chem.* 40/7: 1245-1250.
- Yang, Z., Hirasaki, G.J., 2008, NMR measurement of bitumen at different temperatures, *Journal of Magnetic Resonance* 192: 280–293.
- Yilmaz UN, Guner R, Erol B., 2009, Total relaxivities of material content in various cysts and ameloblastoma: Implications for discriminating different fluids. *Biological Trace Element Research.*;133(2):144-52.
- Yilmaz., A, Ulak FS, Batun MS., 2004, Proton T_1 and T_2 relaxivities of serum proteins. *Magn Reson Imaging.* 22(5):683

- Yılmaz, A., Korunur, S., 2012, NMR ders notları, Dicle Üniversitesi.
- Yılmaz, A., Simon, C. C., Osmanoğlu, Ş., 1988, Dependence of the solvent proton $1/T_1$ on the iron content in normal human serum. *Magn Reson Med.* 1988 Jul;7(3):337-9.
- Yong W., Xue J., WANG, Guoqi S., Huimin L., Deshun Z., Deyan Z., Juhong D., 2016, Genetic connection between mud shale lithofacies and shale oil enrichment in Jiyang Depression, Bohai Bay Basin. *Petrol. Explor. Develop.* 43(5): 759–768.
- Yunxia, F., Xiaoli, C., Yupeng, X., Bai, T.S., 2014, Corresponding Factors Influencing Crude Oils Assay Using Low-field Nuclear Magnetic Resonance. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology.* 16(2): 34-39
- Zengin B, Mehmet Zafer Köylü, Sibel Korunur and Ali Yılmaz, 2013 Elimination of Radiation Damping Effects from NMR Relaxation Curves of H₂O/D₂O Mixtures Containing Protein and Ions, *Chinese Journal of Physics*, 51(4): 692-699.
- Zhang, J., Dan Tian, Meiqin Lin, Zihao Yang, Zhaoxia Dong, 2016, Effect of resins, waxes and asphaltenes on water-oil interfacial properties and emulsion stability *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 507: 1–6.
- Zheng, Y., Wan, D., Ayaz, M., Ma, C., 2013, Utilizing NMR Mud Logging Technology To Measure Reservoir Fundamental Parameters in Well Site. *Energy and Power Engineering* 5, 1508-151.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Düzgün KAL
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : TUNCELİ/10.04.1985
Telefon : 0543 599 8762
E-mail : duzgunkal@hotmail.com

EĞİTİM

<u>Derece</u>	<u>Adı, İlçe, İl</u>	<u>Bitirme Yılı</u>
Lise	: Atatürk Lisesi (TUNCELİ)	2003
Üniversite	: İnönü Üniversitesi-Fen Edebiyat Fak. Fizik Bölümü (MALATYA)	2009
Yüksek Lisans	: Fırat Üniversitesi Genel Fizik Anabilimdalı (ELAZIĞ)	2012
Doktora	: Batman Üniversitesi	Devam Ediyor

İŞ DENEYİMLERİ

<u>Yıl</u>	<u>Kurum</u>	<u>Görevi</u>
2013	ARSES OSGB	İş Güvenlik Uzmanı
2017	UMUT OSGB	İş Güvenlik Uzmanı

UZMANLIK ALANI: İş Güvenlik Uzmanı, Taramalı Elektron mikroskobu (SEM)

YABANCI DİLLER: İngilizce