



T.C.
BATMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAM PETROL ÖRNEKLERİNDEKİ SUYUN
NMR T₂ DURULMALARININ PİK ÇİZGİ
YARI GENİŞLİĞİNDEN TÜRETİLMESİ

Önder TAŞER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Haziran-2021
BATMAN
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET
YÜKSEK LİSANS/ DOKTORA TEZİ

**HAM PETROL ÖRNEKLERİNDEKİ SUYUN NMR T_2
DURULMALARININ PİK ÇİZGİ YARI GENİŞLİĞİNDEN TÜRETİLMESİ**

Önder TAŞER

**Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı**

Danışman: Prof.Dr. Ali YILMAZ

2021, 59 Sayfa

Jüri

**Prof.Dr. Ali YILMAZ
Prof.Dr. Ömer GÜLLÜ
Prof.Dr. Zafer KÖYLÜ**

NMR Durulma zamanları (T_1 ve T_2) ile ham petrolün viskozite ve difüzyon katsayı arasındaki ilişki uzun zamandır ayrıntılı araştırılmaktadır. Petroldeki su ve yağ emülsiyonları, fraktür karakterizasyonu, geçirgenlik tahmini, granüller paketlerde ve kayalardaki su ve petrolün dinamiği ve ham petrolün NMR relaksasyon dispersiyon özellikleri de NMR tekniği incelenmektedir. Petrol çalışmalarının büyük ekseriyeti düşük alan NMR ile yapılmıştır. Ancak düşük alan NMR cihazları pikleri birbirinden ayıramamaktadır. Bunun sebebi ise, NMR cihazlarının, üst üste binen piklerden oluşan kompozit bir pik vermesidir. Bu pikleri değerlendirebilmek için geleneksel olarak kullanılan Fourier Transform tekniği yerine rölaksasyon inversyonu denilen bir matematik teknik kullanılmaktadır. Ancak durulma zamanları ölçümlerinde kullanılan teknikler zaman tüketicidir. Ayrıca Radyasyon damping denilen olar da, yüksek alanlarda, durulma zamanı ölçümlerine imkan vermeyebilir. Diğer taraftan NMR piklerinin çizgi yarı genişliğinden $1/T_2$ durulma oranını türetmesi, son yıllarda sıkça yapılan çalışmalara konu olmuştur. Bu tezin amacı da petrol sıvısının NMR spektrumdan elde edilen su piklerinin çizgi yarı genişliğinden $1/T_2$ zamanını türetmektir. Bu amaç için 23 ham petrol örneği Batman yöresinde bulunan değişik kuyulardan alındı. Her bir kuyudan alınan 0.06 mL petrole ve 0.94 mL dötorokloroform($CDCl_3$) eklenerek karışımlar hazırlandı. Ayrıca 0.90 mL D_2O ya, 0.02 mL lik adımlarla, artan sıvı miktarları eklenerek, 5 farklı konsantrasyon seti hazırlandı. Diğer bir kuyudan alınan ve H_2O piki vermeyen petrol sıvısına %20 oranında su ilave edildi. Bu tüpe aktarılan bu karışım bir ay boyunca her gün çalkalandı. 0.02 mL lik adımlarla artan 5 konsantrasyon seti bu örnek içinde hazırlandı. Karışımlar hazırlandıktan hemen sonra 5 mm çapındaki NMR tüplerine aktarıldı ve NMR ölçümleri de hemen alındı. Ölçümler 400 MHz NMR spektrometresi ile tek puls adımı kullanılarak gerçekleştirildi. Pik yarı genişlikleri, su piklerinin yüksekliğinin yarısından yatay eksene paralel hareketle kursör yardımı ile bulundu. 400 MHz NMR ile elde ettiğimiz spektrum, biri 1.56 pp civarında ve diğeri 4.71 civarında iki pik vermektedir. Bu piklerin spin-spin durulma oranları ($1/T_2$), $1/T_2$ ile çizgi yarı genişliği arasındaki ilişkiyi belirleyen bağıntıdan hesaplandı. Deneysel veriler literatürle tutarlı olup, $1/T_2$ değerlerinin kuramsal bağıntıdan elde edilebileceğini göstermektedir. 4.71 ppm'deki su piki tüm örneklerin spektrumunda çıkmamaktadır ve su ilave ettiğimiz örneğin spektrumunda da yoktur. Ancak su ilave ettiğimiz örnekte ortaya çıktı. Bu bulgu bir kuyunun petrolünde su bulunup bulunmayacağını tespiti için yararlıdır. Çizgi yarı genişliğinin petrol miktarına bağlılığı lineer bulundu. Bu da su moleküllerinin bağlı ve serbest faz arasında hızlı kimyasal değiş tokuş yapması ile tutarlıdır.

Anahtar Kelimeler: 400 MHz NMR, Ham Petrol, Ham Petrol İle Karışmayan Su, Ham Petrol İle İltitli Su, T_2 Durulmaları.

ABSTRACT**MS THESIS****DERIVATION OF NMR T_2 RELAXATIONS OF WATER IN CRUDE OIL
SAMPLES FROM THE HALF-HEIGHT PEAK WIDTH****Önder TAŞER****THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF BATMAN
UNIVERSITY, THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE****Advisor: Prof.Dr. Ali YILMAZ****2021, 59 Pages****Jury****Prof.Dr. Ali YILMAZ****Prof.Dr. Ömer GÜLLÜ****Prof.Dr. Zafer KÖYLÜ**

The relation of NMR spin-lattice and spin-spin relaxation times (T_1 and T_2) to the viscosity and diffusion coefficient of crude oil has been studied in detail for a long time. In oil and water emulsions in oil, fracture characterization, permeability estimation, dynamics of water and oil in granular packages and rocks, and NMR relaxation dispersion properties of crude oil are also examined by the NMR technique. The vast majority of oil studies have been done by low field NMR. However, low field NMR devices cannot distinguish the peaks from each other. This is because NMR devices give a composite peak consisting of overlapping peaks. To evaluate these peaks, a mathematical technique called relaxation inversion is used instead of the traditionally used Fourier Transform technique. However, the techniques used in the relaxation time measurements are time consuming. In addition, so-called Radiation Dumping may not allow for settling time measurements in high areas. On the other hand, the derivation of the $1/T_2$ relaxation rate from the line half-width of NMR peaks has been the subject of frequent studies in recent years. The purpose of this thesis is to derive the time $1/T_2$ from the half-line widths of the water peaks obtained from the NMR spectrum of the petroleum liquid. For this purpose, 23 crude oil samples were taken from different wells in Batman region. Mixtures were prepared by adding 0.06 mL of oil and 0.94 mL of deuteriochloroform ($CDCl_3$) from each well. In addition, 5 different concentration sets were prepared by adding increasing amounts of fluid in 0.02 mL steps to 0.90 mL D_2O . 20% water was added to the petroleum fluid taken from another well, which did not peak H_2O . After preparation, the mixtures were immediately transferred to 5 mm diameter NMR tubes and NMR measurements were taken immediately. Measurements were carried out with a 400 MHz NMR spectrometer using a single pulse sequence. Peak half-line widths were found with the aid of a cursor from the half-height of the water peaks. The spectrum obtained with 400 MHz NMR gives two peaks, one around 1.56 pp and the other around 4.71 ppm. The spin-spin relaxation rates ($1/T_2$) of these peaks were calculated from the relation between the $1/T_2$ and half-height line width. Experimental data are consistent with the literature and show that $1/T_2$ values can be obtained from the theoretical relation. The water peak at 4.71 ppm appear only the spectrum of some samples, and it was not in the spectrum of the sample to which we added water. This finding is useful for determining whether there is water in the oil of a well. Dependence of the line width on oil content was found to be linear. This is consistent with the rapid chemical exchange of water molecules between the bound and free phase.

Keywords: 400 MHz NMR, Crude Oil, Water Immiscible With Crude Oil, Water Associated With Crude Oil, T_2 Relaxations.

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tezinde, NMR kuramı, NMR'ın petrol sıvılarına uygulanması ve önceki çalışmalar ağırlıklı olarak işlenmiştir. Bu çalışma, Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde “Yüksek Lisans Tezi” olarak hazırlanmıştır. Tez çalışması sırasında yardımlarını esirgemeyen danışmanım Prof.Dr. Ali YILMAZ'a ve NMR ölçümlerindeki yardımlarından dolayı Prof.Dr. Zafer Köylü'ye teşekkürlerimi arz ederim.

Çalışmalarım süresince gösterdikleri destek ve fedakârlıklar için değerli eşim ve çocuklarıma teşekkür ederim.

Önder TAŞER
BATMAN-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET	1
ABSTRACT.....	2
ÖNSÖZ	3
İÇİNDEKİLER	4
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	5
1. GİRİŞ	6
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	8
2.1. Önceki Çalışmalar.....	8
3. GENEL NMR KURAMI.....	25
3.1. Spin ve Manyetik Moment	25
3.2. Bir Spin Topluluğunun Manyetik Alandaki Davranışı.....	28
3.3 Bir dış H_0 alanına konulan spin topluluğunun davranışı.....	28
4. NMR T_1 ve T_2 DURULMA ZAMANLARI: MAKROSKOPİK ANLATIM	30
4.1. Spin-Örgü Durulma Zamanı (T_1).....	30
4.2. Spin-Spin durulma Zamanı (T_2)	32
4.3. DİPOLAR GENİŞLEME	34
4.3.1. Pik yarı genişliği	34
4.3.2. T_2 Değerlerinin çizgi yarı genişliğinden hesaplanması	34
4.4 Kimyasal Kayma.....	35
5. MATERYAL VE YÖNTEM.....	37
5.1. Örneklerin Hazırlanması.....	37
5.2. NMR Ölçümleri ve çizgi genişliğini hesaplama.....	37
6. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	41
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	50
7.1 Sonuçlar	50
7.2 Öneriler	50
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

- N_{α} : Dış manyetik alana paralel enerji düzeyi nüfusu
 N_{β} : Dış manyetik alana zıt paralel enerji düzeyi nüfusu
 T_1 : Spin-örgü zamanı
 T_2 : Spin-spin zamanı
 ω : Açısal frekans
 k : Boltzmann sabiti
 $\vec{M}$: Mıknatıslanma vektörü
 γ : Jiromanyetik oran
 $\hbar$: Plank sabiti
 $\vec{I}$: Çekirdek spinin açısal momentum vektörü
 ΔE : Enerji düzeyi arasındaki fark ($\Delta E = E_2 - E_1$)
 H : Hamilton yeni
 I : Spin kuantum sayısı
 M : Manyetik moment

Kısaltmalar

FT	Fourier Transform
GC	Gaz Kromatografisi
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
IR	Kızılötesi Spektroskopi
MHz	Megahertz
MRI	Manyetik Rezonans Görüntüleme
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PCA	Temel Bileşen Analizi
RF	Radyo Frekansı
RI	Rölaksasyon İnversyonu
SE	Spin-Echo
TE	Yankı Aralığı
TLC	İnce Katman Kromatografisi

1. GİRİŞ

NMR 1945 yılında keşfedildiğinde dış manyetik alan kHz mertebesinde birkaç MHz mertebesine ulaşıyordu. Önceleri 60 MHz, sonraları 100 MHz ve 200 MHz; daha sonraki zamanlarda ise sırasıyla 500 MHz ve 1000 MHz NMR cihazları devreye girmiştir. Bu yolla karmaşık kimyasal ve karmaşık biyolojik moleküllerin yapısının incelenmesi mümkün hale gelmiş bulunmaktadır.

NMR, petrol sıvısı araştırmalarında 1990 lardan beri kullanılmaktadır. NMR ile petrolün viskozitesi, difüzyon katsayısı, rezervuar sıvıların NMR özellikleri, su damlası büyüklüğü, sıvı karakterizasyonu, ıslanırılığı, gözenekliliği, geçirgenlik tahmini, çatlak karakterizasyonu ve benzer konular incelenmiştir (Chang, 1997; Freedman, 2001; Fleury, 2001; Yang ve Hirasaki, 2008; Fantazzini, 2005; Aichele, 2007; Hughes, 2013; Corbeanu, 2014; Muhammad, 2014; Korb, 2015; Barbosa ve ark., 2016; Abouelresh, 2016; Jones ve Taylor, 2015; Yunxia ve ark., 2014; Zhang ve ark., 2016; Sanchez, 2017; Pradhan, 2018). Ağır petroldeki su ve yağ emülsiyonlarının özellikleri, kayalardaki su ve petrolün dinamiği ve ham petrolün NMR relaksasyon ve dispersiyon özellikleri de NMR ile incelenmiştir (Latorraca, 1998; Korb ve ark., 2003; Honorato ve ark., 2012; Ahmad ve ark., 2015). NMR logging petrol araştırmalarında çok önemli bir tekniktir (Freedman ve Schlumberger, 2006; Walsh, 2013; Zheng, 2013; Tan, 2013; Golsanami ve ark., 2014). Bu çalışmalardan petrol parametreleri ile NMR relaksasyon zamanları arasındaki ilişki tespit edilmiştir. Bu araştırmalarda verilen bilgiler NMR spin-örgü (T_1) ve spin-spin (T_2) durulma zamanlarından türetilmiştir. T_1 ve T_2 durulma zamanlarının ölçümü ise, oldukça zaman alıcı olan inversion recovery (IR) ve spin-echo (SE) tekniklerine dayanır. Bu nedenle de, deney süresinde tasarruf sağlayacak bir yöntem ihtiyacı bulunmaktadır.

Petrol araştırmalarında daha çok düşük alan NMR spektrometreleri tercih edilmekte ve bu cihazlar kuyularda NMR logging amaçlı kullanılmaktadır. Bu teknikten petrol araştırmaları alanında oldukça istifade edilmektedir. Ancak düşük alan NMR spektrumlarında sinyaller üst üste geldiğinden, Fourier Transform (FT) tekniği işlev görmemektedir. Bu pikleri değerlendirebilmek için geleneksel olarak kullanılan Fourier transform (FT) tekniği yerine relaksasyon inversyonu (RI) denilen bir matematik teknik

kullanılmaktadır. Bu yolla kompozit pik içindeki her bir pik'in spin-spin durulma zamanı olan T_2 değerlendirilmektedir (Tan ve ark., 2013). Oysaki Yüksek alan NMR spektrometreleriyle çözeltideki her bir NMR pik ayrı ayrı sergilemektedir. Dolayısıyla su pikleri elde edilebilmektedir. Su piklerinin elde edilmesi petrol su karışımı üzerine fikir verdiğinden çok yararlıdır. (Zhang ve ark., 2016). Bu nedenle karışımdaki herbir pikin çizgi genişliklerini ayrı ayrı incelemek mümkündür ve T_2 inversiyonu yoluyla ortaya konulan bilgileri yeniden üretmek mümkündür.

Diğer yandan T_2 durulma zamanı, pik çizgi yarı genişliği ile doğrudan ilişkilidir (Carrington ve McLachlan 1967; Schuhmacher ve ark., 1987). Eski dönem NMR spektrometrelerinde manyetik alan homojensizliği ve örneğe bağlı birçok faktör çizgi genişliğine katkıda bulunuyordu. Bu nedenle çizgi genişliğinden $1/T_2$ hesaplamak mümkün olmuyordu. Günümüz yüksek alan NMR spektrometrelerinde manyetik alan homojensizliği ve cihaza bağlı homojensizlikler, iyi bir resolusyon ayarı ile minimuma indirilmiştir. Örnek homojensizliği ile ilgili çizgi genişliği hataları da, örneğin sulandırılması yoluyla minimuma indirilebilir. Bu nedenle yüksek alan NMR spektrumlarının pik çizgi yarı genişliğinden T_2 durulmasını türetme yöntemi güncellik kazanır hale gelmiştir (Sobol, 1985; Mladenov ve Dimitrov, 2001; Chen ve Tjandra, 2009; Wilhelm, 2012; Tan, 2013). Bu teknik tek puls adımı kullanımına dayandığından, rölaksasyon ölçüm tekniklerine göre, deneylerin daha kısa zamanda tamamlamasını sağlamakta ve deneysel zaman tasarrufu sağlamaktadır. Bu nedenle petrol örneklerinin pik yarı genişliğinden T_2 değerlerini türetme işlemi hem yeni bilgiler sağlayacak ve hem de bu alana yeni bir metot kazandıracaktır.

Petrol kuyuları çok farklı coğrafyalarda yer alır. Değişik coğrafyaların toprak yapıları aynı olmadığından, ham petrolün kimyasal yapısı kuyudan kuyuya değişmektedir (Silva ve ark., 2011). Batman yöresi ham petrolünün kimyasal kompozisyonu da farklılık arz edeceğinden, bu petrol sıvısının pik yarı genişliğinden T_2 türetimi literatüre katkı sağlayacaktır.

Bu tezin amacı Batman yöresi ham petrol örneklerinin 400 MHz NMR spektrumlarını elde etmek, bu spektrumdaki su piklerin $1/T_2$ değerlerini çizgi genişliği ölçümlerinden hesaplamak ve T_2 durulma mekanizmasını açıklamaktır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Önceki Çalışmalar

Chang, P., ve Arkadaşları: “Fracture Characterization with NMR Spectroscopic Techniques” isimli makalelerinde yeraltı ham petrol ve su kimliklendirilmesinin NMR loggingde kullanılan tekniklerle yapılabildiğini göstermişlerdir. Bu araştırmada kaya yarıklarını kimliklendirmek için NMR yöntemlerinin uygun olup olmadığı araştırılmıştır. Bu amaçla değişik örneklerden sağlanan NMR verileri analiz edilmiştir. Veriler yarıklardaki sıvıların sinyal katkılarını ayırmada ve gözenek matrisini oluşturmada temel sağlamaktadır. Durulma zamanlarının ortalaması çatlak kimliklendirmesini sağlamak için diğer NMR teknikleriyle birlikte kullanılabilir olduğu belirtilmiştir. (Chang ve ark., 1997)

Freedman, R., ve Schlumberger, S.: “Rezervuar Kayalarında Akışkan Karakterizasyonu İçin Yeni Bir NMR Yöntemi: Deneysel Doğrulama ve Simülasyon Sonuçlar” isimli çalışmalarında yeni bir sıvı kimliklendirme yöntemi olan MRF metodunu sunmuşlardır. MRF yöntemi kullanılarak petrolün viskozitesini ve multi sıvı bulunma modelinin esas alındığı vurgulanmıştır. Ham petroldeki moleküler difüzyon katsayıları ile T_1 ve T_2 durulma zamanlarını ilişkilendirilmiştir. Bu yöntem ile yağ viskozitesi, hidrokarbon geçirgenliği, asfalt ve hidrokarbon doyumu ve gözeneklilik üzerine veri toplanmıştır. Bu metodun NMR log sürecinde yararlı olacağı düşünülmektedir. (Freedman ve Schlumberger, 2001)

Korb, J.P. ve Arkadaşları: “Relation and Correlation between NMR Relaxation Times, Diffusion Coefficients, and Viscosity of Heavy Crude Oils” isimli çalışmalarında farklı asfaltan konsantrasyonlarına sahip ağır ham petroler için, NMR uzunlamasına T_1 ve enine T_2 gevşeme sürelerini viskozite η ile ilişkilendiren bir teori ve deneyler sunmuşlardır. Nükleer manyetik gevşeme denklemleri, paramanyetik türler VO^{2+} içeren yavaşça dönen asfaltan makro agregatlarının geçici gözenekli bir ağında tek boyutlu (1D) bir hidrokarbon translasyonel difüzyona dayanır. Viskozitesi η belirli bir eşiğin η_c üzerinde olan ağır ham petroler için, etkili 1D hapsi, η_c 'nin altındaki translasyonel difüzyon katsayısı $D \propto 1/\eta$ için olağan Stokes – Einstein ilişkisinden asfaltan yakın bir ıslatma davranışına $D \sim C^{-1}$ geçişe neden olarak η_c 'nin üzerinde

toplanır. Teori, geniş bir viskozite aralığında gözlemlenen gevşeme süreleri T_1 ve T_2 'nin evrensel viskozite bağımlılıkları ile başarılı bir şekilde karşılaştırılmıştır. Teori, asfaltın konsantrasyonunu değiştirirken ağır ham petroler için 2D korelasyon spektrumları $T_1 - T_2$ ve $D - T_2$ 'nin gevşeme özelliklerini yeniden üretir. Bu temel önemlidir, çünkü bu ölçümler derinlemesine gerçekleştirilebilir, dolayısıyla petrol sıvılarının moleküler dinamiklerini yerinde incelemek için değerli bir kaynak sağlar. (Korb ve ark., 2015)

Jacob, J.: “NMR Relaxation in Crude Oil at Elevated Temperatures” isimli çalışmasına göre yakın zamana kadar, nükleer manyetik rezonans (NMR) ölçümlerinin çoğu, laboratuvar petrofiziği desteklemek ve oda sıcaklığında kuyu kayıtlarını sağlamak için gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, bulk cmde yağlarının T_2 gevşemesi büyük ölçüde sıcaklığa bağlıdır. Rezervuar sıcaklıklarında cmde yağ rölaksasyon tepkisinin ölçülmesi log datanın optimal yorumu için gereklidir. Bu çalışmada bir Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) puls dizisi kullanılmıştır. NMR T_2 durulması 2 MHz'de ölçülmüştür. Dört stok tank cmde yağları 300 pisp sabit basınç altında 30-100 °C sıcaklık aralığında incelenmiştir. Beş tane viskozite standardının T_2 sıcaklık cevabı aynı sıcaklık mertebesi boyunca incelenmiş ve cmde yağ verileriyle mukayese edilmiştir. Bütün T_2 verileri iki bileşen eksponansiyel bozunum sergilemiştir. Gözlenen rölaksasyon mutlak sıcaklık ile doğrudan doğruya viskoziteyle ters orantılı değişmektedir. API gravite üzere dayanan viskozite verileri cmde yağ rölaksasyonunun yüksek sıcaklıklardaki değerlerini ölçmeye müsait değildir. Eldeki veriler bu alanda daha fazla çalışma yapılmasını gerektirdiği vurgulanmıştır. (Jacop, 1999)

Ranhong ve Lizhi: “Dispersion Properties of NMR Relaxation for Crudeoil, China University of Petroleum” adlı araştırmada ham petrol örneklerinin durulma zamanları 2 ve 23 MHz de ölçülmüşlerdir. T_1 ve T_2 verileri örneklerinin viskozite ve sıcaklık değerleri ile ilişkilendirilmiştir. T_1 rölaksasyon değerleri larmor frekansına bağlılık göstermektedir. Bu bağlılık viskozite/sıcaklık oranıyla net ilişki gösteriyor. Diğer yandan T_2 durulma zamanı kullanılan NMR frekanslarından bağımsız bulundu. NMR logging esnasında 2 MHz den yüksek frekanslar için T_2 sapması düzeltilmelidir. (Ranhong ve Lizhi, 2007)

Tan Mao-Jin ve Arkadaşları: “(T₂,D) 2D NMR günlüğü ve akışkan tiplleme için yeni bir ters çevirme yöntem” isimli çalışmalarında tek boyutlu nükleer manyetik rezonans (1D NMR) kayıt teknolojisinin sıvı tiplmesinde bazı önemli sınırlamaları olduğunu ortaya koymuşlardır. Bununla birlikte, iki boyutlu nükleer manyetik rezonans (2D NMR) yalnızca bazı doğru gözeneklilik parametreleri sağlamakla kalmaz, aynı zamanda sıvıları 1D NMR'den daha doğru bir şekilde tanımlayabilir. Bu çalışmada, gradyan manyetik alandaki (T₂, D) 2D NMR durulma mekanizmasına dayalı olarak, en küçük kareler tabanlı QR ayrışımı (LSQR) ile kesik tekil değer ayrışımını (TSVD) birleştiren bir hibrit ters çevirme yöntemi incelenmiştir. İleri modelleme ve ters çevirme testleri, manyetik alan gradyanları (G) ve yankı aralığı (TE) grupları gibi farklı edinim parametreleri ile detaylı olarak gerçekleştirilir. Simüle edilen sonuçlar ayrıntılı olarak tartışılmıştır ve yukarıda bahsedilen gözlem parametrelerinin ters çevirme doğruluğu üzerindeki etkisi araştırılmış ve analiz edilmiştir. Ayrıca, sıvı doygunluğunu nicel olarak belirlemek için hibrit ters çevirme uygulanabilir. Gürültü seviyesinin hibrit yöntem ve ters çevirme sonuçları üzerindeki etkileri, farklı sinyal-gürültü oranları (SNR'ler) kullanılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Bu oranların üç akışkan modeli kullanarak akışkan tiplleme üzerindeki etkisi tartışılmış ve sonuçlar detaylı olarak analiz edilmiştir. (Mao-Jin ve ark., 2013)

Song, Y.Q. ve Arkadaşları: “Hızlı İki Boyutlu Laplace Ters Çevirme Kullanılarak Elde Edilen T₁ – T₂ Korelasyon Spektrumları” isimli çalışmalarında Spin durulması, moleküler yapı ve dinamiklerinin hassas bir araştırmasıdır. Kavramsal olarak geleneksel çok boyutlu spektroskopiye benzeyen T₁ ve T₂ gibi durulma süresi sabitlerinin korelasyonunu belirlemek, öncelikle verimli bir çok boyutlu Laplace ters çevirme programının olmaması nedeniyle zor olmuştur. Bu çalışmada T₁ – T₂ korelasyon fonksiyonlarını elde etmek için hızlı iki boyutlu ters Laplace dönüşümü için yeni bir bilgisayar algoritmasının kullanımını gösterilmiştir. Algoritma, iki boyutlu verilere en küçük kareleri, nonnegativite kısıtlamasıyla verimli bir şekilde sığdırır. Kalan fit hataları ile bilinen gürültü genliği arasında bir denge bulmak için bir düzenlilik yöntemi kullanılmış ve böylece gürültü varlığında kararlı olduğu bulunan bir sonuç üretilmiştir. Bu algoritma, üstel çekirdekler dışındaki işlevsel formları içerecek şekilde genişletilebilir. Algoritmanın performansını, farklı sinyal-gürültü oranlarında ve farklı T₁ – T₂ spektral özelliklerle çeşitli tuzlu suya doymuş kaya örnekleri kullanarak göstermişlerdir. (Song ve ark., 2002)

Deflandre, F. ve Godefroy, S.: “Validity of permeability prediction from NMR measurements” isimli çalışmalarında gözenekli ortama uygulanan düşük alanlı nükleer durulma ölçümlerinin çok çeşitli bilgiler sağlayabileceği sonucuna ulaşmışlardır. Petrol endüstrisinde NMR ölçümlerinin önemli bir kullanımı, derinliğin bir işlevi olarak yerinde geçirgenliğin tahmin edilmesidir. Bu tür bilgiler başka herhangi bir araçtan elde edilemez ve petrol geri kazanım tahminleri için çok önemlidir. Literatürde fiziksel kökenleri hakkında net bir açıklama yapılmadan çok sayıda ampirik ilişki yayınlanmıştır. Bu çalışmada jeolojik bağlamın bir fonksiyonu olarak uygun yasayı ortaya koymak için, NMR durulma zamanları ile geçirgenlik arasındaki bağlantının anlaşılmasını hedef alan bir resim sunulmaktadır. (Deflandre ve Godefroy, 2001)

Alvares, J. O. ve Schechter D.S.: “Geleneksel olmayan sıvı kaynakların kullanımında ıslatılabilirlik değişikliğinin uygulanması” isimli incelemelerinde ıslanırılığı tespit için ölçüm yöntemleri geliştirilmişlerdir. Rezervuar kayaların ıslanırılık özellikleri açıklanmıştır.(Alvares ve Schechter, 2016)

Korb, J.P. ve Arkadaşları: “Granül Paket ve Kayalarda Su ve Yağın Yüzey Nükleer Gevşemesi ve Dinamiği” isimli çalışmalarında değişken manyetik alan kuvveti ve sıcaklığında düşük alanlı proton nükleer spin-gevşemesi, yüzey difüzyon katsayıları, aktivasyon enerjileri, kalma süresi ve yüzey afinite katsayısı gibi yüzey dinamik parametreleri sağladığı sonucuna ulaşmışlardır. Bu parametreler, tahıl paketleri ve doğal petrol taşıyan kayalar üzerindeki ölçümlerden çıkarılmıştır. Bu ilişkiler, hızlı difüzyon (yüzeyle sınırlı) veya yavaş difüzyon gevşeme modelleriyle iyi desteklenir. Yüzey gevşeme parametreleri ρ_1 ve ρ_2 , hızlı difüzyon rejimindeki gözenek boyutu bağımlılığından çıkarılır. Ardından, alan döngüsü NMR gevşemesi ve ilgili teorik modellerle yüzey gevşemesinin frekans ve sıcaklık bağımlılığını ρ_1 kanıtlanmıştır. Bulunan tipik frekans bağımlılığı, granül ambalajlarda ve petrol kayalarında yüzey ve yığın mikrodinamiğinin deneysel olarak ayrılmasına ve yukarıda bahsedilen yüzey dinamik parametrelerinin belirlenmesine izin verir. Son olarak, suya/yağa doymuş petrol kayalarında gerçekleştirilen ilk alan döngüsü nükleer spin gevşetme deneylerini sunulmuştur. Bu deneylerin, bu iki doymuş sıvının gözeneklerdeki yüzey lokalizasyonu hakkında yeni bilgiler verdiğine dair kanaat hâsıl olmuştur. (Korb ve ark., 2003)

Latorraca, G.A. ve Arkadaşları: “Ağır yağların ve yağda su emülsiyonlarının özelliklerinin düşük alanlı NMR tayinleri isimli çalışmalarında düşük alanlı (<50 mT) nükleer manyetik rezonans (NMR) kuyu kayıt ölçümleri, yerinde petrol viskozitesi tahminlerini elde etmek için kullanılmaya başlamışlardır. Bir yorumlama yeteneği oluşturmak için, yüksek yoğunluklu, yüksek viskoziteli ham petrolerden oluşan bir set üzerinde laboratuvar T_1 ve T_2 gevşeme ölçümleri yapılmış, bu ölçümler aynı zamanda stabil, yağ içinde su emülsiyonları üzerinde T_1 ve T_2 ölçümlerinden yağ viskozitesini ve su fraksiyonunu tahmin etmek için de kullanılmıştır. Yüksek yoğunluklu, yüksek viskoziteli yağlar, nükleer manyetik rezonans kayıt araçlarıyla ölçülebilecek olandan daha hızlı gevşeyen bileşenlere sahiptir. Bu, petrol doygunluğu ve gözenekliliğinin doğru tahminleri için T_2 kayıt ölçümlerinde düzeltmeler yapılmasını gerektirir. (Latorraca ve ark., 1998)

Yang, Z. ve Hirasaki G.J.: “Bitümenin farklı sıcaklıklarda NMR ölçümü” isimli çalışmalarını, ağır petrol (bitüm) karakteristik özellikleri olan yüksek viskozitesi ve yüksek yoğunluğu sebebiyle hem kuyu açma hem de geri kazanım için büyük bir engel olmasına çözüm getirmek maksadıyla yapmışlardır. Yankı aralığından (TE) daha kısa T_2 gevşeme süresi bilgisinin kaybolması ve su sinyalinin karışması nedeniyle, NMR T_2 ölçümlerinden ağır petrol özelliklerinin tahmini genellikle sorunludur. Bu çalışmada, NMR spektrometresinin ağır yağa (bitüm) uygulanması sırasında yankı aralığı kısıtlamasının üstesinden gelmek için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bir FID ölçümü, CPMG'nin başlangıcını tamamlamıştır. FID'den tahmin edilen ve bitüm için log normal dağılımının varsayıldığı ilk miknatıslanma (M_0) ile sınırlandırılan bitüm numunesinin düzeltilmiş T_2 gevşeme süresi CPMG verilerinin yorumlanmasından elde edilebilir. Bu yeni yöntem, NMR spektrometresinin TE kısıtlamasının üstesinden başarıyla gelir ve ölçümde uygulanan TE'den neredeyse bağımsızdır. Bu yöntem yüksek sıcaklıklarda (8-90 $^{\circ}\text{C}$) ölçüme uygulandı. FID'nin ölüm zamanı içindeki önemli sinyal kaybından dolayı, nispeten daha düşük sıcaklıklarda (<60 $^{\circ}\text{C}$) bitümün doğrudan ekstrapole edilmiş M_0 değerinin olduğundan az tahmin edildiği bulunmuştur. Bununla birlikte, önemli ölçüde düşürülmüş viskoziteden kaynaklanan, 60 $^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerindeki bitümün ekstrapole edilmiş M_0 değerinin gerçek değer olduğu makul bir şekilde varsayılabilir. Bu şekilde, daha yüksek sıcaklıklarda (> veya = 60 $^{\circ}\text{C}$) ekstrapolasyona dayalı olarak, daha düşük sıcaklıklarda (<60 $^{\circ}\text{C}$) bitümün M_0 değeri Curie Yasası ile düzeltilebilir (Yang ve Hirasaki, 2008)

Nciri, N., ve Arkadaşları: “Petrol Sahası Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri” isimli çalışmada ticari olarak temin edilebilen petrol sahaları (P-I ve P-II), element analizi, penetrasyon, yumuşama noktası, viskozite, FTIR spektroskopisi, TLC-FID ve H NMR spektroskopisi gibi zift karakterizasyonu için kullanılan geleneksel fizikokimyasal tekniklerin kombinasyonu yoluyla karakterize edilebilebileceği ortaya konmuştur. Ziftlerin kimyasal bileşimini karakterize etmek için element analizi ve FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Ziftlerin hidrokarbon içeriği ve (H / C) atomik oranı açısından benzer olduğu bulunmuştur. Daha yüksek oksijen içeriği, P-I ziftini P-II ziftinden farklılaştırmıştır. Daha fazla karbon, hidrojen ve kükürt ve daha az nitrojen, tüm ticari petrol ziftleri için gözlemlenen ayırt edici özellikti. Vanadyum ve nikelin dağılımı zift örneklerinde herhangi bir görünür benzerlik göstermemiştir. Vanadyum miktarı nikelin yaklaşık olarak üç katı kadar olduğu ölçülmüştür. Doygunluk, aromatik ve polar bileşiklerin hızlı belirlenmesi için TLC-FID uygulanmıştır. Aromatik içeriğinin tüm zift malzemelerinde önemli ölçüde daha yüksek olduğu (ağırlıkça% 50'den fazla) bulunmuştur. H NMR analizi, P-II ziftinin, P-I ziftine kıyasla daha yüksek derecede aromatiklik sergilediğini doğrulanmıştır. Bulunan benzerlikler, ziftlerin benzer kimyasal bileşiminin (FTIR ve TLC-FID tarafından belirlenir) ve aynı zamanda petrol ziftlerinin üretimi için kullanılan benzer işlemin bir sonucudur. Bununla birlikte, fiziksel deneyler setinden çıkarılan sonuçlar, seçilen iki ziftin penetrasyon, yumuşama noktası ve viskozite testleri yoluyla farklı davrandığını göstermiştir. Bu gözlemler daha sonra karbon fiber üretimi alanında veya yol yapımı kaplamasındaki uygulamaları etkileyebileceği belirtilmiştir. (Nciri ve ark., 2014)

Hirasaki, G.J. ve Zhang S.Y. : “Petrol rezervuar sıvılarının NMR özellikleri.” isimli çalışmada petrol rezervuarının NMR kuyusu kaydı, yüksek sıcaklık ve basınçlarda kayaların gözenek boşluğundaki su, yağ ve gazın NMR tepkisinin ölçülmesini gerektirdiği vurgulanmıştır. Yağın viskozitesi 1 cp'den az ila 10.000 cp'den fazla olabilir. Ayrıca, petrol ve gaz tek bir bileşen değil, bileşenlerin geniş bir dağılımı olduğu vurgulanmıştır. Ölü (gazsız) ham petrolerin günlük ortalama T₁ ve T₂ gevşeme süresi viskozite / sıcaklık ve Larmor frekansı ile ilişkilidir. Canlı yağların gevşeme süresi, ölü ham petroler için olan korelasyondan farklıdır. Bu sapma, yağın metan içeriği ile ilişkilendirilebilir. Rezervuardaki doğalgazın metan dışında başka bileşenleri vardır. Karıştırma kuralları, etan, propan, karbondioksit ve nitrojen gibi bileşenleri

barındıracak şekilde geliştirilmiştir. İşlenmemiş petrolerin bileşen dağılımı geniş, ancak gevşeme süresi dağılımı ve difüzyon katsayısı dağılımı birbiriyle ilişkilidir. Bu korelasyon, ham petrolü kayanın gözeneklerindeki suyun tepkisinden ayırmak için kullanılır. Bu korelasyon aynı zamanda ham petrolün viskozitesini tahmin etmek için de kullanılabilir. (Hirasaki ve Ying-Zang, 2003)

Fantazzini, P.: “Bolonya Üniversitesi'nde gözenekli ortamdaki sıvılar için manyetik rezonans” isimli çalışmasında, gözenekli ortam (MRPM) topluluğundaki manyetik rezonans, şimdi, manyetik rezonansı, gözenek boşluğunun karakterizasyonu ve geniş bir alan içindeki sıvıların dağılımı, difüzyonu ve akışının karakterizasyonu için bir araç olarak tanıyan, dünyanın her yerinden geniş bir bilim insanı topluluğu olduğunu belirtmiştir. MRPM konferansları, bu topluluğun bir araya geldiği, notları karşılaştırdığı ve büyüdüğü fırsatlardır. 1990 yılında Bologna'da bu konferans dizisinin tanıtıldığı bilimsel ortamın farklılığı vurgulanmıştır. Bolonya Üniversitesi'nin ve özellikle Giulio Cesare Borgia'nın sezgisi, ustalığı ve tutkusunun oynadığı rolü göstererek bu olayların tarihine kısaca değinilmiştir. Bologna'daki MRPM çalışması 1980'lerin ortalarında başladığı belirtilerek, NMR gevşeme ölçümlerinden ve gözeneklilik, sıvı akışına geçirgenlik, indirgenemez su doygunluğu, artık yağ doygunluğu ve gözenek-sistem yüzey-hacim oranı gibi petrol sahası parametreleri arasında yeni korelasyonlar bulunduğunun altı çizilmiştir. NMR parametreleri için farklı sonuçlar almak için hızlı algoritmalar geliştirildiği bir dönem olduğu söylenmiştir. Verilerin geçerli yorumlanmasına olan ilgi, çoklu eksponansiyel gevşeme verilerinin tersine çevrilmesi ve homojen olmayan alanların duyarlılık farklılıklarından gevşeme zamanlarının dağılımları üzerindeki etkileri konusunda kapsamlı çalışmalara yol açtığı savunulmuştur. Son birkaç yılda, farklı alanlarda kombine manyetik rezonans görüntüleme ve gevşeme ölçümleri konusunda kapsamlı gelişmeler meydana gelmiştir. (Fantazzini, 2005)

Jones, M. ve Taylor, S.E.: “Ağır petrolerin ve petrol kumlarının yapısal, arayüzey ve koloidal özelliklerini karakterize etmede NMR durulma ölçümü ve difüzyometri” isimli çalışmalarında NMR'nin ağır petrolerin ve yağlı kumların karakterizasyonunda kullanımı ve bunların su ve katı yüzeylerle etkileşimleri hakkında bir karşılaştırma sunmuşlardır. NMR teknikleriyle araştırılan fenomen, molekülerden koloidalden makroskobik'e kadar değişen farklı uzunluk ölçeklerinde gerçekleşir. Son 15 yıl

boyunca, NMR uygulamaları kayalarda geleneksel yağların incelenmesinde ilk kullanımlarından, konsolide olmayan gözenekli ortamlarda daha viskoz yağların karakterizasyonuna doğru büyümüştür. Özellikle, ^1H NMR gevşeme ölçümü ve difüzyometri, petrol sahası sıvıları ve çevrelerindeki petrol ve suyun tanımlanması açısından ele alınmaktadır. Bazı teorik değerlendirmelerden sonra, petrol viskozitesi (yeni deneysel viskozite korelasyonları eklenmiş), petrol kumu karakterizasyonu, ağır yağ emülsiyonları ve yağ bileşenleri ve asfalten çözeltisi üzerindeki çözücü etkilerinin belirlenmesi dahil olmak üzere petrol geri kazanımı ve üretimi için güncel öneme sahip çeşitli konular tartışılmaktadır. NMR'nin hem laboratuvarında hem de sahada petrol biliminde değerli bir karakterizasyon yöntemi haline geldiğini göstermiştir. (Jones ve Taylor, 2015)

Majid, A.A.A., ve Arkadaşları: “Düşük Alanlı Nükleer Manyetik Rezonans Kullanarak Yağ Emülsiyonlarındaki Su Damlası Boyutunun Ölçülmesi” isimli makalede petrol ve gaz boru hatlarındaki türbülanslı akış, genellikle bir yağda su (W / O) emülsiyonunun oluşumuyla sonuçlandığını ortaya koymaktadır. Boru hattındaki küçük su damlacıkları, su / gaz doymuş yağ arayüzünde hidrat oluşumu için geniş bir toplam yüzey alanı sağlar ve bu da suyun gaz hidrata tam dönüşmesine yol açabileceğini ortaya koymuşlardır. Sonuç olarak bu, hidrat partikül çökmesine ve sonunda tıkanmaya neden olabilen büyük hidrat agregalarının oluşumunu önleyebilir. Bu nedenle, bir emülsiyonun su damlacığı boyutunun belirlenmesi özellikle ilgi çekicidir. Emülsiyonun su damlacığı boyutu, bulamaçtaki hidrat parçacık boyutu hakkında bilgi sağladığından, bir W/O emülsiyonundaki su damlası boyutunun belirlenmesi çok önemlidir. Bu çalışmada, model W / O emülsiyon sistemlerinin su damlacığı boyutu, düşük alanlı nükleer manyetik rezonans (NMR) ve optik mikroskopi görüntü analizi teknikleri kullanılarak difüzyon-ene gevşeme (T_2) deneyleri olmak üzere iki teknik kullanılarak ölçülmüştür. Emülsiyonun T_2 dağılımı da ölçüldü. Su hacmi fraksiyonu hacimce % 10-70 arasında değişmiştir. NMR ve mikroskopi görüntü analizi sonuçları, sırasıyla 3,5 ila 4,5 μm ve 2 ila 3 μm arasında değişen damlacık boyutunu göstermektedir. Her iki teknik de hacimce % 50 su kesiminde minimum 2 ve 4 μm boyut gösterir. Bu teknikler kullanılarak ölçülen damlacık boyutu dağılımındaki (DSD) küçük farkın iki ana nedeni vardır: NMR, emülsiyonun yalnızca küçük bir örneğini yakalayan optik mikroskop tekniğinin aksine tüm emülsiyon örneğinin DSD'sini sağlar. Ayrıca NMR yöntemi numune hazırlamayı gerektirmediğinden

emülsiyonun karakteristikleri ve özellikleri korunur. Mikroskopi görüntüleri kullanılarak, numune iki cam slayt arasında sıkıştırılır. Bu, emülsiyonun özelliklerini bozacaktır. Difüzyon- T_2 ve T_2 dağılımlarını birleştirerek, W/O emülsiyonu için yüzey gevşemesinin $0.801 \mu\text{m} / \text{s}$ olduğu belirlendi. Bu çalışmada NMR yönteminden elde edilen DSD, mikroskopi analizi ile karşılaştırılmıştır ve sonuçlar, iki yöntem arasında makul bir uyum olduğunu göstermektedir. Bu makale, W/O emülsiyonlarının su damlası boyutunu belirlemek için kullanılabilecek iki yöntemin bir karşılaştırmasını sağlar. Bu çalışma, gaz hidrat oluşumundan önce W/O emülsiyonlarının su damlacık boyutunu belirlemek için nispeten basit bir nicel NMR yönteminin kullanılabileceğini ve dolayısıyla W/O sistemlerinin gaz hidrat bulamaç özelliklerini ve tıkanma riskini değerlendirmek için kullanılabileceğini göstermektedir.(Majid, A.A.A. ve ark., 2015)

Honorato, H.D.A. ve Arkadaşları : “Plazma işleminin ham ağır petroldeki petrol ve su fraksiyonları üzerindeki etkilerinin ^1H düşük ve yüksek alan NMR çalışması ” isimli bu çalışmalarında plazma işlemine tabi tutulan Brezilya ağır petrolünün kimyasal ve fiziksel özellikleri, reolojik özelliklerin karakterizasyonu, termogravimetri ve temel çökeltilerin ve su (BSW) içeriğinin ölçümü ile birlikte ^1H düşük ve yüksek alanlı nükleer manyetik rezonans (NMR) ile araştırılmıştır. Ham petrol, çalışma gazı olarak doğal gaz, CO_2 veya H_2 kullanılarak bir dielektrik bariyer boşaltma plazma reaktöründe işlenmiştir. Sonuçlar, plazma ile muamele görmüş numunelerin su içeriğinde ham petrole kıyasla büyük bir düşüş göstermiş ve bu da viskozitede bir azalmaya yol açmış olduğu ortaya konmuştur. ^1H NMR ile gözlemlendiği gibi, yağ kısmının kendisinde önemli bir kimyasal değişiklik yapılmamıştır. ^1H düşük alan NMR analizleri ile belirlenen su içerikleri, BSW tarafından elde edilenler ile uyumlu olup, düşük alanlı NMR yöntemlerinin, plazma işlemlerinin ağır yağlar üzerindeki etkilerini takip etmek için yararlı bir araç olduğunu göstermiştir. (Honorato ve ark., 2012)

Portela, N.A. ve Arkadaşları: “ ^1H NMR ile Petrol Dizeline Biyodizel Miktarının Belirlenmesi: Tek Değişkenli ve Çok Değişkenli Yaklaşımların Değerlendirilmesi” isimli bu çalışmada Brezilya'da ticari olarak temin edilebilen, yağlı bitkiler ve hayvansal yağlar olmak üzere iki farklı hammaddeden oluşan bir karışım olan biyodizel ele alınmıştır. Metanol, trigliseritlerin transesterifikasyonunda yaygın olarak kullanılan alkoldür, ancak Brezilya'daki yüksek etanol üretiminden dolayı, karmaşık bir ticari karışım üreten üreticiler tarafından kullanılabilir. Bu yazıda, dizeldeki biyodizel içeriği,

tek değişkenli ve çok değişkenli kalibrasyonlarla ilişkili hidrojen nükleer manyetik rezonans (^1H NMR) tekniği kullanılarak değerlendirildi. İki tek değişkenli model değerlendirildi. Birincisi, olefin sinyallerinin alifatiklere oranını, ikincisi ise metil grubunun sinyallerinin esterden alifatiklere oranını kullanılmıştır. Çok değişkenli model, kısmi en küçük kareler (PLS) regresyonu kullanılarak oluşturulmuştur. Sonuçlar, olefin yöntemiyle ilgili sinyallerin alanını kullanmanın PLS modeline benzer bir doğruluk sunduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, çok değişkenli yöntemin daha iyi bir analitik duyarlılığı ve daha düşük tespit ve miktar belirleme sınırları vardır. Modeli oluşturmak için ^1H NMR spektrumunun yalnızca bir kısmını kullanmak, tüm spektrumu kapsayan daha geniş bir bilgi kümesi kullanmaktan daha az verimli olabileceği sonucuna ulaşılmıştır. (Portella ve ark., 2016)

Korb, J.P. ve Arkadaşları: "Microporous and Mesoporous Materials" isimli çalışmada Şeyl petrol kayalarında hapsolmuş petrol ve tuzlu su için farklı frekanslarda, boyuna gevşeme oranları $1/T_1$ (NMRD) ve 2D spin-korelasyon T_1 - T_2 'nin nükleer manyetik gevşeme dağılımını sunmuşlardır. Bu deneylerde önemli dinamik ve yapısal parametreleri elde etmek için kullanılan nükleer spin gevşeme modelleri açıklanmıştır. Bu modeller, kullanılan petrol sıvıları için gözlemlenen çok farklı T_1/T_2 oranının, iki frekansta gözlemlenen 2D spin-korelasyon T_1 - T_2 üzerinde yorumlanmasına izin vermiştir. Ayrıca bu ölçümler rezerv sıvıların dinamikleri ve ıslanabilirliği hakkında yeni bilgiler ve kerojen gözenek boyutu hakkında bazı yapısal ölçümler sağlanabilmesini mümkün kılmıştır. (Korb ve ark., 2017)

Silva, H.S. ve Arkadaşları: "Metal loporfirinlerin petrol sıvılarının fiziksel-kimyasal özellikleri üzerindeki rolü" isimli çalışmalarında varlığı yıllardan beri bilinen ham petroldeki metaloporfirinlerin, eski geçmişlerine karşın yüksek moleküler ağırlıklı fazların toplanması gibi petrol sıvılarının fiziksel-kimyasal özellikleri üzerindeki rolü bilinmemektedir. Bu çalışmada, bu özellikler farklı moleküler modelleme teknikleri (Moleküler Dinamik, Yarı-ampirik PM7 ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi) kullanılarak incelenmiştir. Bu kombine yöntem, bu etkileşimlerin doğasını, yığılmış moleküllerin elektronik yapısına nasıl hükmettiğini ve nano, mikro ve makro agregaların oluşumuna katılımlarının ne olduğunu karakterizasyonunu mümkün hale getirmiştir. (Silva ve ark., 2017)

Hughes, E. ve Arkadaşları: “Mikroakışkan hazırlama ve mono dispers su içinde yağda su çift emülsiyonun difüzyon PFG-NMR analizi” isimli çalışmalarında monodispers su içinde yağda su (WOW) çift emülsiyonları, esas olarak bileşenlerden tasarlanan ve üretilen mikroakışkan cam cihazlar kullanılarak hazırlanmıştır. Sistemlerin montajı ve kullanımı kolay olduğu için tercih edilmiştir. Dış damlacık boyutu 100 ila 40 μm olan çift emülsiyon üretebiliyorlardı. Cihazların nasıl çalıştırıldığına bağlı olarak, tekli veya çoklu su damlacıkları içeren çift emülsiyonlar üretilebilir. Çift emülsiyonun farklı fazlarında iç su damlacığı çapı ve suyun dağılımı hakkında bilgi elde etmek için tek dağılımlı su içinde yağda su çift emülsiyonları üzerinde darbeli alan gradyanlı kendinden difüzyon NMR deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu, kendi kendine difüzyon verilerine düzenleme yöntemleri uygulanarak elde edilmiştir. Bu yöntemler kullanılarak, çift emülsiyonların ozmotik basınç dengesizliğine karşı stabilitesi, zaman içinde iç su damlacıklarının boyutundaki değişim gözlemlenerek takip edilmiştir. (Hughes ve ark., 2013)

Wang, Yong ve Arkadaşları: “Bohai Körfezi Havzası'ndaki Jiyang Depresyonunda çamurlu şist litofasileri ve şist petrolü zenginleşmesi arasındaki genetik bağlantı” isimli çalışmalarında mikroskop, argon iyonu parlatma teknolojisi, nükleer manyetik rezonans (NMR), taramalı elektron mikroskobu ve hidrokarbon üretimi ve tahliye simülasyonu kullanılarak, Jiyang Depresyonunda farklı çamur şist litofasilerinin rezervuar özellikleri, yağlılığı ve şeyl petrol hareketliliği incelenmiştir. Örnek olarak Bohai Körfezi Havzası temel alınmıştır. Litofasiler tipi ile şeyl yağı zenginleşmesi arasındaki ilişki incelenmiştir. Kaya bileşimi, tortul yapılar ve organik madde bolluğuna bağlı olarak, Paleojen Shahejie Formasyonunun 3. bileşeninin (Es4s-Es3x) 4. bileşeninin üst-alt bileşeninden alt-alt bileşenine çamurlu şist litofasileri sınıflandırma standardı oluşturulmuştur. Alternatif mekanik taşıma biriktirme ve kimyasal biriktirmede oluşan laminer organik yönden zengin litofasilerin sadece en yüksek TOC, S1, yağ doygunluğu, hareketli yağ doygunluğu, düşük karbonlu ışık içeriğine sahip olduğu hedef oluşumda altı litofasi geliştirilmiştir. Bileşenlerin, petrol üretimi ve tahliye oranı, ancak aynı zamanda çeşitli rezervuar alanı türleri, bol gözenekler ve kaya petrolü ve gaz göçü için yüksek hızlı kanallar olarak hizmet edebilen organik ağ sistemi ve ara katman mikro kırılma sistemine sahiptir, şeyl yağı zenginleşmesi için bu nedenle bu litofasiler uygundur. (Wang ve ark., 2016)

Freedman, R. : “NMR kayıta ilerlemeler” isimli çalışmasında ilk NMR kaydının 1960’lı yıllarda, Dünya’nın manyetik alanında ham serbest devinim ölçümleri yapmak için nükleer manyetik kayıt (NMR) araçlarının kullanıldığı 1960’larda tanıtıldığını vurgulamıştır. NMR araçları 1980’lerin sonunda kullanımdan kaldırıldığı belirtilmiştir. Modern darbeli NMR araçları 1990’ların başında tanıtıldığı hatırlatılmıştır. Bu teknoloji, oluşum değerlendirmesini önemli ölçüde etkiledi. Bugün, çok çeşitli kablo hattı ve sondaj sırasında kayıt (LWD) araçları ve hizmetleri mevcuttur.(Freedman, 2006).

Zheng, Y. ve Arkadaşları: “Kuyu sahasında rezervuar temel parametrelerini ölçmek için nmr çamur kayıt teknolojisinin kullanılması” isimli çalışmalarında Nükleer Manyetik Rezonans çamur kayıt teknolojisi (NMR çamur kaydı), yeni bir çamur kayıt teknolojisi olduğunu vurgulamışlardır. Sıvının enine gevşeme süresini (T_2) ölçmek için esas olarak CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) darbe dizisini uygular. NMR çamur kaydı, kuyu sahasındaki matkap kesme, karot ve yan duvar göbeğini ölçebilir, ayrıca deney sonuçlarına göre, numune tipi ve boyutunun analiz sonucuna çok az etkisi vardır. NMR kaydı sayesinde, toplam gözeneklilik, etkin gözeneklilik, geçirgenlik, yağ doygunluğu, su doygunluğu, hareketli sıvı doygunluğu, hareketli yağ doygunluğu, hareketli su doygunluğu, indirgenemez sıvı doygunluğu, indirgenemez yağ doygunluğu, indirgenemez su doygunluğu gibi çeşitli petrofiziksel parametreler elde edebilir olduğu belirtilmiştir. Kaya örneklerinde gözenek boyutu ve dağılımı NMR çamur kaydı Çin, Sudan, Kazakistan vb. ülkelerde yaklaşık 10 yıldır kullanılmaktadır. Rezervuar ve sıvılarının yorumlanmasında ve değerlendirilmesinde önemli bir rol oynadığı belirtilmiştir. (Zheng ve ark., 2013)

Rakhmatullin, I.Z. ve Arkadaşları: “Hafif ve ağır ham petrolerin karakterizasyonu için yüksek çözünürlüklü NMR (1H ve ^{13}C) ve FTIR spektroskopisinin uygulanması” isimli çalışmalarında üç hafif ve üç ağır ham petrolün hidrokarbon kimyası hakkında ayrıntılı bilgi elde etmek için yüksek çözünürlüklü nükleer manyetik rezonans (NMR) ve Fourier dönüşüm kızılötesi (FTIR) spektroskopi deneyleri uygulamışlardır. Yağ hidrokarbonlarını oluşturan aromatik moleküllerin ve fonksiyonel grupların kantitatif fraksiyonları, ^{13}C NMR spektroskopisi ve farklı viskoziteli, menşeli ve ön arıtmalı yağ örneklerinin karşılaştırmalı analizi ile belirlenmiştir. İncelenen yağ örneklerinin SARA bileşimi ve aromatikliği, oksidasyon davranışı, dallanma, alifatikliği ve sülfürizasyonu hakkında bazı önemli bilgiler elde edilmiştir. Yüksek çözünürlüklü NMR ve FTIR

spektrumlarının bütünsel özellikleri, mevcut geleneksel fraksiyonasyon prosedürlerinin yerini alabilecek hafif ve ağır ham petrolerin yapısını ve karakterizasyonunu incelemek için büyük bir potansiyele sahiptir. Yüksek çözünürlüklü NMR ve FTIR spektroskopi yöntemleriyle elde edilen spektroskopik parametreler ve ham petrol bileşimleri arasındaki ilişkiler, gelişmiş petrol geri kazanımı için termal yöntemler de dahil olmak üzere farklı türden işlemlere bağlı olarak ham petrol özelliklerinin hızlı tahmini için yararlı olabilir. Ayrıca NMR ile elde edilen fonksiyonel grupların kantitatif oranları ve FTIR ile elde edilen spektral indeksler, parmak izi yaklaşımını geliştirmek için kriterlerden biri olabilir.(Rakhamatullin ve ark., 2018)

Morgan, V.G. ve Arkadaşları: “Düşük Alan NMR için Tuz Sonrası Ham Petrolün Fizikokimyasal Özelliklerinin Değerlendirilmesi” isimli çalışmalarında düşük alan (LF) nükleer manyetik rezonans (NMR), genellikle ham petrol araştırmalarında değerini giderek artan bir şekilde gösteren bir cihaz olmaktadır.. Bu nedenle, Espírito Santo eyaletinde tuz sonrası ham petrolün enine gevşeme süresi (T_2) ve bağlı hidrojen indeksi (RHI) kullanılarak viskozite ve API gravite modelleri geliştirilmiştir. Modeller, viskozitesi 23.75 ila 1801.09 mPa.s ve API gravitesi 16.8 ila 30.6 arasında değişen 50 numune ($R^2 > 0.96$) için iyi bir güvenilirlik derecesi göstermiştir (Morgan ve ark., 2014)

Kraiwattanawong, K. ve Arkadaşları: “Asfalten Dağıtıcıların topaklama Büyüklüğü Dağılımı ve Büyüme Üzerindeki Etkis” isimli çalışmada bir ham petrol sistemi, rezervuardan normal üretim sırasında veya farklı ham petrolerle karıştırılırken hidrokarbon bileşimi, basıncı veya sıcaklıktaki değişiklikler nedeniyle kararsız hale gelebileceğine dikkat çekmişlerdir. Bu değişiklikler, önemli üretim ve arıtma sorunlarına neden olabilecek asfalten parçacıkları oluşturabilir. Bu parçacıkların üretimi iki aşamalı bir süreç olup, birinci aşama faz ayrımı, ikinci aşama ise asfalten parçacık büyümesidir. Ham petroldeki nano boyutlu asfalten parçacıkları çökeldiğinde ve büyük agregalar halinde büyüdüğünde faz ayrımı gerçekleşir. Asfalten çökmesi ile ilgili bu çalışma, büyük asfalten parçacıklarının çok küçük (mikrometre altı) boyutta asfalten parçacıklarından oluşan agregalar olduğunu göstermektedir. Asfaltenleri kontrol etmek için bir mekanizma, faz ayırma işlemlerine müdahale eden az miktarda bir kimyasal ekleyerek asfaltenlerin faz ayrılmasını kinetik olarak engellemektir. Asfaltenleri kontrol etmek için bir başka mekanizma, topaklanma ve çökme süreçlerini önemli ölçüde yavaşlatmak için mikrometre altı asfalten parçacıklarının koloidal süspansiyonunu

stabilize ederek büyümeyi engellemektir. Bu çalışma için bilinen moleküler yapıların yanı sıra tescilli kimyasal karışımların asfaltan kimyasal katkı maddeleri seçilmiştir. İncelenen kimyasalların hiçbirisi faz ayrılmasını engellememiştir; bununla birlikte, dağıtıcıların bazıları topaklaşmayı ve büyümeyi yavaşlatmış veya durdurduğu gözlenmiştir. Kimyasal katkı maddelerinin asfaltan agregasyonu ve çökmesi üzerindeki etkisini incelemek ve farklı asfaltan kimyasallarının asfaltan partiküllerini ham petrolde süspanse veya dağılmış halde tutmadaki etkinliğini değerlendirmek için dört farklı analitik teknik kullanılmıştır. Bulanıklık ölçümünden, asfaltan dağıtıcılar performanslarına göre üç kategoriye ayrılabilir. Partikül boyutu dağılımı ölçümünde, agregat boyutlarına göre üç farklı asfaltan türü gözlemlenmiştir. Bunlar kararlı asfaltanlar, koloidal asfaltanlar ve topaklanmış asfaltanlar. Asfaltan dağıtıcılar, koloidal asfaltanları stabilize edebilir ve topaklanmış asfaltanların büyümesini ve oluşumunu yavaşlatabilir. Bu sonuçlar, asfaltan çökmesini ve birikmesini önlemek veya azaltmak için en iyi kimyasal arıtma planını seçmek için kullanılabilir. (Kraiwattanawong ve ark., 2009)

Yan, W. ve Arkadaşları: “Düşük gözenekli kayanın gözenekliliğini ölçmek için sağlam bir NMR yöntemi” isimli çalışmalarında düşük gözenekli rezervuarlardaki kayalar, toplam gözenekliliğin doğru ölçümünü gittikçe daha zor hale getiren önemli sayıda mikro gözenek içerdiğini belirtmişlerdir. Nükleer manyetik rezonans (NMR), petrofiziksel analizlerde aşırı yoğun bir şekilde kullanılmaktadır; ancak, geleneksel NMR gözeneklilik ölçüm yöntemini kullanırken, yankı aralığının sınırlandırılması nedeniyle mikro gözeneklerin sinyallerini tespit etmek zordur. Bu araştırma bünyesindeki çalışmalarda, çeşitli hidrokarbon taşıyan kayaların gözeneklerini ölçmek için güvenilir bir NMR yöntemi, yani MSE (magic-sandwich echo) darbe dizisi kullandık ve sonuçları geleneksel ölçüm yöntemleriyle karşılaştırılmıştır. Kil minerallerinin NMR gözeneklilik ölçüm sonuçları üzerinde büyük bir etkisi olduğunu belirtmekte fayda var. Bu nedenle, NMR yaklaşımı ile kil minerallerinin kaya gözenekliliği ölçümü üzerindeki etkilerini azaltmak için kuru kayanın manyetik rezonans sinyalini ölçme gerekliliği meydana gelmiştir. Farklı düşük gözenekli kayalar üzerinde deneyler yaptıktan sonra, sonuçlar, araştırma ekibinin yönteminin göreceli hatasının % 13,50 olduğunu, bu da geleneksel NMR gözeneklilik ölçüm yönteminden daha doğru olduğunu göstermiştir. Ek olarak, şeyllerin porozite sapmalarına ve homonükleer dipolar bağlanmaya dayalı olarak, geleneksel olmayan şeyl

rezervuarlarının değerlendirilmesi için yararlı bir araç olan şeyl toplam organik karbon (TOC) içeriğini tahmin etmek için de değişik bir metot olarak ortaya konmuştur. (Yan ve ark., 2018)

Liao, G. ve Arkadaşları: “Çin Petrol Üniversitesi'nde Sondaj Nükleer Manyetik Rezonans Çalışması” isimli çalışmada bilimsel araç projeleri olan Çin Ulusal Kalkınma ve Reform Komisyonu'nun petrol ve gaz ana projeleri de dâhil olmak üzere, NMR sondaj kuyusu keşfi, yöntemlerin inovasyonu, sondaj aletlerinin geliştirilmesi, endüstriyel tanıtım, ticari imalata yönelik standartların oluşturulması, petrol ve gaz sahalarında geniş çaplı uygulama sağlanmıştır. Heterojen rezervuarın yerinde analizini ve geleneksel olmayan rezervuarın yerinde modifikasyonunu ele almak için sondaj kuyuları üç boyutlu NMR görüntüleme teorisi, araçları ile bir dizi yorumlama ve uygulama yöntemleri oluşturulmuş ve geliştirilmiştir. Bu çalışmadaki temel ilerlemeler aşağıdaki şekilde özetlenmiştir;

1-Sondalar ve spektrometreler dahil sondaj NMR cihazlarının geliştirilmesi. Sondaj kuyularının karmaşık ve zorlu ortamında dinamik manyetik rezonans koşulları oluşturmanın teknik zorluklarına karşın, B_0 ve B_1 alanları üretebilmek için münhasır mıknatıs ve bobin konfigürasyonları tasarlanmalı ve uygulanmalıdır. Önceden ayarlanmış alanda ortogonal manyetik alanlar tasarım teorisine dayanarak, yeni ped tipi NMR cihazı, merkezi NMR cihazı ve yeni NMR tarama probu geliştirilmiştir. Yüksek güçlü (kW) yumuşak darbe iletimi ve zayıf (uV) sinyal alımı, yüksek performanslı NMR spektrometresinin temelini oluşturduğu vurgulanmıştır. Ek olarak, spektrometrenin ön ucundaki çok kanallı kontrol modülü inşa edilmiş ve test edilmiş; bu modül, gücü seçici olarak iletmek ve üç boyutlu "İçten dışa" NMR verilerini yakalamak için tarama NMR probunun bobin dizisine esneklik sağlayabileceği varsayılmıştır. 200 °C sıcaklık spesifikasyonuna sahip aletler ve ekipmanlar tamamlanmış ve test edilmiştir.

2-Sondaj NMR verilerinin hızlı toplanması ve ters çevrilmesi için yöntemlerin incelenmesi, tasarlanan sondaj NMR ve MRI cihazlarına dayanarak, SNR iyileştirme yöntemi, hızlı veri toplama yöntemi, geliştirilmiştir. Kaydetme verilerini yorumlama ve uygulamaları gerçekleştirmek için önemli ve gerekli olan, derinliğe dayalı ters çevirme yöntemi ve hızlı ve sağlam çok boyutlu Laplace dönüşüm yöntemi dahil olmak üzere yeni darbe dizileri, hızlı veri toplama ve çevirme yöntemleri geliştirilmiştir.

3-Petrol ve gaz rezervuarlarının fiziksel ve kimyasal karakterizasyon parametrelerini yakalamak için yüksek çözünürlüklü NMR yöntemlerinin

incelenmesinin önemi vurgulanmıştır. Gözenekli ortamda NMR teorisine dayanarak, moleküler yapıyı, sıvıların hareketini ve durumunu analiz etme yöntemleri, gözenekliliği belirleme, gözenek boyutu dağılımı, bağlı su, geçirgenlik, viskozite, petrol ve gaz doygunluğu ve ıslanabilirlik endeks geliştirilmiştir. Ek olarak, kaya organik maddesinin gevşeme esaslı ve difüzyon esaslı karakterizasyonu ve miktar tayini, moleküler zincir uzunluğu ve ham petrol bileşeninin değerlendirilmesi için yöntemler geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntemler sayesinde deneysel analiz ve test standartları ve saha operasyon şartnameleri oluşturulmuş ve uygulanmıştır. Bu yöntemlere dayanarak, karakteristik parametrelerin işlenmesi, değerlendirilmesi, yorumlanması, uygulanması ve görselleştirilmesi için bir dizi yazılım geliştirilmiş ve petrol sahalarında uygulandığı belirtilmiştir.

4-Geliştirilen araç setleri ve yöntemler, üretim sistemine sunulmuş ve 100'den fazla petrol ve gaz sahasında (Çin dâhil birçok ülkede) kara ve denizde 400'den fazla blokta uygulanmış ve rezervuar depolarının keşfini, geri kazanım oranlarını önemli ölçüde artırdığı belirtilmiştir. İncelenen bloklarda akışkan tespitinin çakışma oranı ve keşif kuyularının başarı oranı sırasıyla % 12,8 ve % 9, sert tabakaların yorumlama uyumu ise 2 ila 2,8 kat artırılmıştır. Ayrıca rezervuar bulmaya, üretim kapasitesini artırmaya ve işletme maliyetini düşürmeye yardımcı oldukları belirtilmiştir.(Liao, G. ve ark., 2021)

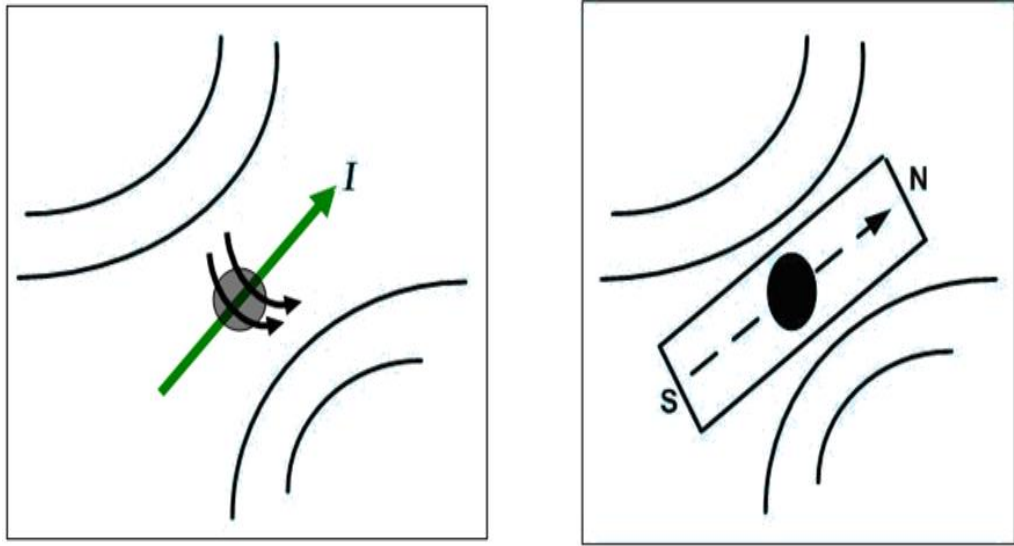
Silva, S.L. ve Arkadaşları: “Nükleer manyetik rezonans spektroskopisine ağırlık verilerek ağır ham petrol karışımlarının kromatografik ve spektroskopik analizi: Bir derleme” isimli nükleer manyetik rezonans spektroskopisindeki ilerlemeler, rafinaj prosesinde ham petrol bileşimine ilişkin daha sağlam bilginin yanı sıra, istenen özelliklere sahip ve karşılanması istenen miktarlarda rafine ürünler elde etmek için daha iyi çalışma koşullarının öngörülmesinin bir sonucu olarak rafinaj endüstrisinin operasyonunu iyileştirebilir. Rafinaj operasyon koşullarındaki iyileşme, ekonomik faydalara yansır. Ağır ham petroleri karakterize etmek için kullanılan kromatografik ve spektroskopik teknikler, her ne kadar nükleer manyetik rezonans spektroskopisine daha çok odaklanmış olsa da, farklı ve farklı türlerdeki proton ve karbon atomlarının kimyasal yapısı hakkında harika bilgiler sağlama kapasitesi nedeniyle, ham yağların karmaşık karışımları anlatılmıştır. Bu inceleme 65 referansa dayanmaktadır ve ham petrol fraksiyonlarını ve elde edilen rafine ürünleri karakterize etmek isteyen ham petrol rafinaj endüstrilerinde kullanılacak ana teknik olarak nükleer manyetik rezonans

spektroskopisinin avantajlarını eleştirel ve yorumlayıcı bir şekilde açıklamaktadır.(Silva, S.L., 2011)

3. GENEL NMR KURAMI

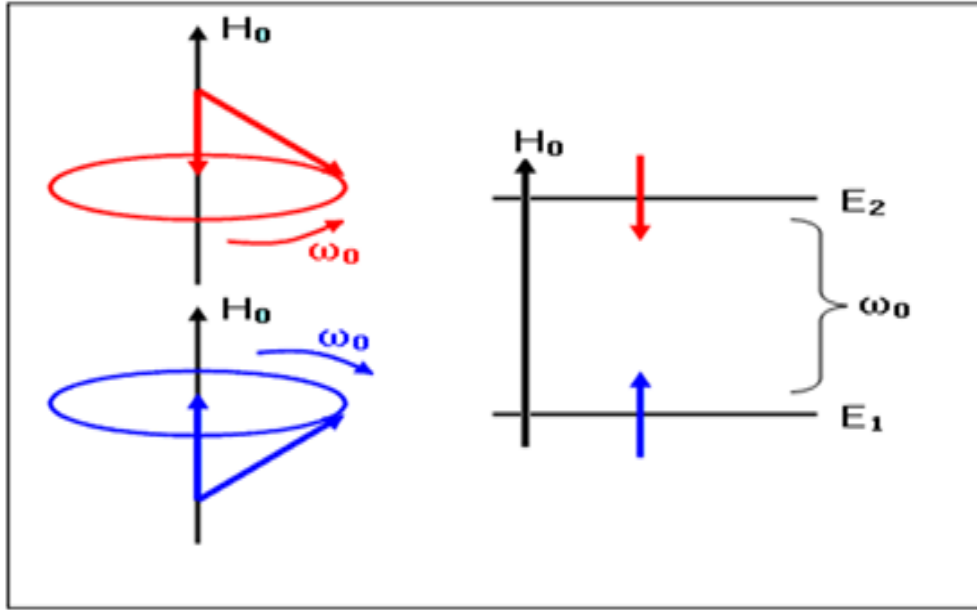
3.1. Spin ve Manyetik Moment

Çekirdekte Proton ve nötron denilen parçacıklar bulunmaktadır. Bu parçacıkların kendi eksenleri etrafında dönmelerinden dolayı spinleri (I) vardır: Çekirdek spinleri Pauli dışarlama ilkesine göre çiftlenir. ^1H atomu, ^{13}C , ^{17}O ve ^{31}P gibi çekirdekler çiftlenmemiş spin içerdiklerinden NMR' a uygun çekirdeklerdir. Protonun kendi eksenini etrafında dönmesi proton hacmi içinde sürekli akım halkalarının kurulmasına yol açar. Klasik fizikte akım halkaları bir manyetik momente karşılık gelir ve bu moment M sembolüyle gösterilir. Manyetik moment kuantum fiziğinde μ vektörüyle sembolize edilir ve şeklinde tanımlanır. Nötron yüklü olmadığından akım halkaları yoktur. μ 'nün kurduğu yerel alan ile bir mıknatısın kurduğu alan tamamen aynıdır (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. I spini (a) ve çubuk mıknatıs (b) tarafından kurulan yerel alanlar (Yılmaz ve Korunur, 2012)

Çekirdeğin manyetik momenti çekirdeği küçük bir çubuk mıknatıs gibi davranmaya zorlar. Bir dış manyetik alanın yokluğunda, bu mıknatıs rastgele bir yöne yönelir. NMR deneyi sırasında örnek, bir H_0 dış manyetik alanına konulur. Spinler dış manyetik alana ya paralel ya da zıt paralel yönde yönelir. (Şekil 3.2. de görülmektedir.)



Şekil 3.2. Bir dış H_0 manyetik alanı içine konulan spinlerin,, manyetik alan etrafındaki hareketleri ve enerji seviyelerine yerleşmeleri (Yılmaz ve Korunur, 2012)

Görüldüğü üzere Paralel yönelme alt enerji seviyesine zıt paralel yönelme üst enerji seviyesine tekabül eder.

Dış manyetik alanın Spinleri H_0 manyetik alanına paralel veya zıt paralel yönelmeye zorlaması bir kuvvet kullanımını gerektirir. Bu kuvvet bir iş yapar. İşten de enerji çıkar. Enerji formülü;

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 \quad 3.1$$

şeklinde gösterilir.

Burada gama jiromanyetik oran olmaktadır. Kuantum fiziği yaklaşımını kullanırsak, spinin alana paralel yönelmesi $I = -1/2$ durumuna, zıt paralel yönelmesiye $I = +1/2$ durumuna karşılık gelir. Spinin dış alanla etkileşim Hamiltoniyeni;

$$H = \gamma \cdot \hbar \cdot \vec{I} \cdot \vec{H}_0 \quad 3.2$$

gibi gösterilir. Bu Hamiltoniyenin beklenen değer hesaplarından enerji seviyeleri arasındaki fark bulunur. Bu fark;

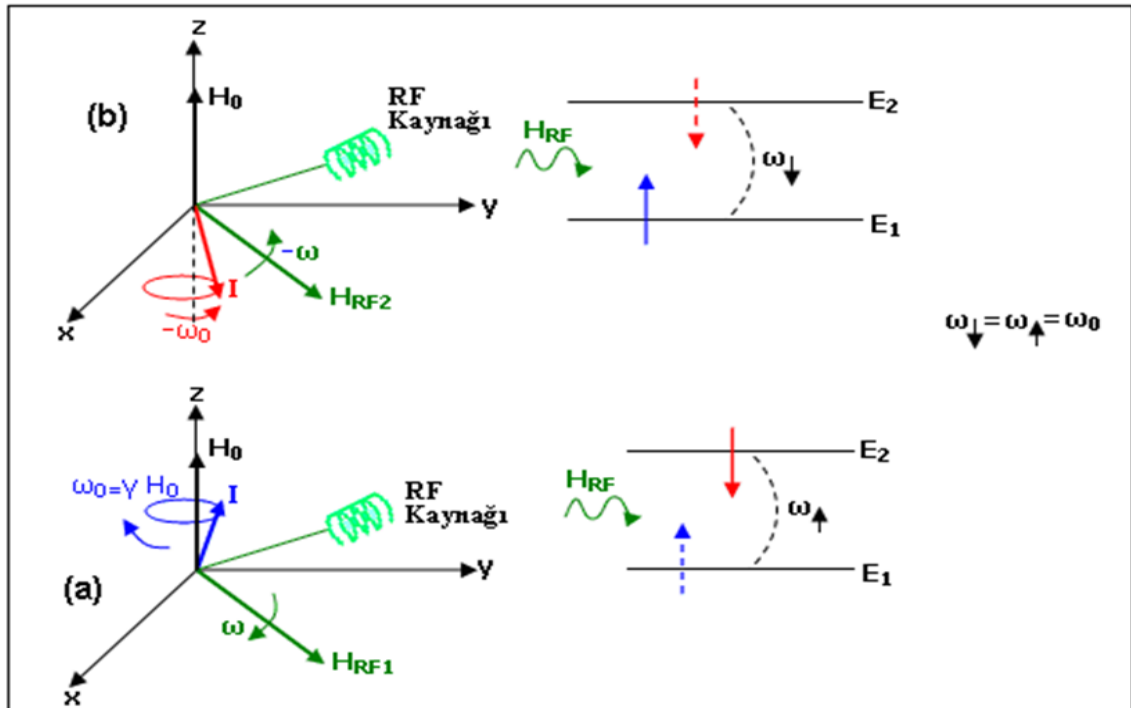
$$\Delta E = \gamma \cdot \hbar \cdot H_0 \quad 3.3$$

şeklindedir. Burada $\hbar$ plank sabitidir. Eğer;

$$\nu = \frac{\Delta E}{\hbar} = \frac{g_1 \cdot \mu_N}{\hbar} \cdot \vec{H}_0 \quad 3.4$$

frekanslı elektromanyetik radyasyon $\vec{H}_0$ 'ın manyetik alan çizgilerine dik olan çekirdek spinini içeren bir örneğe uygulanırsa, radyasyon örnek tarafından absorblanabilir ve çekirdek spininin olası yönelimleri arasındaki geçişlerde artış olabilir. Bu süreç çekirdek spin rezonansı olarak adlandırılır. Bu durumda ν frekansı, enerji seviyeleri arasındaki ν_0 frekansına eşittir.

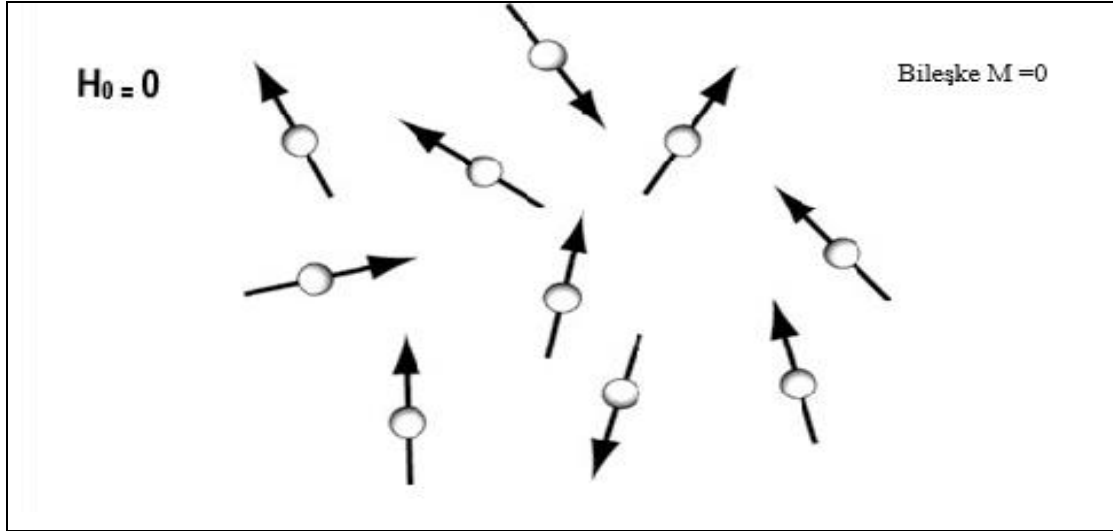
Bir spinin RF alanı ile etkileşme süreçleri Şekil 3.3.' de gösterilmiştir (Yılmaz ve Korunur, 2012). Rezonans $\omega = \omega_0$ olduğu anda yani H_{rf} 'in dönme frekansı I nin dönme frekansına eşit olunca gerçekleşir. Bu durumda spin terslenerek üst enerji seviyesine sıçrar ya da üst enerjideki bir spin de enerji vererek alt enerji seviyesine iner.



Şekil 3.3. Bir spinin radio frekans alanından enerji alması veya dışarı enerji vermesi (Yılmaz ve Korunur, 2012)

3.2. Manyetik Alan Dışındaki Bir Spin Topluluğunun Davranışı

Bir spin topluluğu manyetik alan içinde değilse spinler her yöne rastgele dağılır. Spinlerin rastgele dağılım durumu şekil 3.4. de gösterilmektedir.

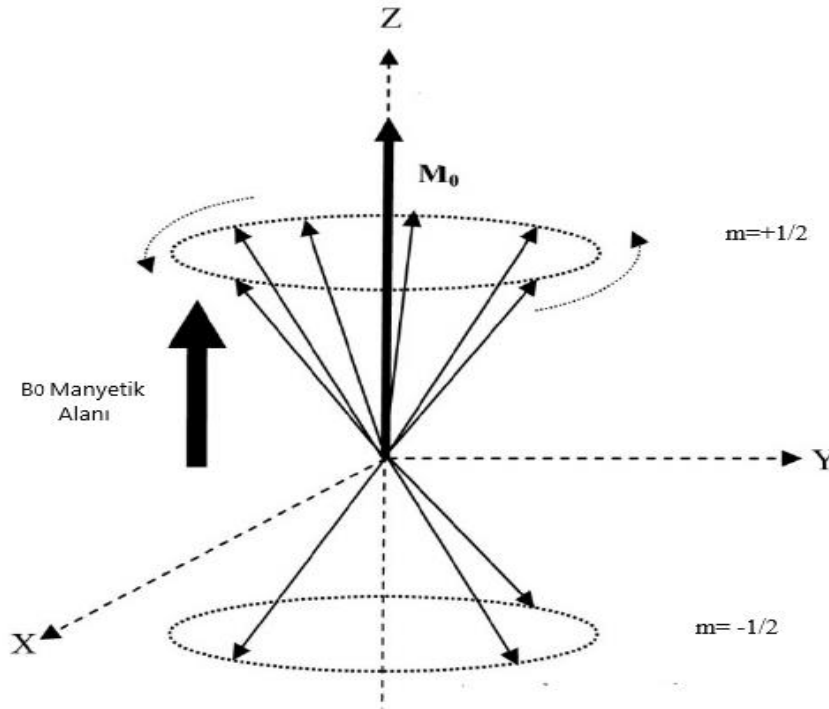


Şekil 3.4. Bir dış manyetik alanın olmadığı durumda spinlerin rastgele yönelmesi

Şekilde görüldüğü üzere spinler, herhangi bir harici manyetik alanın tesirinde olmadığından her yere rastgele dağılmışlardır. Bu duruma bağlı olarak net manyetik moment sıfırdır.

3.3 Bir Dış H_0 Alanına Konulan Spin Topluluğunun Davranışı

Spinler bir H_0 dış manyetik alana yerleştirildiğinde, bir kısmı bir hunin yüzeyinde ve saat yönünde (alt enerjili olanlar) bir kısmı da ters huni yüzeyinde ve saate ters yönde (üst enerjili olanlar) döner. Huni yüzeyinde dönen spinlerin sayısı, ters huni yüzeyinde dönen spin sayısından fazladır. Bunların z-bileşenlerinin bileşkesi, manyetik alana ya paralel veya zıt paralel yönelir. Alan yönündeki bileşke büyük olduğundan, net bileşke olan M_{oz} yukarı yöndedir. Durum şekil (3.5.) de görülmektedir.



Şekil 3.5. Dış manyetik alandaki spinlerin, alan etrafında dönmeleri ve z bileşenlerinin manyetik alana paralel yönelmesi

Düşük enerji seviyesindeki spin sayısı olan N_+ , üst seviyedeki N_- sayısından biraz daha fazladır, Bu sayıların oranı, denklem (3.5)'de gösterildiği gibi ifade edilir.

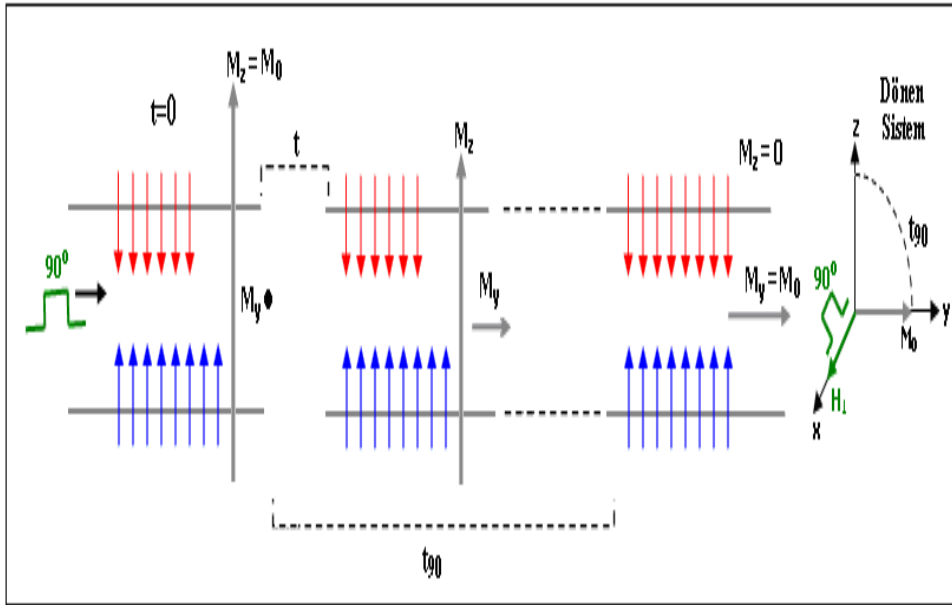
$$N_-/N_+ = e^{-\Delta E/kT} \quad 3.5$$

Burada ΔE_n enerji seviyeleri arasındaki farkı, k : Boltzmann sabitini (1.3805×10^{-23} J) ve T Kelvin cinsinden ortamın sıcaklığını göstermektedir. Sıcaklık düştükçe N_- / N_+ oranı da düşer. Sıcaklık arttıkça, N_-/N_+ oranı bire yaklaşır. NMR spektroskopisindeki sinyal, düşük enerji durumundan daha yüksek enerji durumuna geçiş yapan spinlerin absorbladığı enerji ile yüksek enerji durumundan, tekrar düşük enerji durumuna geçiş yapan spinlerin yaydığı enerji arasındaki farktan kaynaklanır. Bu nedenle sinyal, enerji seviyeleri arasındaki fark ile orantılıdır. NMR, bu çok küçük yoğunluk farklılıklarını tespit edebildiği için oldukça hassas bir spektroskopidir. NMR'a duyarlılığını veren, spinler ve spektrometre arasındaki belirli bir frekansta rezonans, enerji alışverişidir.

4. NMR T_1 ve T_2 DURULMA ZAMANLARI: MAKROSKOPİK ANLATIM

4.1. Spin-Örgü Durulma Zamanı (T_1)

NMR tüpü içindeki spin sistemimizi laboratuvar sisteminde ve mikroskopik olarak görelim. Bu topluluğa bir radyo frekans (RF) alanı uygulayalım. RF alanı uygulanır uygulanmaz dönen sisteme geçeriz. Atma şeklinde olan RF alanı, alt ve üst enerji seviyelerindeki spin sayılarını eşit duruma getirir. Aynı olaya Laboratuvar sisteminden bakınca, M_0 mıknatıslanmasının 90 derece dönerek y-ekseni ile çakıştığını görürüz (Şekil 4.1.).



Şekil 4.1. 90 derecelik atma ve iki seviyedeki spinlerin eşitlenmesi (Yılmaz ve Korunur 2012)

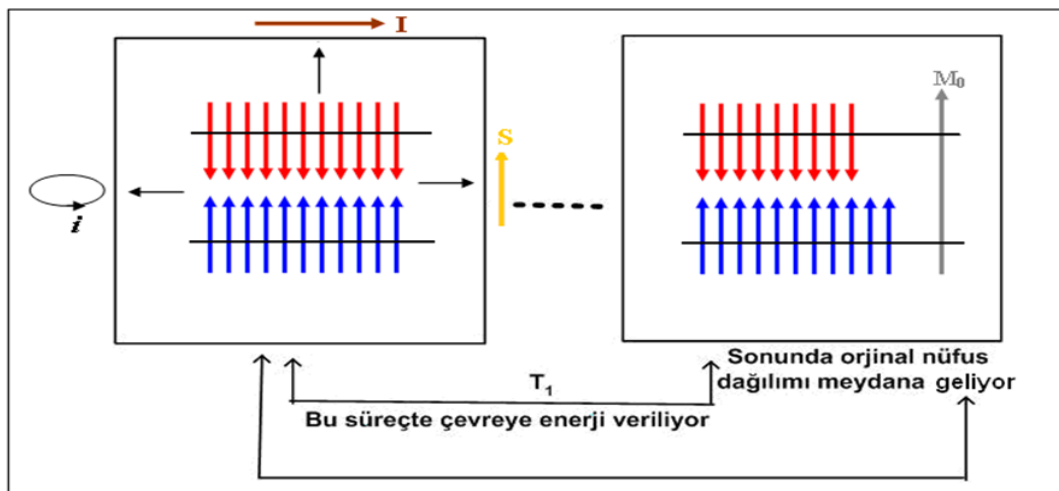
Enerji soğurulma hızını, alçak enerji seviyesinden yüksek enerji seviyesine birim zamanda geçen spinlerin absorbladığı enerjiden, bu enerjiyi tekrar vererek aşağı düzeye geçen spinlerin son enerjilerinin çıkarılması sonucu elde edilir;

$$\frac{dE_N}{dt} = N\alpha W\hbar\omega - N_\beta W\hbar\omega = \hbar\omega W. (n)$$

Denklem (4.1) den anlaşıldığı üzere net bir enerji absorblanması için n 'nin sıfır olmaması gerekmektedir. Radyo frekans alanı tesiri altındaki bir sistemde zamanla, her iki düzeyin spin sayılarının eşit durma gelmesi beklenir. Doyma durumu olarak adlandırılan bu durumda, Radyo frekans alanından, spin sistemine kayda değer bir enerji iletimi olmayacağından manyetik rezonans olayı bir süre sonra izlenemez duruma gelir. (Gupta, R.K. ve ark., 1980)

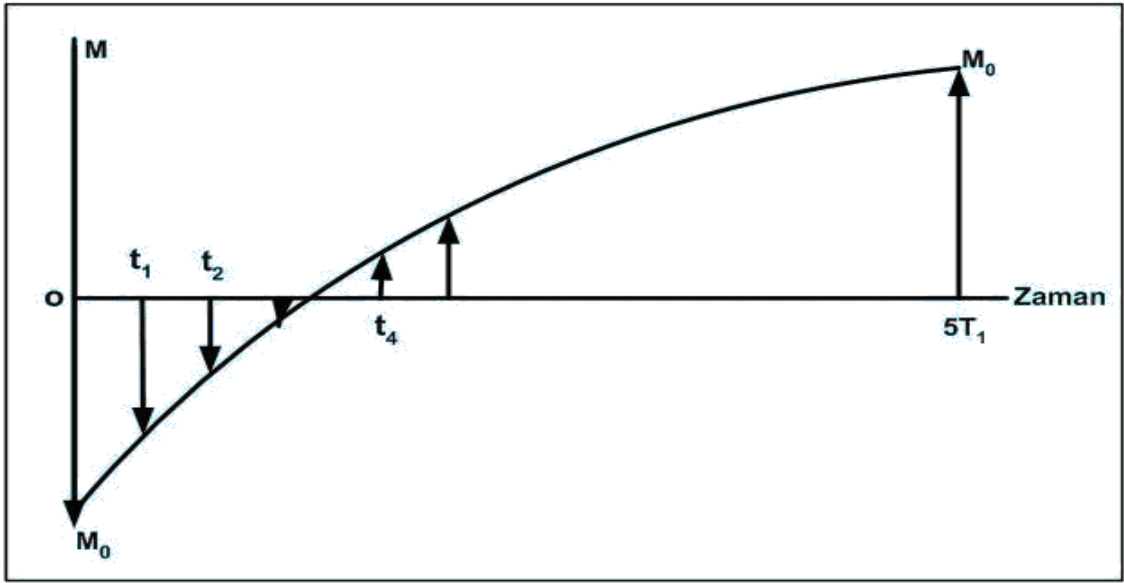
Gerçek sistemlerde rezonansın ölçülebilmesinin nedeni spinlerin örgü ortamıyla fiziksel olarak etkileşmesidir. Çekirdek manyetik momentine haiz bir numune, sabit manyetik alana konulduğunda, bu numunenin mıknatıslanması beklenir. Çekirdeklerin spinleri genellikle içinde bulundukları dış manyetik alana paralel (N_α) yönelirler. Manyetik alana paralel yönelen spinler, zıt paralel (N_β) yönelen spinlerden fazladır. Manyetik alana zıt paralel yönelmiş spin sayısının sıfıra eşit olması, $-273,15^\circ\text{C}$ nin üzerindeki sıcaklıklarda beklenen bir durum değildir. Mıknatıslanma yüksek enerji durumundaki spinlerin, alçak enerji durumuna ölçülebilir sayıda geçişine bağlıdır. Bu geçiş süresi boyunca spinlerin örgü ortamına enerji vermelerine bağlı olarak bir ısı transferi olur.

90 derecelik atmanın belli bir uygulanma süresi vardır. Bu süre bittikten sonra Laboratuvar sistemine dönülür. Bu süreçte spin topluluğu, yakınında bulunan I spinine, S spinine veya i akım ilmeklerine yani örgüye enerji vererek başlangıçtaki durumuna geri döner. 90 derecelik atma uygulanmasından sonra $M_z = 0$ olmuştu. M_z 'nin, z-yönünde artarak, tekrar $M_z = M_0$ durumuna gelmesi için süreye spin-örgü durulma zamanı (T_1) denir (Şekil 4.2.).



Şekil 4.2. $t = 0$ anında $M_z = 0$ olan mıknatıslanmanın artarak $M_z = M_0$ durumuna ulaşması ve bu süreci temsil eden (T_1) zamanı (Yılmaz ve Korunur 2012)

Spin-örgü durulma zamanı; 180 derecelik atma ile M_0 ters çevrilip, bir süre (τ) bekledikten sonra 90 derecelik atma ile bir miktarı geri kazanılır. Ters çevirip geri kazanma adımları $[(180-\tau-90)-TR]$ ardarda kullanılarak elde edilen mıknatıslanmaların zaman eksenine yerleştirilmesi ile spin örgü durulma zamanı (T_1) bulunur. Ters çevirip geri kazanma (Inversion Recovery) eğrisi Şekil (4.3)' de gösterilmiştir (Yılmaz ve Korunur, 2012).



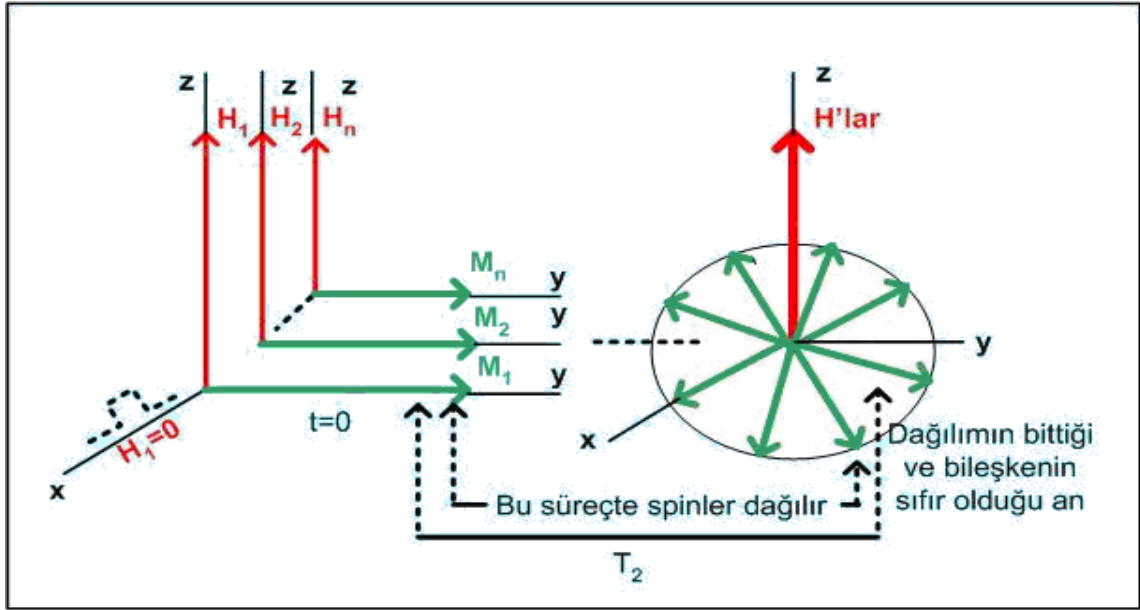
Şekil 4.3. Ters çevirip geri kazanma eğrisi (Yılmaz ve Korunur 2012)

T_1 durulma zamanı ise, 4.3 eğrisine karşılık gelen 4.2 denkleminde elde edilir.

$$M_z(t) = M_0 (1 - 2e^{-t/T_1}) \quad 4.2$$

4.2. Spin-Spin durulma Zamanı (T_2)

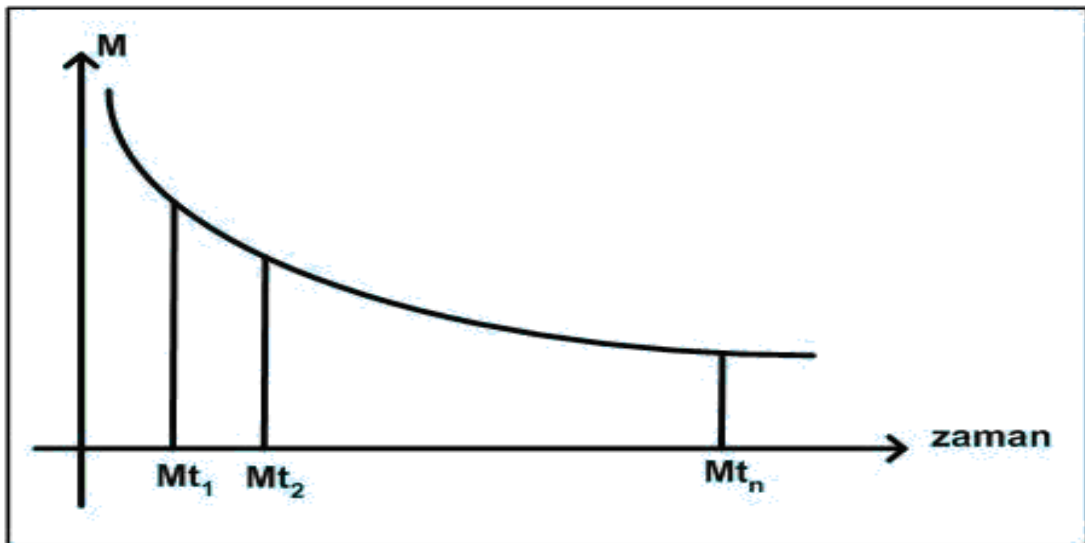
90°'lik atma uygulanması sonucunda örnekteki $M_1, M_2, \dots, M_n$ mıknatıslanmaları dönerek y-ekseni ile çakışır. Atma uygulaması bitince: M_1, H_1 'in; M_2, H_2 'nin ;...; M_n, H_n ' nin etkisinde kalmak üzere; z-eksenine dik düzlemde (x-y); $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n$ hızları ile dönme hareketleri yapar. Hız farklarından dolayı, dönme sonunda, rastgele dağılan mıknatıslanmaların bileşkesi sıfır olur (Şekil 4.4.)



Şekil 4.4. $t=0$ anında y-ekseni doğrultusunda M_0 değerine sahip olan mıknatıslanmanın, alt parçalarının ($M_1, M_2, \dots, M_n$) farklı hızlarından dolayı yalpaze gibi açılarak, $M_0 = 0$ değerine ulaşması. Bu süreci temsil eden spin-spin durulma (T_2) zamanı.

M_y mıknatıslanmasının M_0 değerinden sıfır değerine ulaşması için geçen süreye süreye T_2 spin-spin durulma zamanı denir.

T_2 durulma zamanının ölçülmesi sürecinde, 90 derecelik atma uygulanmasının ardından τ süresi kadar beklendikten sonra 180 derecelik atma uygulanması yapılır ve eko sinyali elde edilir. Spin-Echo (SE) Puls atmaları ardarda adımlarla $[(90-\tau-180)-TR]$ uygulanması sonucu eko sinyalleri elde edilir. Bu sinyallerin zaman eksenine yerleştirilmesinden SE bozunum eğrisi elde edilir (Şekil 4.5)



Şekil 4.5. Spin-spin durulma zamanını (T_2) veren eğri

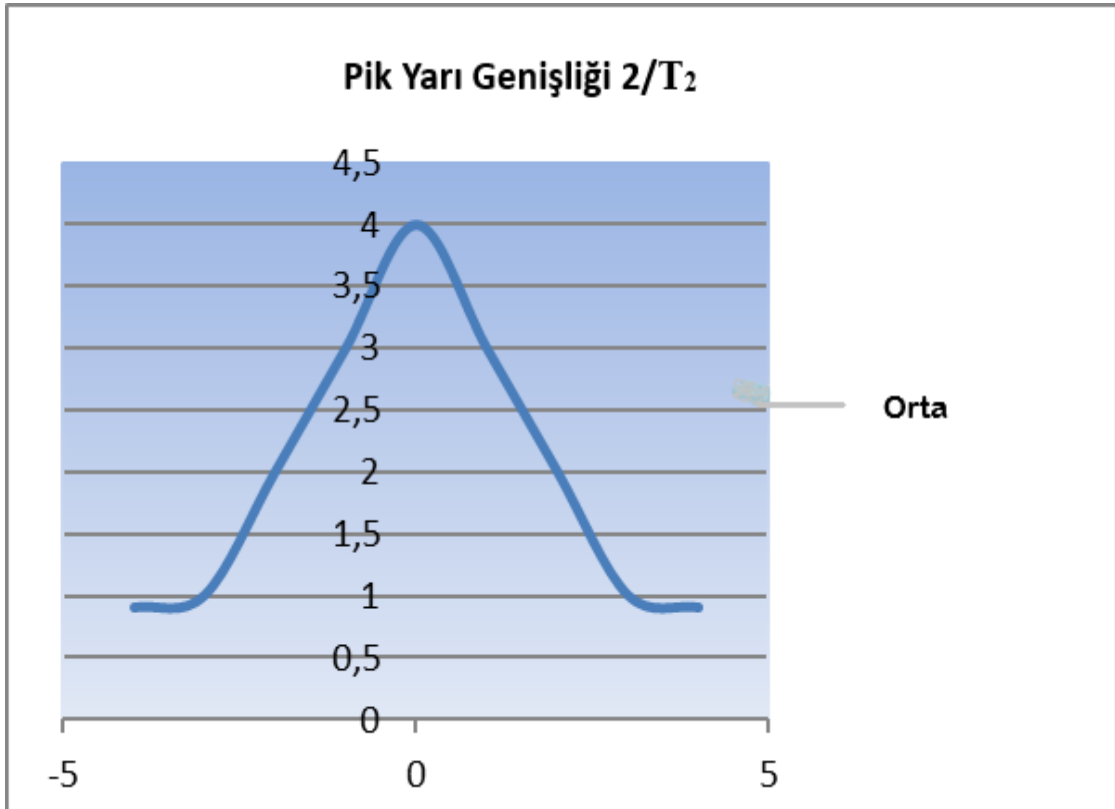
T_2 zamanı ise SE bozunum eğrisini temsil eden 4.3 denkleminde elde edilir

$$M_{xy}(t) = M_{xy}(0)e^{-t/T_2} \quad 4.3$$

4.3. Dipolar Genişleme

4.3.1. Pik Yarı Genişliği

M_z mıknatıslanması, komşu spinlerden ileri gelen yerel manyetik alanların etkisiyle, birbirine çok yakın değerlerle 16000 kez farklılaşır. Buna dipolar genişleme denir. Söz konusu 16000 mıknatıslamanın frekans eksenine yerleştirilmesi ile Lorentziyen formda bir pik elde edilir. Bu pikin tepe yüksekliğinin orta noktasından frekans eksenine paralel çizilen doğrunun lorentziyen eğriyi kestiği noktalar arasındaki farka, pik yarı genişliği denir.



Şekil 4.1. 16000 Mıknatıslanmanın frekans eksenine yerleştirilmesi ile elde edilen Lorentziyen pik.

4.3.2. T_2 Değerlerinin Çizgi Yarı Genişliğinden Hesaplanması

Dipolar genişleme ile T_2 durulması arasında ilişki, NMR'ın erken yıllarında türetilmiştir. Bu ilişki;

$$g(w) = \frac{T_2}{\pi} \cdot \frac{1}{1 + T_2^2 (w - w_0)^2} \quad 4.4$$

denklemini ile verilir (Carrington ve McLachlan, 1967). 4.4 denklemindeki $w = w_0$

alındığında, $g(w_0) = \frac{T_2}{\pi}$ olarak hesaplanır. Pik tepe yüksekliğinin yarısı $g(w_0)/2$ olduğundan, 4.4 denklemini;

$$\frac{T_2}{2\pi} = \frac{T_2}{\pi} \cdot \frac{1}{1 + T_2^2 \Delta w^2} \quad 4.5$$

şeklinde ifade edilir. Bu bağıntıdan, $1/T_2$

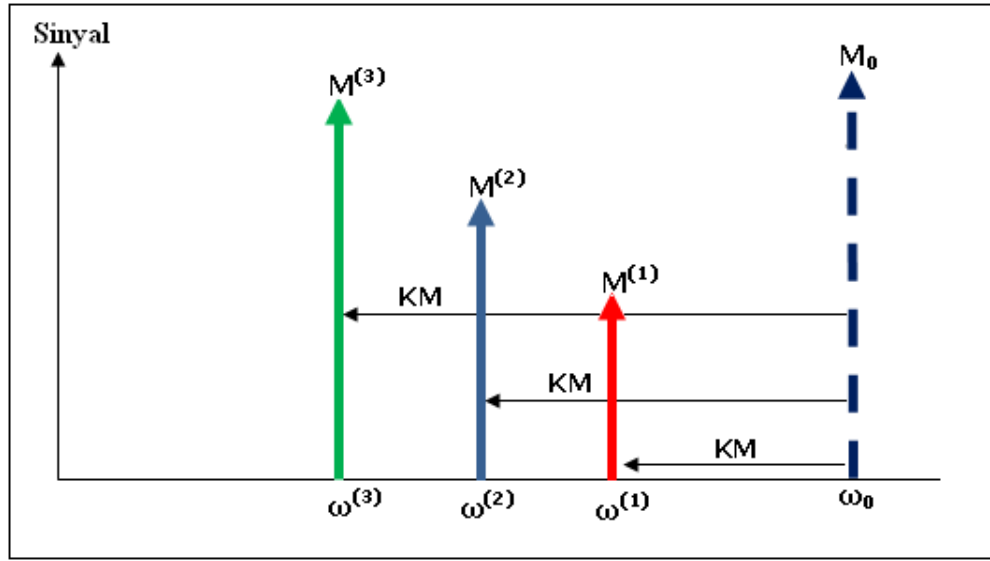
$$\frac{1}{T_2} = \frac{\Delta w_{1/2}}{2} = \pi \cdot \Delta \nu_{1/2} \quad 4.6$$

olarak bulunur (Carrington ve McLachlan, 1967). NMR cihazları frekans kullandığından, $\omega = 2\pi\nu$ olarak frekansa bağlanır.

Diğer yandan NMR ile elde edilen spektrumda, piklerin konumları ppm veya hertz olarak verilir. Çizgi genişliği hesapları yapılırken, hertz seçeneği dikkate alınır. Spektrum piklerinin yarı genişliğinden Hertz olarak hesaplanan değerler, 4.6 denkleminde yerleştirilerek $1/T_2$ hesaplanır

4.4 Kimyasal Kayma

NMR ölçümlerinde kullanılan spin topluluğu birbirleriyle etkileşmeyip yalıtık kalsaydı, NMR ölçümlerinden ω_0 da ortaya çıkan bir pik elde edilirdi ve NMR hiçbir işe yaramazdı. Oysaki spin toplulukları, çözeltide bulunan çeşitli moleküller üzerinde yer alır. Herbir molekül çeşidinde çeşitli yerel akımlar vardır. Bu akımlar dış manyetik alana, farklı miktarlarda katkıda bulunurlar. Spin toplulukları bu alanların etkisiyle gruplanır ve farklı frekanslarda ortaya çıkan pikler verirler (Carrington, 1967). ω_0 frekansı ile piklerin ortaya çıktığı frekanslar arasındaki farka kimyasal kayma adı verilir (Şekil 4.7.).



Şekil 4.7. Bir $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ molekülündeki farklı çevrelerin kimyasal kayması.

5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Örneklerin Hazırlanması

Bu çalışmanın 23 ham petrol petrol örneği Batman yöresinde bulunan değişik kuyulardan alındı. Her bir kuyudan alınan 0.06 mL petrole ve 0.94 mL dötörokloroform(CDCl_3) eklenerek 23 ayrı karışım hazırlandı. Ayrıca 0.90 mL D_2O ' ya, 0.02 mL lik adımlarla artan oranlarda hampetrol sıvısı eklenerek, 5 farklı konsantrasyon seti hazırlandı (Karışım 1). Diğer bir kuyudan alınan ve 4.71 ppm'deki H_2O pikini vermeyen petrol sıvısına ise önce %20 oranında su ilave edildi. Bu tüpe aktarılan petrol su karışımı, bir ay boyunca her gün birkaç kez çalkalandı. 0.02 mL'lik adımlarla petrol sıvısı oranı arttırılan 5 farklı konsantraslu bir set de bu örnek içinde hazırlandı (Karışım 2). Karışımlar hazırlandıktan hemen sonra 5 mm çapındaki NMR tüplerine aktarıldı ve NMR ölçümleri de hemen alındı.

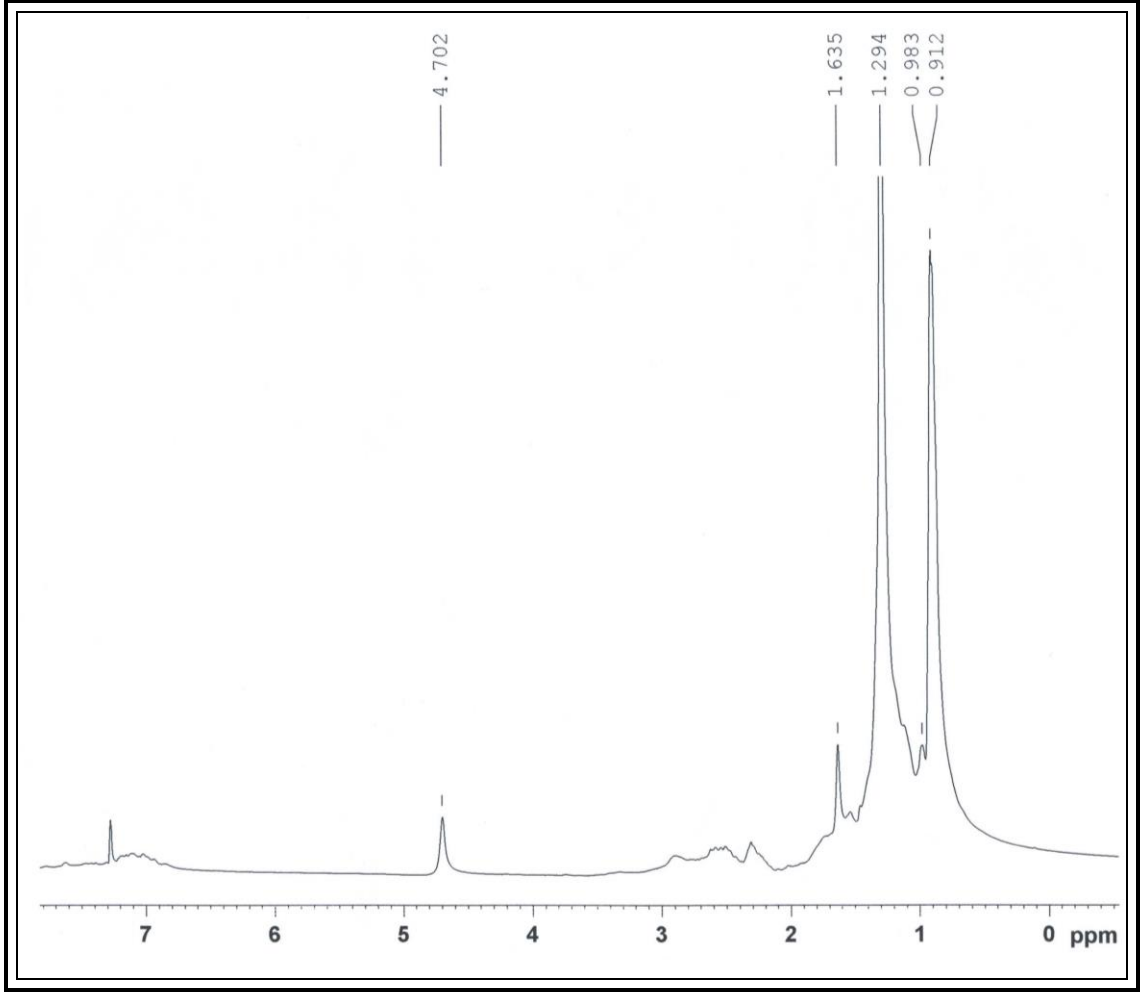
5.2. NMR Ölçümleri ve Çizgi Genişliğini Hesaplama

Ölçümler 400 MHz NMR spektrometresi ile tek puls adımı (yalnızca 90 derece puls) kullanılarak gerçekleştirildi. Pik yarı genişlikleri, su piklerinin yüksekliğinin yarısından yatay eksene paralel hareketle kursor yardımı ile bulundu. Her bir ölçüm 5 kez tekrarlandı ve tablolar ortalama değerlerden oluşturuldu. Bu tez çalışmasında kullanılan spektrometre ve bazı karışımlar Resim 5.1. de görülmektedir.



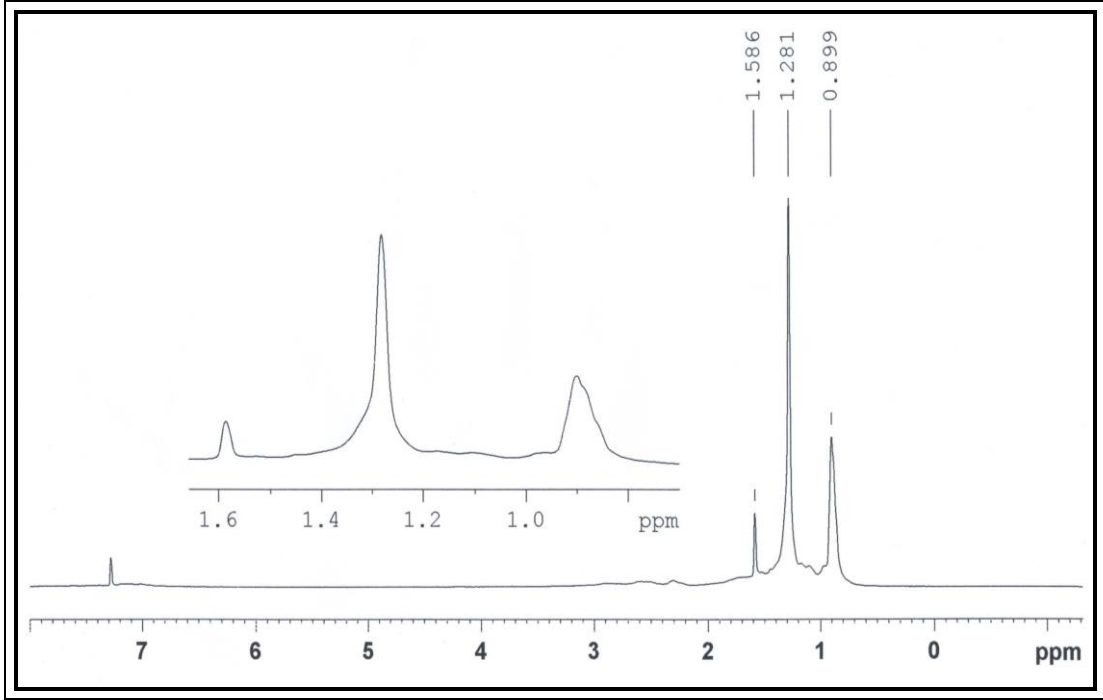
Resim 5.1. Petrol sıvısı ölçümlerinde kullanılan NMR spektrometresi ve karışımlar

Kullanılan CDCl_3 -petrol sıvısı karışımlardan elde edilen tipik bir NMR spektrumu Şekil 5.2. de görülmektedir. 1.63 civarında çıkan sinyal CDCl_3 ile ilintili su sinyali olmaktadır ve 4.71 de çıkan ise petroldeki su sinyalidir (Gottlieb ve ark., 1997; Fulmer ve ark., 2010) Bu sinyallerin ppm değerleri, H/D izotop etkisi nedeniyle biraz değişebilmektedir (Goryunov, 2006). CDCl_3 ile ilintili su çoğunlukla 1.57 ppm civarında çıkmaktadır.

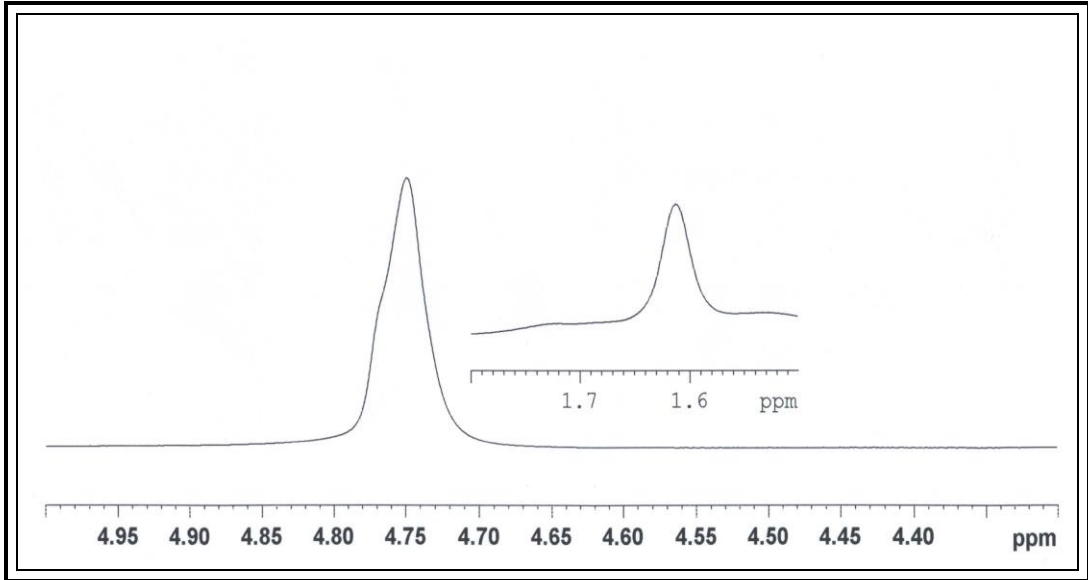


Şekil 5.2. CDCl_3 - Petrol karışımı ile hazırlanan örneklerden alınan tipik bir NMR spektrumu.

Her iki su tipini içeren NMR spektrumunda, CDCl_3 ile bağlantılı ve bağlantısız suların çizgi yarı genişlikleri için kullanılan temsili pikler, sırasıyla Şekil 5.3. ve Şekil 5.4’de verilmiştir.



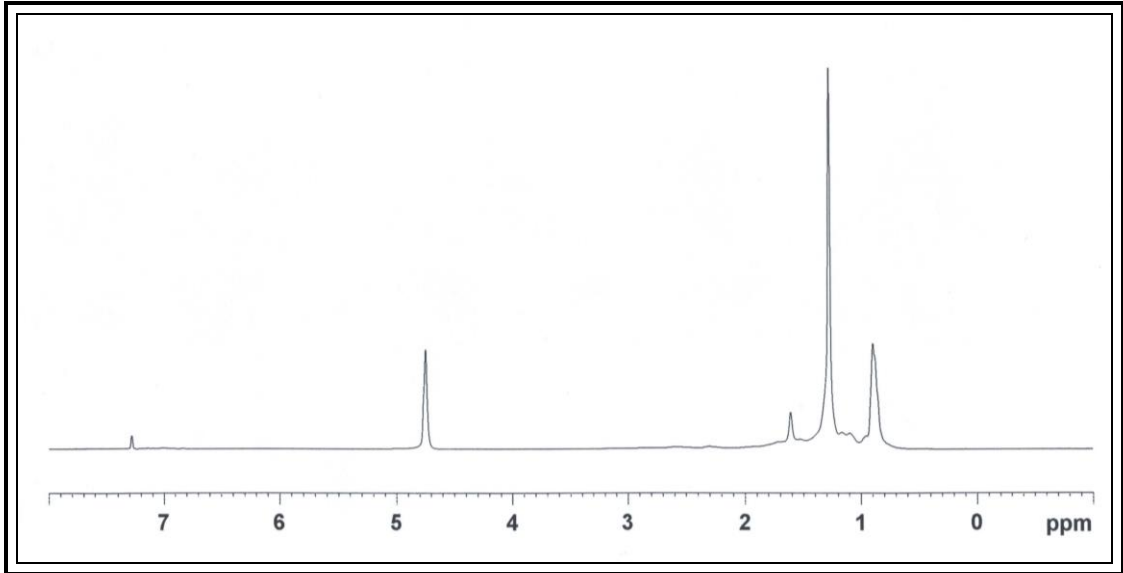
Şekil 5.3. CDCl_3 ile bağlantılı su pikinin çizgi yarı genişliği ölçümlerinde kullanılan temsili spektrum.



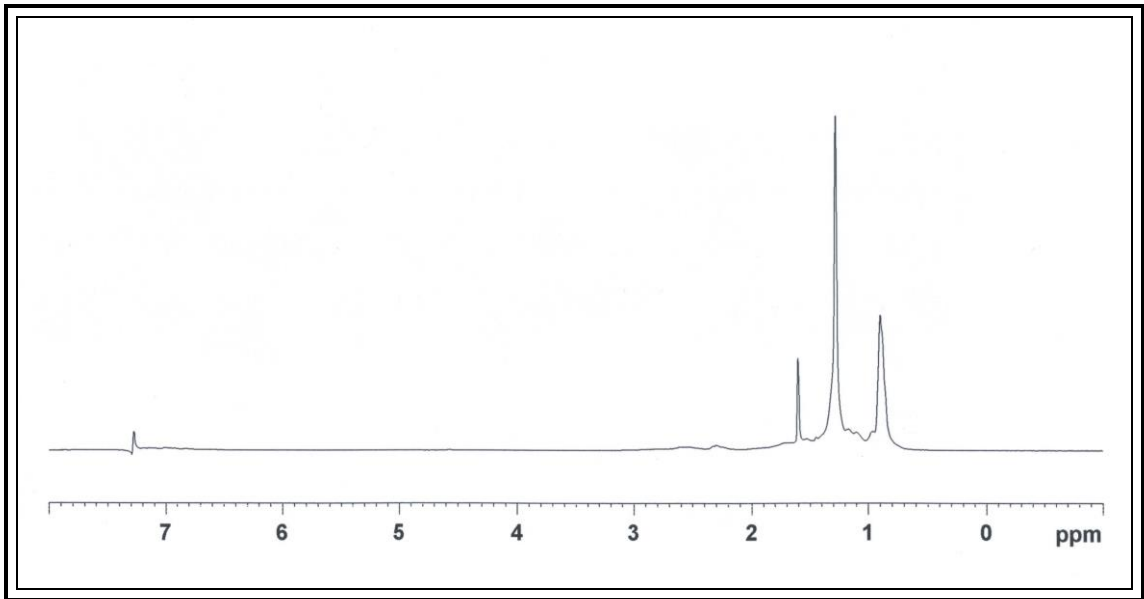
Şekil 5.4. Petroldeki su pikinin çizgi yarı genişliği ölçümlerinde kullanılan temsili spektrum.

6. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Deneyde kullanılan karışımlardan alınan ve her iki su çeşidini içeren temsili NMR spektrumu şekil 6.1. de sadece CDCl_3 ile ilintili suyu içeren temsili spektrum ise şekil 6.2. de görülüyor.



Şekil 6.1. CDCl_3 -petrol sıvısı karışımından elde edilen ve her iki su çeşidini içeren temsili NMR spektrumu



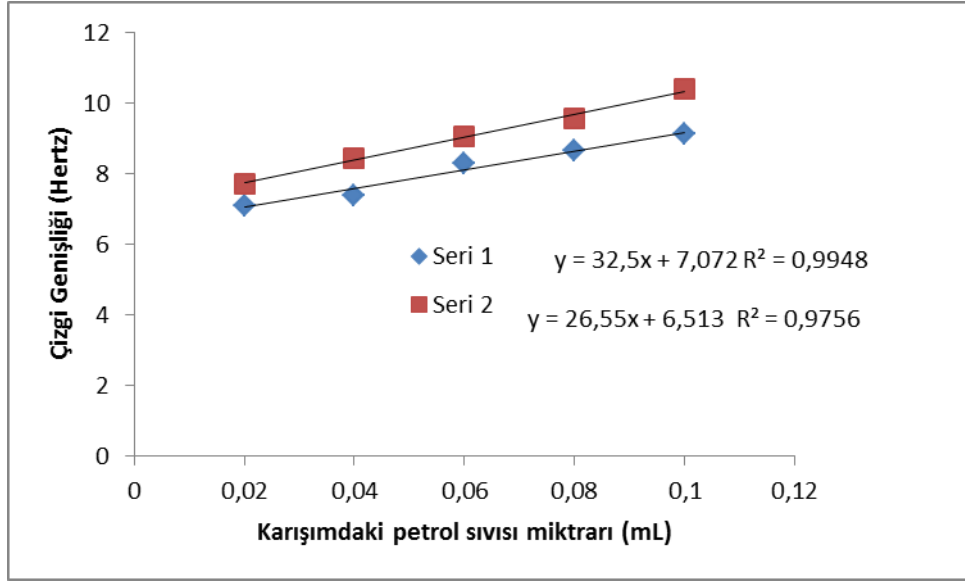
Şekil 6.2. CDCl_3 -petrol sıvısı karışımından elde edilen ve sadece CDCl_3 bağlantılı su çeşidini içeren temsili NMR spektrumu.

0.90 ml CDCl_3 miktarına artan oranlarda petrol sıvısı eklenmesiyle ilintili su için elde edilen çizgi yarı genişliği değerleri ve bu değerlerden denklem 4.6 yardımı ile türetilen çözelti $1/T_2$ değerleri Çizelge 6.1. de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Sabit CDCl_3 miktarına (0.90mL), 002 ml’lik adımlarla eklenen petrol artışına karşılık elde edilenn ilintili suyun çizgi yarı genişlikleri ve çizgi genişlikleri kullanılarak elde edilen $1/T_2$ değerleri

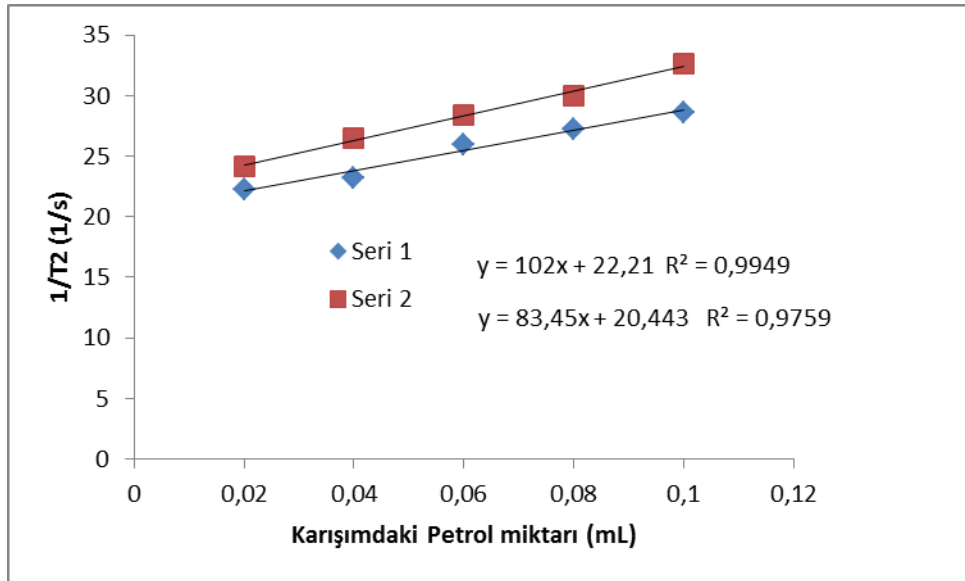
Konsantrasyon (mL)	Karışım 1 Çizgi Genişliği (Hertz)	$1/T_2$ -I (1/s)	Karışım 2 Çizgi Genişliği (Hertz)	$1/T_2$ -2 (1/s)
0.02	7.09	22.26	7.69	24.15
0.04	7.39	23.20	8.44	26.50
0.06	8.28	25.99	9.04	28.39
0.08	8.66	27.19	9.56	30.02
0.1	9.11	28.61	10.38	32.59

Çizelge 6.1. deki değerlerin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen Konsantrasyon-çizgi genişliği ilişkisi Şekil 6.3.’te görülmektedir. Şekil 6.3.’ten görüldüğü üzere konsantrasyonla çizgi genişliğ arasında 0.99 gibi yüksek bir korrelasyon sayısı ile ortaya çıkan bir çizgisel ilişki bulunmaktadır. İki örnekte de aynı düzeyde bir çizgisel ilişkinin ortaya çıkması, çizgisellik olgusunu iki kez kuvvetlendirmektedir. Bu fitlerdeki 7.70 Hertz ve 6.51 Hertz, ortamda petrol yokken, çözücünün sağladığı çizgi genişliğidir. Bu çizgi genişliğinin, petrol sıvısının $1/T_2$ oranının doğru değerlendirilmesinde kullanılabileceği açıktır.



Şekil 6.3. Karışımdaki artan petrol miktarına karşı, ilintili suyun çizgi yarı genişliğinin en küçük kareler yöntemi ile grafiğe geçirilmesi

Karışımların, ilintili su çizgi genişliği ölçümlerinde türetilen $1/T_2$ değerlerinin konsantrasyona karşı grafiğe geçirilmesinden elde edilen grafik Şekil 6.4' te verilmiştir.



Şekil 6.4. Türetilen spin-spin durulma oranı $1/T_2$ 'nin karışımdaki artan petrol miktarına karşı küçük kareler yöntemi ile grafiğe geçirilmesi

Bu grafiğin denklemlerinde görülen 22.21/s ve 20.44/s değerleri, ortamda petrol yokken, saf çözücünün durulma oranlarını göstermektedir. Ayrıca bu iki eğrinin eğimi, petrol sıvısının $1/T_2$ sıvısını değiştirme etkinliğini göstermektedir. Bu etkinlik, petrol suyunun rölaksivitesi olarak da adlandırılır (Jones ve Taylor 2015).

Değişik kuyulardan alınan petrol örneklerinin NMR spektrumunda biri 1.57 ppm diğeri 4.71 ppmde çıkan su piklerinin çizgi yarı genişlikleri ve bu çizgi yarı genişliklerinden Denklem 4.6 yardımı ile türetien çözelti $1/T_2$ değerlei Çizelge 6.2. de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Karışımdaki su piklerinin çizgi yarı genişlikleri ve çözelti $1/T_2$ oranları

Kuyular	1.57 ppm pik Çizgi Genişliği	1.57 ppm pik $1/T_2$ (1/s)	4.71 ppm pik Çizgi genişliği	4.71 ppm pik $1/ T_2$ (1/s)
1	8.10	25,43		
2	7.53	23,64		
3	7.75	24,34		
4	7.53	23,64		
5	8.11	25,47	15.49	48,64
6	10.52	33,03		
7	6.95	21,82	14.12	44,34
8	7.84	24,62		
9	7.52	23,61		
10	11.30	35,48	16.46	51,68
11	10.48	32,91		
12	7.46	23,42	21.47	67,42
13	13.09	41,10		
14	7.62	23,93	18.01	56,55
15	8.11	25,47		
16	10.5	32,97		
17	7.49	23,52	14.64	45,97
18	12.26	38,50		
19	10.23	32,12	12.10	37,99
20	7.53	23,64		
21	7.61	23,90		
22	7.53	23,64		
23	8.25	25,91		

Çizelge 6.2. deki her iki su piki için verilen $1/T_2$ değerleri, diğer çalışma verileri ile tutarlıdır (Hirasaki ve ark.. 2003; Chen ve ark., 2014). $1/T_2$ 'nin kuyudan kuyuya farklılık göstermesi, kuyulardaki sıvı bileşimlerinin farklılığı ile açıklanabilir. 4.71 ppm'de ortaya çıkan su pikinin $1/T_2$ değerlerinin daha yüksek çıkması da, bu pikin T_2 durulmasının petrol bileşiminden daha çok etkilendiğini göstermektedir.

Şekil 6.1 de 1 ppm'in sağında ve solunda CH_2 ve CH_3 sinyalleri konumlanmış bulunmaktadır. Bu sinyallerin çizgi yarı genişliği ortalama olarak 16 Hz kadardır. Şekil 6.3'deki çizgisel ilişki, su sinyallerinin çizgi genişliğinin petrolden de katkılar aldığını göstermektedir. Bu değer Çizelge 6.2.'deki $1/T_2$ değerlerinden çıkarılırsa, petrol ile etkileşen her iki suyun bağlı fazlarına ait $P_{su} (1/T_2)_{su}$ durulma kesirleri elde edilir (Çizelge 6.3.).

Çizelge 6.3. Petrol ile etkileşen suların bağlı fazlarına ait $1/T_2$ durulma kesirleri

Kuyular	Çözelti $1/T_2/s$ 1.57deki su	$P_{su} (1/T_2)_{su}$ (1.57ppm)	Çözelti $1/T_2/s$ 4.71 su	$P_{su} (1/T_2)_{su}$ (4.71 ppm)
1	25,43	9,48		
2	23,64	7,64		
3	24,34	8,34		
4	23,64	7,64		
5	25,47	9,47	48,64	32,64
6	33,03	7,03		
7	21,82	5,82	44,34	28,64
8	24,62	8,62		
9	23,61	7,61		
10	35,48	19,48	51,68	25,68
11	32,91	16,91		
12	23,42	7,42	67,42	51,68
13	41,10	25,1		
14	23,93	7,93	56,55	40,68
15	25,47	9,47		

16	32,97	16,97		
17	23,52	7,52	45,97	29,97
18	38,50	22,5		
19	32,12	16,12	37,99	211,99
20	23,64	7,64		
21	23,90	7,90		
22	23,64	7,64		
23	25,91	9,91		

Petrol ile su birbirlerine karışmadığı ve petrolle etkileşen su kavramı da muğlak olduğu için, petrol ile etkileşen ve etkileşmeyen suyun $1/T_2$ durulma kesirlerine ait hesabın dayandığı deneysel ve kuramsal temeli açıklamada yarar vardır: Petrol, su ve $CDCl_3$ karışımlarında, H protonları D protonları ile yer değiştirebilir ve $CHCl_3$ ve HOD molekülleri oluşur (Van-Quynh ve ark., 2003; Budak ve ark., 2006). $CDCl_3$ petrolü çözen bir kimyasaldır. Petrolün protonları ile $CDCl_3$ arasında hızlı H-D değiş-tokuşu olması beklenir. Bu durumda,

$$(1/T_2)_{\text{çözültü}} = P_{\text{çözücü}} (1/T_2)_{\text{çözücü}} + P_{\text{petrol}} (1/T_2)_{\text{petrol}} \quad (6.1)$$

olur. Petrol ile ilintili su (1.57 ppm civarındaki çıkan su) tek pik olduğundan, bu suyun serbest ve bağlı fazları arasında da hızlı proton alış veriş vardır. Bu su için serbest faz, etrafındaki petrol havuzu olmaktadır. Bu nedenle (6.1)' e benzer bir bağıntı da, petrol ile ilintili suyun bağlı ve serbest su protonları arasında olur.

$$(1/T_2)_{\text{su}} = P_{\text{petrol}} (1/T_2)_{\text{petrol}} + P_{\text{bsu}} (1/T_2)_{\text{bsu}} \quad (6.2)$$

Burada $(1/T_2)_{\text{su}}$ ve $(1/T_2)_{\text{bsu}}$, sırası ile petrol ile ilişkili suyun ve bağlı fazda bulunan kısmının durulma oranları olmaktadır. P_{petrol} ve $(1/T_2)_{\text{petrol}}$ ise su protonun petrol üzerinde kalma olasılığı ve petrol sıvısının durulma zamanı olmaktadır. Bağlantılı su için serbest fazın petrol havuzu olduğu belirtilmişti. Petrol havuzu büyük miktarda proton içerdiğinden, P_{petrol} yaklaşık olarak 1 alınabilir ve P_{bsu} petrol konsantrasyonu ile orantılı olup $P_b = kC$ yazılır (K =sabit ve C = petrol sıvısı konsantrasyonu). Böylece 6.2 denklemi

$$(1/T_2)_{su} = nC + m \quad (6.3)$$

haline getirilebilir. 6.3 denklemi, Şekil 6.4'deki grafikte verilen denklemlerle tamamen aynıdır. Denklem 6.3'deki m değeri, Şekil 6.4. karışımın biri için 22,21/s diğeri için 20,44/s olarak bulunmuştur. n değeri ise, Şekil 6.4. deki örneğin biri için 102/s.mL diğeri için 83,45/s.mL olmaktadır. Petrol ile ilintili su ile petrol arasında hızlı kimyasal değiş-tokuş (H-H değiş tokuşu) varsayımıyla türetilen Denklem 6.3'nin, Şekil 6.4'de iki ayrı petrol-CDCl₃-H₂O karışımı için verilen denklemlere tıpa tıp benzerliği, kimyasal değiş-tokuşun varlığını kesinleştirmektedir. Bu olgu önceki çalışmalarla da uyumaktadır (Guo ve ark., 2019).

Diğer taraftan petrol ile karışmayan ve ilintili de olmayan yani 4.71 ppm'de çıkan su ile petrol arasında, iki sıvının temas yüzeyinde bir etkileşim vardır. Tam da bu yüzeyde iki sıvı arasında doğrudan ya da CHCl₃ aracılığı ile hızlı proton alışverişi beklenir. Bu durumda 4.71 ppm'de çıkan su için de

$$(1/T_2)_{su} = aC + b \quad (6.4)$$

şeklinde bir bağıntı yazılabilir.

Şekil 7.4'de çizilen doğruların y-eksenini kestiği noktalar, petrol konsantrasyonun sıfır olduğu noktalardır. Bu durumda, Şekildeki doğrulara ait 22,21/2s veya 20,44/s değerleri, petrolün bulunmadığı durumun yani su çözeltisinin durulma zamanları olmaktadır. Bu sayıların ortalaması olan 21,33/s değerini su çözeltisi için kullanırsak, bağlı su fazının 1/T_{2bsu} durulması

$$(1/T_2)_{bsu} = (1/T_2)_{petrol+su} - (1/T_2)_{petrol \text{ sıvısı yok}} \quad (6.5)$$

olarak yazılır. 6.5 denklemi ve Çizelge 6.2 kullanılarak, petrol ile ilişkili suyun 1/T_{2b} değerleri hesaplanabilir. Böyle bir hesabın sonuçları, çizelge 6.4 de verilmiştir:

Çizelge 6.4. Karışımdaki petrol ile ilişkili suyun $1/T_{2b}$ oranları

Kuyular	1.57 ppm pik $1/T_2$ (1/s)	$1/T_{2b}$
1	25,43	4,1
2	23,64	2,31
3	24,34	3,01
4	23,64	2,31
5	25,47	4,14
6	33,03	11,7
7	21,82	0,49
8	24,62	3,39
9	23,61	2,28
10	35,48	14,15
11	32,91	11,58
12	23,42	2,09
13	41,10	19,77
14	23,93	2,6
15	25,47	4,14
16	32,97	1,64
17	23,52	2,19
18	38,50	17,17
19	32,12	10,79
20	23,64	2,31
21	23,90	2,57
22	23,64	2,31
23	25,91	4,58

Bu çizelgedeki petrol $1/T_{2b}$ değerlerinin ortalaması 5,68/s olmaktadır. Bu değer çözeltilerdeki suyun $1/T_{2b}$ durulması için makul bir sayı olmaktadır (Carrington 1967).

Şekil 6.4 de verilen eğrilerin eğimlerinin petrol sıvılarının proton relaxivitesini ifade ettiği belirtilmişti. Proton relaxivitesi birim madde artışına karşı, çözeltinin durulma oranındaki artışı ifade eder (Yılmaz ve ark., 2004). Mevcut durumda ise proton relaksivitesi, $CDCl_3$ 'e eklenen petrol sıvısı artışına karşı, çözeltideki durulma oranı artışını ifade eder. Petrol sıvısının relaksivite değerleri 103 ve 83,45 /ml.s. olmaktadır. Bu değerler petrol sıvısının çözeltinin $1/T_2$ durulmasını etkilice değiştirdiğini ortaya koymaktadır. Bu nedenledir ki, NMR ile petrol araştırmalarında relaksivite çalışması da yapılmıştır (Jones ve Taylor 2015; Muhammad ve ark., 2014).

Ham petrol sıvısının bileşimde hidrokarbonların yanısıra 4.71 ppm çıkan su da bulunmaktadır. Bu nedenle NMR ile çok sayıda petrol suyu incelemesi yapılmıştır (Aichele ve ark., 2007; Mitchell ve ark., 2013; Walsh ve ark., 2013; Mondal ve ark., 2015; Pradhan ve ark., 2018, Tan ve ark., 2013) . Şekil 6.1 de verilen temsili resimde bu su piki varken, Şekil 6.2. de söz konusu su piki bulunmamaktadır. Bu çok önemli bir bilgidir. Yüksek alan NMR cihazının petrol örneklerinde su aramak amacı ile kullanılabileceğini göstermektedir.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1 Sonuçlar

1- Yüksek alan NMR spektrumu yardımıyla, petrol çözeltisinde 1.57 ppm civarında ve 4.71 ppm civarında çıkan su pikleri görüntülendi ve bu piklerin çizgi yarı genişlikleri hesaplandı.

2- Petrol çözeltisindeki suların $1/T_2$ oranları hesaplandı.

3-Petrol ile ilintili suyun (1.57 ppm) ve su-petrol ara yüzeyinde petrol ile etkileşen su (4,71 ppm) protonlarının $P_{su}(1/T_2)_{su}$ değerleri hesaplandı.

4- Petrol sıvısı ile ilintili suyun $1/T_{2bsu}$ oranları hesaplandı.

5- $1/T_2$ durulmasının, artan sıvı miktarı ile çizgisel olarak arttığı ortaya kondu.

6- $1/T_2$ -petrol sıvısı miktarı ilişkisinden, petrol sıvısının $1/T_2$ 'yi değiştirme etkinliği (rölaksivite) bulundu.

7- Yüksek alan NMR'ın petrol sıvısındaki su miktarını belirlemek için kullanılabileceği belirlendi.

8- Petroldeki suyun $1/T_2$ durulma mekanizmasının, hızlı proton değiş-tokuşundan yani kimyasal kaymadan ileri geldiği ortaya kondu.

7.2 Öneriler

1- Deney değişik NMR frekanslarında tekrarlanarak, P_{su} değeri diğer yollarla da bulunmalıdır.

2- Değişik coğrafyalardaki petrol sıvılarının bileşimleri farklı olduğundan ve $1/T_2$ sıvı bileşimlerinden etkilendiğinden, farklı bölgelerden alınan sıvı örneklerinin $1/T_2$ değerleri de hesaplanmalıdır.

3- Bu çalışmayı petrol laboratuvarlarında ve düşük frekanslarda gerçekleştirebilmek için, düşük H_0 alanlarındada çeşitli piklerin T_2 durulma zamanlarını ayırtıran T_2 inversiyon yöntemi ile de, T_2 'ler bulunmalıdır.

KAYNAKLAR

- Abouelresh, M., 2016, An Integrated Characterization of the porosity in Qusaiba Shale, Saudi Arabia, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 149, 75-87.
- Aichele C.P., Flaum M., Jiang T., Hirasaki G.J., Chapman W.G., 2007, Water in oil emulsion droplet size characterization using a pulsed field gradient with diffusion editing (PFG-DE) NMR technique, *Journal of Colloid and Interface Science*, 315 (2), 607-619.
- Alvares, J.O., Schechter, D.S., 2016, Application of wettability alteration in the exploitation of unconventional liquid resources. *Petroleum Exploration and Development*. 43 (5), 832-840.
- Barbosa, L.L., Sad, C.M.S., Morgan, M.G., Figueiras, P.R., 2016, Application of low field NMR as an alternative technique to quantification of total acid number and sulphur content in petroleum from Brazilian reservoirs, *Fuel*, 176, 146-152
- Budak, H., Koylu, M.Z., Yilmaz, U.N., (2006) The effective correlation time τ in jaw cysts determined from 400 MHz NMR T_1 and T_2 measurements, *Spectroscopy* 20(4):177-183
- Carrington, A., McLachlan, D.A., 1967, Introduction to Magnetic Resonance, Harperand Row, Newyork.
- Chang, C.T.P., Qiao, J., Chen, S., Watson, A.T., 1997, Fracture Characterization with NMR Spectroscopic Techniques. *Journal of Magnetic Resonance*, 126, 213-220.
- Chen, J.J., Hürleman, M., Paulsen, J., Freed, D., Mandal, S., Song, Y.Q., 2014, Dispersion of T_1 and T_2 nuclear magnetic resonance relaxation in crude oils, *Chemphyschem*, 15(13), 2676-2681.
- Chen, K., Tjandra, N., 2009, Direct measurements of protein backbone ^{15}N spin relaxation rates from peak line-width using a fully-relaxed Accordion 3D HNCO experiment, *Journal of Magnetic Resonance*, 197 (1), 71-76.
- 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.
- Fantazzini, P., 2005, Magnetic resonance for fluids in porous media at the University of Bologna. *Magnetic Resonance Imaging*, 23 (2), 125-131.
- Fleury, 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 Journal*, 6 (4), 452-464.
- Fulmer, G.R., Miller A.J.M., Sherden N.H., Gottlieb, H.E., Nudelman, A., Stoltz, B.M., 2010, NMR chemical shifts of trace impurities: common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist. *Organometallics*, 29 (9), 2176-2179.
- Golsanami, N., Ilkhchi, A.K., Sharghi, Y., Zeinali, M., 2014, Estimating NMR T₂ 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.
- Goryunov, A.S., 2006, H/D Isotope Effects on Protein Hydration and Interaction in Solution, *Gen. Physiol. Biophys*, 25: 303 – 311.
- Gottlieb, H.E., Kotlyar, V., Nudelman, 1997, A. NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities. *Journal Organic Chemical*, 62(21), 7512-7515.
- Guo, J, Xie, R., Xiao, L., Liu, M., Lun, G., 2019, Nuclear Magnetic Resonance T₁–T₂ Spectra in Heavy Oil Reservoirs, *Energies*, 12(12), 2415-2432.
- Gupta, R. K., Ferretti, J. A., Becker, E. D., Weiss, G. H., 1980, Modified fast inversion recovery technique for spin-lattice relaxation measurements, *Hollis*, 447-452.
- Hirasaki, G.J., Zhang, Y., S., 2003, NMR properties of petroleum reservoir fluids. *Magnetic Resonance Imaging*, 21, 269–277.
- Honorato, H.D.A., Silva, R.C., Piumbini, C.K., Zucolotto, C.G., Souza, A.A., Cunha, A.G., Emmerich, F.G., Castro, E.V.R., Bonagamba, T.J., Freitas, J.C.C., 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 (1), 62–68.
- Hughes, E., Maan A.A., Acquistapace, S., Burbidge, A., Johns, M.L., Gunes, D.Z., 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.*, 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.

- 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 (3), 33-45.
- Korb, J.P., Godefroy, S., Mfleurly, 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., 2017, Dynamics and wettability of petroleum fluids in shale oil probed by 2D T₁-T₂ and fast field cycling NMR relaxation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 269, 7-11.
- Korb, J.P., Nicot, B., Bryant, S., 2015, Relation and Correlation between NMR Relaxation Times, Diffusion Coefficient, and Viscosity of Heavy Crude Oils, *The Journal of Physical Chemistry*, 119 (43), 24439-24446.
- Kraiwananawong, K., Fogler, H.S., Gharfeh, S.G., Singh, P., 2009, Effect of Asphaltene Dispersants on Aggregate Size Distribution and Growth, *Energy & Fuels*, 23(3), 10-16.
- Latorraca, 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,, *Magnetic Resonance Imaging*, 16 (5-6), 659-662.
- Liao, G., Luo, S., Xiao, L., 2021, Borehole Nuclear Magnetic Resonance Study at the China University of Petroleum, *Journal of Magnetic Resonance*, 324, 72-76.
- Majid, A.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, 1-7.
- Meiboom, S., Gill, D., 1958, Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times, *Review of Scientific Instruments*, 29-68.
- 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*, Pages 165-225, 526-533.
- Mladenov, G., Dimitrov, V.S., 2001, Extraction of T₂ from NMR linewidths in simple spin systems by use of reference deconvolution. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 39 (11), 672-680.
- Mondal, S., Kumar, R., Bansal V., Patel, M.B., 2015, A ¹H NMR method for the estimation of hydrogen content for all petroleum products, *Journal of Analytical Science and Technology*, 24, s40543-015-0064-3.
- Morgan, V.G., Barbosa, L.L., Lacerda, J.V., Castro, E.V.R., 2014, Evaluation of the Physicochemical Properties of the Postsalt Crude Oil for Low-Field NMR, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 881-889.

- 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.
- Nciri, N., Hyun, K.J., Song, S., Kim, N., Cho, N., 2014, Chemical and Physical Properties of Petroleum Products, *The Twenty-fourth International Ocean and Polar Engineering Conference*, Busan, Korea, 132.
- Portela, N.A., Oliveira, E.C.S., Neto, A.C., Rodrigues, R.R.T., Silva, S.R.C., Castro, E.V.C., Filgueiras, P.R., 2016, Quantification of Biodiesel in Petroleum Diesel by ^1H NMR: Evaluation of Univariate and Multivariate Approaches, *Fuel*, 166: 12-18.
- Pradhan, A., Ovalles, C., Moir, M., 2018, Characterization of Heavy Petroleum Fractions by NMR Techniques, Chapter (Book) *The Boduszynski Continuum: Contributions to the Understanding of the Molecular Composition of Petroleum*, 1282, *American Chemical Society*, 73–86.
- Rakhmatullin, I.Z., Efimov, S.V., Tyurina, V.A., Muntaser, A.A.A., Klimovitskii, A.E., Varfolomeev, M.A., Klochkov, V.V., 2018, Application of high resolution NMR (^1H and ^{13}C) and FTIR spectroscopy for characterization of light and heavy crude oils, 168, 256-268.
- Ranhong, X., Lizhi, X., 2007, Dispersion properties of NMR relaxation for crude oil, *Petroleum Science*, 4, 35-38.
- Sanchez, J.F.P., Montelengo, I.S.A, Zavala, N.P.D., Perez, A.P., 2017, Effect of a viscosity bio-reducer in crude oil performance by nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Global Journal of Engineering Science and Research*, 4 (9), 74.
- Schuhmacher, J.H., Clorius J.H., Semmler, W., Hauser, H., Matys, E.R., Maier-Borst, W., Hull, W.E., 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.H., Sodero, A.C.R., Korb, J.P., Alfara, A., Giusti, P., Vallverdu, G., Bégue, G., Baraille, I., Bouyssière, B., 2017, The role of metal porphyrins on the physical-chemical properties of petroleum fluids, *Fuel*, 188, 374-381.
- Silva, S.L., Artur M.S. Silva, Jorge C. Ribeiro, Fernando G. Martins, 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 (1-2), 18– 37.
- Sobol, W.T., Schreiner, L.J., Miljković, L., Marcondes-Helene, M.E., Reeves, L.W., Pintar, M.M., 1985, N.m.r. line shape-relaxation correlation analysis of bitumen and oil sands, *Fuel*, 64(5), 583-590.

- Song, Y.-Q., Venkataramanan, L., Hürlimann, M.D., Flaum, M., Frulla, P., Straley, C., 2002, T_1 – T_2 Correlation Spectra Obtained Using a Fast Two-Dimensional Laplace Inversion, *Journal of Magnetic Resonance*, 154 (2), 261–268.
- Steppenbeck, D., Takeuchi, S., Aoi, N., Doornenbal, P., Matsushita, M., Wang, H., Baba, H., Fukuda, N., Go, S., Honma, M., Lee, J., Matsui, K., Michimasa, S., Motobayashi, T., Nishimura, D., Otsuka, T., Sakurai, H., Shiga, Y., Söderström, P.A., Sumikama, T., Suzuki, H., Taniuchi, R., Utsuno, Y., Valiente-Dobón, J.J., ve Yoneda, K., 2013, Evidence for a new nuclear ‘magic number’ from the level structure of ^{54}Ca , *Nature*, 502, 207–210.
- Tan, M., Mao, K., Song, X., Yahng, X., Xu, J., 2015, NMR petrophysical interpretation method of gas saturation 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, R.G., 2003, Protein Reorientation and Bound Water Molecules Measured by ^1H Magnetic Spin-Lattice Relaxation. *Biophysical Journal*, 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*, 51(6), 914–926.
- Wang, Y., Wang, X., Song, G., Liu, H., Zhu, D., Zhu, D., Ding, J., Yang, W., Yin, Y., Zhang, S., Wang, M., 2016, Genetic connection between mud shale lithofacies and shale oil enrichment in Jiyang Depression, Bohai Bay Basin, *Petroleum Exploration and Development*, 43 (5), 759–768.
- Wilhelm, M.J., Ong, H.H., Wehrli, F.W., 2012, Super-Lorentzian framework for investigation of T_2^* distribution in myelin. In *Proceedings of the 20th Annual Meeting of ISMRM*, Melbourne, Victoria, Australia, 2394.
- Yan, W., Sun, J., Sun, Y., Golsanami, N., 2018, A robust NMR method to measure porosity of low porosity rocks, *Microporous and Mesoporous Materials*, 269, 113–117.
- Yang, Z., Hirasaki, G.J., 2008, NMR measurement of bitumen at different temperatures, *Journal of Magnetic Resonance*, 192, 280–293.
- Yılmaz, A., Korunur, S., 2012, NMR ders notları, Dicle Üniversitesi.
- Yılmaz, A., Simon, C. C., Osmanoglu, Ş., 1980, Dependence of the solvent proton $1/T_1$ on the iron content in normal human serum Mc Lachlan L A, *Phys. Med. Biol* 25–309.

- Yilmaz, A., Ulak F.S., Batun, M.S., 2004, Proton T_1 and T_2 relaxivities of serum proteins. *Magnetic Resonance Imaging*, 22(5):683.
- 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.
- Zhang, J., Tian, D., Lin, M., Yang., Z., Dong., Z., 2016, Effect of resins waxesandasphaltenes on water-oil inter facial 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 Rezervli Fundamental Parameters in Well Site, *Energy and Power Engineering* 5(4), 1508-1511.