

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Instituto de Física de São Carlos

Instituto de Química de São Carlos

Escola de Engenharia de São Carlos

ANDRÉ ALVES DE SOUZA

Estudo de propriedades petrofísicas de rochas sedimentares
por Ressonância Magnética Nuclear

São Carlos

2012

ANDRÉ ALVES DE SOUZA

Estudos de propriedades petrofísicas de rochas sedimentares
por Ressonância Magnética Nuclear

Tese apresentada ao Instituto de Física, Instituto de Química e Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Tito José Bonagamba

Versão Original

São Carlos

2012

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Souza, André Alves de.

Estudos de propriedades petrofísicas de rochas sedimentares por Ressonância Magnética Nuclear / André Alves de Souza; orientador Tito José Bonagamba. - São Carlos, 2012.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) -- Escola de Engenharia de São Carlos / Instituto de Física de São Carlos / Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2012.

1. RMN. 2. Rochas sedimentares. 3. Relaxação magnética. 4. Permeabilidade. I. Bonagamba, Tito José, orient. II. Título.

Dedico esta tese à minha mãe,
Clarice, por sua infinita
capacidade de compreender e
amar.

Agradecimentos

Ao meu orientador, Dr. Tito José Bonagamba, por toda a confiança, apoio, paciência, disposição e conhecimento passados em todas as etapas deste trabalho.

Ao meu gerente, Austin Boyd, por toda a ajuda, confiança e tempo cedidos para que este trabalho fosse terminado.

Aos colegas parceiros, Dr. Martin Dominik Hurlimann, Dr. Lukas Zielinski e Dr. Yi-Qiao Song, por todo o conhecimento e apoio despendidos neste trabalho.

Ao amigo Rodrigo Bagueira, cuja amizade e conhecimento se tornaram referências em minha vida.

Ao amigo Marcel Nogueira D'Eurydice, pelas incansáveis discussões e apoio incondicional.

À amiga Poliana Macedo dos Santos por toda a ajuda e companheirismo.

Ao amigo Michael Asmussen, cuja companhia significou descontração e diversão durante esses 5 anos de trabalho.

Ao Dr. Luiz Alberto Colnago e ao Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevedo, pela ajuda com algumas teorias e técnicas de RMN aplicadas neste trabalho.

Aos colegas do IFSC: Nilzeli Nery, Aparecido Amorim, Edson Vidoto, João Gomes, Odir Canevarollo e Victor Bariotto pela inestimável ajuda, sem a qual esse trabalho não seria realizado.

Aos colegas do LEAR: Rodrigo, Diogo, Elton, Everton, Mariane, Christian, Roberson, Celso, Arthur, Marcio, Jefferson, Wesley e Oigres, por todos os excelentes momentos de companheirismo.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense - UFF, pelo apoio.

Aos colegas da UFF: Ramon, Glauce, Livia, Jane, Bruno, Ludmila, Edmilson e Ingrid, pelos bons momentos sempre.

Aos colegas da Schlumberger, Luz Malave, Esperanza Noriega e Nadege Bizet-Forest, pela inestimável ajuda com as interpretações das lâminas delgadas.

À Schlumberger-Doll Research Center (Cambridge/MA) pelas amostras, medidas de ressonância magnética nuclear de baixo campo, intrusão de mercúrio e confecção das lâminas delgadas.

À Schlumberger Brazil Research and Geoengineering Center (Rio de Janeiro/RJ) pelo tempo cedido, apoio e ajuda na interpretação de parte dos resultados.

Ao colega Dr. Marcelo Simões e à Embrapa Instrumentação Agropecuária pela ajuda com as medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica.

À colega Daniele Brandt São Bernardo e ao Prof. Dr. Ricardo Ivan Ferreira da Trindade, do Departamento de Geofísica do IAG/USP, pelas medidas de susceptibilidade magnética.

Aos Professores da USP/São Carlos, Dr. José Pedro Donoso Gonzalez, Dr. Helmut Eckert, Dr. Osvaldo Novais de Oliveira, Dra. Agnieszka Pawlicka e Dra. Nelma Regina Segnini Bossolan, pelos conhecimentos transmitidos nas matérias cursadas.

À minha família, Clarice, Ana, Beatriz e Lucia, por todo o amor, paciência e força.

À CAPES pela bolsa de estudos concedida nos três primeiros anos deste trabalho.

Resumo

SOUZA, A. A. **Estudo de propriedades petrofísicas de rochas sedimentares por Ressonância Magnética Nuclear**. 2012. 208 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos e Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma das técnicas mais versáteis de investigação científica experimental, com destaque para o estudo da dinâmica, estrutura e conformação de materiais. Em particular, sua utilização na ciência do petróleo é uma de suas primeiras aplicações rotineiras. Metodologias desenvolvidas especificamente para atender esta comunidade científica mostraram-se desde cedo muito úteis, sendo o estudo da interação rocha/fluido uma de suas vertentes mais bem sucedidas. Desde então, importantes propriedades petrofísicas de reservatórios de óleo e gás têm sido determinadas e entendidas, tanto em laboratório quanto *in-situ*, nas próprias formações geológicas que armazenam esses fluidos. Entre estas propriedades, a permeabilidade, porosidade e molhabilidade de um reservatório figuram dentre as mais importantes informações estimadas. Com essa finalidade, a determinação e correlação dos possíveis efeitos que a interação rocha/fluido pode causar nos fenômenos de relaxação magnética e difusão molecular, tais como influência da susceptibilidade magnética e geometria do espaço poroso, foram estudados em onze rochas sedimentares retiradas de afloramentos, que possuem propriedades petrofísicas similares àquelas apresentadas por rochas reservatório de petróleo. Os resultados mostraram que os tipos de interação rocha/fluido, detectáveis pelos experimentos de RMN, são por sua vez influenciados pelas características geométricas e estruturais do meio poroso, sendo possível obter essas informações pelos resultados de RMN. Assim, este trabalho teve como objetivo principal estudar e estabelecer essas correlações, afim de se obter informações petrofísicas com maior acurácia e abrangência. Em particular, o estudo da razão T_1/T_2 , que é a razão entre os tempos de relaxação longitudinal e transversal, típicos parâmetros envolvidos numa medida de RMN, mostrou ser um parâmetro útil no estabelecimento destas correlações. Ainda, diferentes metodologias para se medir estes e outros parâmetros de RMN foram estudadas e propostas, cuja interpretação conjunta mostrou ser fundamental para o entendimento dessas correlações. A permeabilidade das rochas, importante parâmetro que define as propriedades de transporte de fluidos dentro da matriz porosa, foi estimada aplicando-se essas metodologias propostas, mostrando excelentes resultados. Através do uso da técnica de RMN em estado-estacionário, esses resultados podem ser estendidos para a escala de *well-logging*, fato que aumenta consideravelmente a importância desses resultados. Uma vez consolidadas as medidas *in-situ*, as metodologias propostas deverão auxiliar a indústria de exploração e produção de petróleo a otimizar seus métodos e estratégias de produção, reduzindo seus custos e aumentando a vida útil de seus reservatórios.

Palavras-chave: RMN. Rochas sedimentares. Relaxação magnética. Permeabilidade.

Abstract

SOUZA, A. A. **Petrophysical properties study of sedimentary rocks by Nuclear Magnetic Resonance**. 2012. 208 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos e Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

The Nuclear Magnetic Resonance (NMR) technique is one of the most versatile techniques for scientific research, specially for the study of dynamics, structure and conformational of materials. In particular, its application in oil science is one of its first routine applications. Methodologies developed specifically to match this scientific community proved to be very useful, and the study of rock/fluid interactions is one of its most successful cases. Since then, important petrophysical properties of oil and gas reservoirs have been determined and understood both in the laboratory and inside the geological formations that store those fluids. Among these properties, the permeability, porosity and wettability of a reservoir formation are the most important informations to be estimated. For this purpose, the determination and correlation of possible rock/fluid interaction effects that cause alterations on magnetic relaxation phenomena and molecular diffusion, such as the influence of the magnetic susceptibility and geometry of the porous space, were studied in eleven sedimentary rock cores taken from outcrops, since they have the same petrophysical properties presented by oil reservoir rocks. The results obtained confirmed that the types of rock/fluid interactions, detectable by the NMR experiments, are for instance influenced by the porous media geometry and structure, being possible so to obtain such informations using those NMR results. Thus, the main goal of this work was the study and establishment of these correlations, in order to obtain petrophysical informations with greater accuracy and comprehensiveness. In particular, the study of the T_1/T_2 ratio, which is the ratio of longitudinal and transverse relaxation times, common parameters strongly involved in a typical NMR measurement, was found to be useful in establishing those correlations. Moreover, different methodologies to measure this and other NMR parameters were studied and proposed, whose joint interpretation proved to be fundamental for the success of these correlations. The permeability of the rocks, an important parameter that controls the fluid transport properties inside the porous matrix, was estimated using the proposed methodologies, showing excellent results. Applying the steady-state NMR technique, those results could be extended to the well-logging scale, which could improve considerably the importance of that results. Once confirmed in measurements *in-situ*, the proposed methodologies will be able to help the production and exploration industry to optimize their production methods and strategies, thereby reducing production costs and increasing the reservoir lifetimes.

Keywords: NMR. Sedimentary rocks. Magnetic relaxation. Permeability.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Esta tese se iniciará com uma descrição básica dos tipos de rochas sedimentares estudadas neste trabalho e dos métodos de perfilagem de poços de petróleo (mais conhecidos por técnicas de *well-logging*) empregados na área de exploração e prospecção de óleo e gás. Esta técnica tem por finalidade estimar diversas propriedades petrofísicas das rochas reservatório, que são cruciais na determinação das estratégias de exploração e produção de petróleo^{1,2}. Com isso, a qualidade das informações obtidas por esta técnica tem impacto direto nos custos de produção de uma jazida de petróleo, razão pela qual uma quantia considerável de investimentos e esforços são despendidos anualmente no desenvolvimento e aprimoramento tecnológico de tais técnicas. Este será o tema do capítulo 2.

No capítulo 3, uma descrição da teoria básica de RMN aplicada ao estudo de meios porosos será feita, de maneira direcionada aos fenômenos e efeitos diretamente ligados à relaxação magnética de fluidos confinados em meios porosos. Ainda, uma descrição detalhada das sequências de pulsos de radiofrequência (rf) utilizadas nas medidas dos referidos tempos de relaxação será feita. Dentre estas técnicas de pulsos, destacam-se os recentemente propostos experimentos bidimensionais³⁻⁵, capazes de medir as possíveis correlações existentes entre os tempos de relaxação longitudinal, T_1 , e transversal, T_2 , bem como entre o coeficiente de difusão translacional, D , dos fluidos confinados e T_2 . Estes tipos de experimentos representam a última grande revolução ocorrida na área, os quais elevaram consideravelmente o entendimento das interações rocha/fluido. A técnica de RMN no estado estacionário chamada CWFP⁶ (do inglês, *Continuous Wave Free Precession*) será descrita, cuja aplicação na medição da razão entre os tempos de relaxação (T_1/T_2) de fluidos confinados será feita adiante⁷.

O capítulo 4 apresentará informações gerais sobre as rochas sedimentares estudadas, bem como detalhes práticos e instrumentais dos métodos utilizados para suas caracterizações.

O capítulo 5, primeira parte dos resultados, será dedicado à caracterização básica das rochas, o que engloba os resultados obtidos com as técnicas de microscopia ótica de lâminas

delgadas, porosidade e permeabilidade a gás (petrofísica básica), ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e intrusão de mercúrio. A seguir, os efeitos do contraste da susceptibilidade magnética rocha/fluido ($\Delta\chi$) nos resultados de RMN serão mostrados e discutidos, juntamente com os valores de $\Delta\chi$ medidos diretamente. O parâmetro relaxatividade superficial transversal (ρ_2) é então medido utilizando uma nova metodologia (ajuste de Padé dos mapas bidimensionais D - T_2)⁸, a qual foi desenvolvida pela empresa Schlumberger-Doll Research (SDR - Cambridge/MA/USA), um dos centros de pesquisas com maior notoriedade mundial no estudo de meios porosos por RMN. Este resultado foi obtido em parceria com os pesquisadores da SDR, Dr. Lukasz Zielinski, Dr. Yi-Qiao Song e Dr. Martin D. Hürlimann, durante um estágio de 5 meses realizado por mim na SDR, no ano de 2010.

O capítulo 6 apresentará os resultados envolvendo as medidas dos tempos de relaxação magnética longitudinal (T_1) e transversal (T_2), cuja interpretação será feita à luz das caracterizações descritas no capítulo 5. A complexidade das possíveis relações entre as taxas de relaxação foi, e ainda é, bastante estudada^{9,10}. Além dos já extensivamente estudados efeitos da litologia das rochas¹¹, sua dependência se dá também pela geometria, tortuosidade e microporosidade do meio poroso, fato que adiciona uma grande variabilidade ao fenômeno de relaxação observado. Com isso, a busca por uma descrição cada vez mais detalhada acerca da formação dos reservatórios é constante, a qual tem como objetivo determinar quais parâmetros são ou podem ser utilizados para descrever com maiores detalhes as características particulares de cada reservatório.

Dentre estes possíveis parâmetros, tema do capítulo 7, está a razão T_1/T_2 . Sua característica principal está no fato de ela apresentar diferentes interpretações, dependendo tanto dos instrumentos e técnicas utilizadas em sua medida, quanto do tipo de formação rochosa estudada¹¹ e fluidos saturantes¹⁰. Em 48 amostras de arenito e carbonato, Kleinberg et al.⁹ realizaram um extenso estudo quantitativo desta grandeza, mostrando que os valores das razões T_1/T_2 variam entre 1 e 2,6, com média em torno de 1,74. No entanto, nenhuma correlação com as características estruturas e geométricas destas rochas foi apontada. Já em um estudo recente, Schoenfelder et al.¹² mostraram que a variação deste parâmetro em rochas carbonáticas pode ser bastante significativa, e que esta variação deve estar relacionada às suas características estruturais. No entanto, o estudo se baseou em amostras pertencentes à mesma formação, o que restringiu bastante a variabilidade de tais características.

Ainda, no capítulo 7, duas novas metodologias para calcular a razão T_1/T_2 são propostas. Uma delas simplifica consideravelmente o pós-processamento dos resultados da

relaxação bidimensional T_1 - T_2 , o que representa uma grande vantagem para minimizar os erros associados à mesma. A outra baseia-se na medida direta dessa razão, através da técnica CWFP, com grande potencial para aplicação em operações de perfilagem (*well-logging*) por RMN.

O capítulo 8 apresenta uma proposta de melhoria na estimativa da permeabilidade efetiva de rochas sedimentares por RMN, utilizando a razão T_1/T_2 estudada e calculada nos dois capítulos anteriores. A permeabilidade efetiva (aquela determinada somente pelos poros conectados do meio poroso), é considerada uma das propriedades petrofísicas mais importantes para a exploração², pois está intimamente ligada aos custos envolvidos na etapa de produção². Conhecer bem esta propriedade, significa minimizar custos e esforços. Em particular, a técnica de perfilagem por RMN é a única capaz de estimar tal propriedade, o que explica o grande interesse da indústria petrolífera neste tipo de perfilagem^{1,2}.

9. Conclusões e Perspectivas

Os estudos apresentados e analisados mostraram que os fenômenos de relaxação magnética nuclear em rochas sedimentares possuem uma complexa dependência com a geometria, microestrutura e composição de meios porosos. Em particular, gradientes internos induzidos pelo efeito do contraste de susceptibilidade magnética rocha/fluido mostrou ser o mais complexo mecanismo de relaxação que atua nesses sistemas porosos.

O aumento nos gradientes internos induzidos, com o aumento da magnitude do campo magnético estático B_0 aplicado se confirmou, permitindo estimar, por RMN, tanto a própria susceptibilidade magnética quanto a magnitude dos gradientes internos induzidos por $\Delta\chi$. A intensidade desses gradientes afeta as taxas de relaxação, porém de maneira não linear. A estrutura do meio poroso parece exercer forte influência sobre esse mecanismo. A utilização de outras técnicas de caracterização de meios porosos, tais como as imagens de lâminas delgadas e ressonância paramagnética eletrônica, foi crucial para confirmar as interpretações desenvolvidas à luz dos estudos de relaxação magnética nuclear realizados.

A realização dos experimentos bidimensionais T_1 - T_2 e D - T_2 , permitiu analisar os diferentes mecanismos de relaxação que ocorrem nos meios porosos em função da distribuição de tamanhos de seus poros, tanto de maneira qualitativa quanto quantitativa. Em particular, o estudo da dependência do sinal de RMN com os gradientes internos induzidos oferecem importantes informações sobre as rochas estudadas, uma vez que a razão T_1/T_2 calculada mostrou-se dependente desta característica. Alguns experimentos podem ser realizados com o intuito de se estudar esta dependência mais a fundo, tal como estudá-la em diferentes temperaturas. Como a difusão translacional depende mais fortemente da temperatura do que a relaxação transversal, um estudo da variação de T_2 e D em função da temperatura deverá oferecer dados mais importantes sobre os processos difusivos.

Em relação à litologia das rochas, uma diferença significativa na intensidade das relaxações foi observada. Enquanto os arenitos mostraram-se mais fortemente dependentes do processo de relaxação superficial, devido ao maior valor do parâmetro relaxatividade superficial transversal calculado, os carbonatos apresentaram maior dependência com o

mecanismo difusivo. Esta diferença certamente poderá ser utilizada na diferenciação litológica e na diferenciação da complexidade de rochas sedimentares.

A determinação da permeabilidade de rochas sedimentares tem grande valor para as empresas de exploração e produção de petróleo, uma vez que este parâmetro possui íntima relação com as propriedades de escoamento de fluidos nas mesmas. Deste modo, espera-se que os estudos realizados e as metodologias propostas para a melhoria na estimativa da permeabilidade, utilizando a relaxatividade superficial transversal e a razão T_1/T_2 do fluido confinado, exerçam um razoável impacto na comunidade de petrofísica. Uma característica muito importante das metodologias desenvolvidas para calcular esses parâmetros, é que ambos podem ser medidos *in-situ*, através das operações de perfilagem por RMN.

Este estudo deve ser ampliado para um conjunto maior de rochas sedimentares, com estudos mais detalhados e correlacionados sobre susceptibilidade magnética, RPE, microtomografia por raios-X e técnicas complementares de RMN, realizadas em função da temperatura e do campo magnético. Entre os experimentos de RMN a serem realizados neste conjunto ampliado de amostras, destaca-se a técnica de correlação bidimensional T_2-T_2 , que permite estimar tanto a permeabilidade do meio, quanto a distância entre poros que se encontram acoplados via processos de difusão translacional. Essa técnica permitirá também compreender melhor o processo de difusão restrita, que mostrou ser importante nos resultados aqui obtidos, principalmente para carbonatos, podendo resultar, tal como obtido com a utilização da razão T_1/T_2 , em uma melhoria do entendimento dos modelos petrofísicos.

REFERÊNCIAS

- 1 DUNN, K.-J.; BERGMAN, D.J.; LATORRACA, G.A. **Nuclear Magnetic Resonance: Petrophysical and Logging Applications**. Inglaterra: Elsevier Science, 2002.
- 2 COATES, G. R.; XIAO, L.; PRAMMER, M. G. **NMR Logging: Principles and Applications**. USA: Halliburton Energy Services, 1999.
- 3 SONG, Y.-Q.; VENKATARAMANAN, L.; HURLIMANN, M. D.; FLAUM, M.; FRULLA, P.; STRALEY, C. T_1 - T_2 correlation spectra obtained using a fast two-dimensional Laplace inversion. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 154, p. 261-268, 2002.
- 4 SONG, Y.; ZIELINSKI, L.; RYU, S. Two-dimensional NMR of diffusion systems. **Physical Review Letters**, v. 100, p. 248002-1-248002-4, 2008.
- 5 SUN, B.; DUNN, K. Two-dimensional nuclear magnetic resonance petrophysics. **Magnetic Resonance Imaging**, v. 23, p. 259-262, 2005.
- 6 AZEREDO, R. B. V.; COLNAGO, L. A.; SOUZA, A. A.; ENGELSBERG, M. Continuous wave free precession: a practical analytical tool for low resolution NMR measurements. **Analytica Chimica Acta**, v. 478, p. 313-320, 2003.
- 7 VENÂNCIO, T.; ENGELSBERG, M.; AZEREDO, R. B. V.; ALEM, N. E. R.; COLNAGO, L. A. Fast and simultaneous measurement of longitudinal and transverse NMR relaxation times in a single continuous wave free precession experiment. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 173, p. 34-39, 2005.
- 8 ZIELINSKI, L. **Restricted Diffusion Effects in Saturation Estimates from NMR Logs**. Cambridge: SDR, 2009. 16 p. Relatório confidencial OFS/RN/2008/150.
- 9 KLEINBERG, R. L.; HORSFIELD, M. A. Transverse relaxation processes in porous sedimentary rock. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 88, p. 9-19, 1990.
- 10 KLEINBERG, R. L.; KENYON, W. E.; MITRA, P. P. Mechanism of NMR relaxation of fluids in rock. **Journal of Magnetic Resonance A**, v. 108, p. 206-214, 1994.

11 SONG, Y. Recent progress of nuclear magnetic resonance applications in sandstones and carbonates rocks. **Vadoze Zone Journal**, v. 9, p. 828-834, 2010.

12 SCHOENFELDER, W.; GLASER, H.-R.; MITREITER, I.; STALLMACH, F. Two-dimensional NMR relaxometry study of pore space characteristics of carbonate rocks from a Permian aquifer. **Journal of Applied Geophysics**, v. 65, p. 21-29, 2008.

13 TIAB, D.; DONALDSON, E. C. **Petrophysics: Theory and Practice of Measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties**. 2nd ed. USA: Gulf Professional Publishing, 2004. ISBN: 0-7506-7711-2.

14 ZINSZNER, B.; PELLERIN, F. M. **A Geoscientist's Guide to Petrophysics**. France: Editions Technip, 2007. ISBN: 978-2-7108-0899-2.

15 LYONS, W. C. **Handbook of Petroleum & Natural Gas Engineering**. USA: Gulf Professional Publishing, 1996. ISBN: 0-88415-642-7.

16 DARLING, T. **Well Logging and Formation Evaluation**. USA: Gulf Professional Publishing, 2005. ISBN: 0-7506-7883-6.

17 ALLEN, D.; FLAUM, C.; RAMAKRISHNAN, T. S.; BEDFORD, J.; CASTELIJNS, K.; FAIRHURST, D.; GUBELIN, G.; HEATON, N.; MINH, C. C.; NORVILLE, M. A.; SEIM, M. R.; PRITCHARD, T.; RAMAMOORTHY, R. Trends in NMR logging. **Oilfield Review**, v. 12, p. 2-19, 2000.

18 FREEDMAN, R.; HEATON, N.; FLAUM, M.; HIRASAKI, G.; FLAUM, C.; HURLIMANN, M. Wettability, Saturation and Viscosity from NMR Measurements. **SPE European Petroleum Conference**, SPE 87340, p. 317-327, 2003.

19 KLEINBERG, R. L.; JACKSON, J. A. An introduction to the history of NMR well logging. **Concepts in Magnetic Resonance**, v. 13, p. 340-342, 2001.

20 <http://www.slb.com/about/history.aspx>. Acessado em 25 de abril de 2012.

21 <http://www.fundinguniverse.com/company-histories/Schlumberger-Limited-company-History.html>. Acessado em 25 de abril de 2012.

22 KLEINBERG, R. L. Well logging overview. **Concepts in Magnetic Resonance**, v. 13, p. 342-343, 2001.

-
- 23 WONG, P.-Z. **Methods in the Physics of Porous Media**. USA: Academic Press, 1999.
- 24 GIL, V.M.S.; GERALDES, C.F.G.C.; **Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, métodos e aplicações**. Portugal: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- 25 FARRAR, T.; BECKER, E. D. **Pulse and Fourier transform NMR: introduction to theory and methods**. New York: Academic Press, 1971. 115 p.
- 26 ZUCCHI, M. R. **Implementação da Técnica de Espectroscopia in Vivo por RMN e sua Aplicação na Fisiologia do Exercício**. 1997. 69 f. Dissertação (Mestrado em Física Básica) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
- 27 BLOEMBERGEN, N.; PURCELL, E. M.; POUND, R. V. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. **Physical Review**, v. 73, p. 679-712, 1948.
- 28 MITCHELL, J.; CHANDRASEKERA, T. C.; JOHNS, M. L.; GLADDEN, L. F.; FORDHAM, E. J. Nuclear magnetic resonance relaxation and diffusion in the presence of internal gradients: the effect of magnetic field strength. **Physical Review E**, v. 8, p. 026101-1-026101-19, 2010.
- 29 KLEINBERG, R. L.; FAROOQUI, S. A.; HORSFIELD, M. A. T_1/T_2 ratio and frequency dependence of NMR relaxation in porous sedimentary rocks. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 158, p. 195-198, 1993.
- 30 CARR, H. Y.; PURCELL, E. M. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments. **Physical Review**, v. 94, p. 630-638, 1954.
- 31 HAHN, E. L. Spin echoes. **Physical Review**, v. 80, p. 580-594, 1950.
- 32 MEIBOOM, S.; GILL, D. Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times. **The Review of Scientific Instruments**, v. 29, p. 93-102, 1958.
- 33 KORRINGA, J.; SEEVERS, D. O.; TORREY, H. C. Theory of spin pumping and relaxation in systems with a low concentration of electron spin resonance centers. **Physical Review**, v. 127, p. 1143-1150, 1962.
- 34 BROWNSTEIN, K. R.; TARR, C. E. Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells. **Physical Review A**, v. 19, p. 2446-2453, 1979.

- 35 LATOUR, L. L.; KLEINBERG, R. L.; SEZGINER, A. Nuclear magnetic resonance of rocks at elevated temperature. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 150, p. 535-548, 1992.
- 36 SONG, Y. Using internal magnetic fields to obtain pore size distributions of porous media. **Concepts in Magnetic Resonance Part A**, v. 18A, p. 97-110, 2003.
- 37 CHEN, Q.; SONG, Y. What is the shape of pores in natural rocks? **Journal of Chemical Physics**, v. 116, p. 8247-8250, 2002.
- 38 RODTS, S.; BYTCHENKOFF, D. Structural properties of 2D NMR relaxation spectra of diffusive systems. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 205, p. 315-318, 2010.
- 39 WILSON, R. C.; HÜRLIMANN, M. D. Relationship between susceptibility induced field inhomogeneities, restricted diffusion, and relaxation in sedimentary rocks. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 183, p. 1-12, 2006.
- 40 FOLEY, I.; FAROOQUI, S. A.; KLEINBERG, R. L. Effect of paramagnetic ions on NMR relaxation of fluids at solid surfaces. **Journal of Magnetic Resonance A**, v. 123, p. 95-104, 1996.
- 41 SUN, B.; DUNN, K. Probing the internal field gradients of porous media. **Physical Review E**, v. 65, p. 051309-1-051309-7, 2002.
- 42 LEU, G.; FORDHAM, E. J.; HURLIMANN, M. D.; FRULLA, P. Fixed and pulsed gradient diffusion methods in low-field core analysis. **Magnetic Resonance Imaging**, v. 23, p. 305-309, 2005.
- 43 HÜRLIMANN, M. D. Effective gradients in porous media due to susceptibility differences. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 131, p. 232-240, 1998.
- 44 SUN, B.; SKALINSKI, M.; BRANTJES, J.; LIU, C.; LATORRACA, G. A.; MENARD, G.; DUNN, K. Accurate NMR fluid typing using functional T_1/T_2 ratio and fluid component decomposition. **International Petroleum Technology Conference**, IPTC 12837, p. 1-9, 2008.
- 45 VENKATARAMANAN, L.; SONG, Y.-Q.; HURLIMANN, M. D. Solving Fredholm integrals of the first kind with tensor product structure in 2 and 2.5 dimensions, **IEEE Transactions on Signal Processing**, v. 50, p. 1017-1026, 2002.

- 46 HÜRLIMANN, M. D.; HELMER, K. G.; LATOUR, L. L.; SOTAK, C. H. Restricted diffusion in sedimentary rocks. Determination of surface-area-to-volume ratio and surface relaxivity. **Journal of Magnetic Resonance A**, v. 111, p. 169-178, 1994.
- 47 LATOUR, L. L.; MITRA, P. P.; KLEINBERG, R. L.; SOTAK, C. H. Time-dependent diffusion coefficient of fluids in porous media as a probe of surface-to-volume ratio. **Journal of Magnetic Resonance A**, v. 101, p. 342-346, 1993.
- 48 WOESSNER, D. E. NMR spin-echo self-diffusion measurements on fluids undergoing restricted diffusion. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 67, p. 1365-1367, 1963.
- 49 KORB, J. P. Nuclear magnetic relaxation of liquids in porous media. **New Journal of Physics**, v. 13, p. 035016, 2011.
- 50 SEN, P. N. Time-dependent diffusion coefficient as a probe of geometry. **Concepts in Magnetic Resonance Part A**, v. 23A, p. 1-21, 2004.
- 51 CARR, H. Y. Steady-State Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance. **Physical Review**, v. 112, p. 1693-1701, 1958.
- 52 AZEREDO, R. B. V.; COLNAGO, L. A.; ENGELSBERG, M. Quantitative analysis using steady-state free precession nuclear magnetic resonance. **Analytical Chemistry**, v. 72, p. 2401-2405, 2000.
- 53 ERNST, R. R.; ANDERSON, W. A. Application of Fourier transform spectroscopy to magnetic resonance. **Review of Scientific Instrumentation**, v. 37, p. 93-102, 1966.
- 54 ANDRADE, F. D. **Desenvolvimento de sequências de pulsos de eco de spin de baixa potência para RMN online**. 2011. 97 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- 55 MITCHELL, J.; HÜRLIMANN, M. D.; FORDHAM, E. J. A rapid measurement of T_1/T_2 : the DECPMG sequence. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 200, p. 198-206, 2009.
- 56 MARSCHALL, D.; GARDNER, J. S.; MARDON, D.; COATES, G. R. Method for correlating NMR relaxometry and mercury injection data. **SCA Conference**, 9511, p. 1-12, 1995.

57 LOWDEN, B. D.; PORTER, M. J. T_2 relaxation time versus Mercury injection capillary pressure: Implications for NMR logging and reservoir characterisation. **SPE European Petroleum Conference**, SPE 50607, p. 323-334, 1998.

58 KLEINBERG, R. L. Utility of NMR T_2 distributions, connections with capillary pressure, clay effect, and determination of the surface relaxivity parameter ρ_2 . **Magnetic Resonance Imaging**, v. 14, p. 761-767, 1996.

59 WEIL, J. A.; BOLTON, J. R. **Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications**. 2nd. edition, Canada: John Wiley & Sons, 2007. ISBN: 978-0471-75496-1.

60 GILBERT, B. C.; DAVIES, M. J.; McLAUCHLAN, K. A. **Electron Paramagnetic Resonance**. ISBN: 978-1-84755-354-6.

61 DUNN, K.-J. Enhanced Transverse Relaxation in Porous Media due to Internal Field Gradients. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 156, p. 171-180, 2002.

62 DEARING, J. A. **Environmental Magnetic Suceptibility**. ISBN: 0-9523409-0-9.

63 GUSHIKEM, Y.; CAMPOS, E. A. Cobalt(II) Hematoporphyrin IX Immobilized in a Cellulose Acetate Niobium(V) Oxide Composite Membrane: Preparation and Oxygen Reduction Study. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, p. 273-278, 1998.

64 FRANCO, R. W. A.; PELEGRINI, F.; ROSSI, A. M. Identification and valuation of paramagnetic radicals in natural dolomites as an indicator of geological events. **Physical Chemistry of Minerals**, v. 30, p. 39-43, 2003.

65 FLAUM, M.; CHEN, J.; HIRASAKI, G. J. NMR diffusion editing for D - T_2 maps: application to recognition of wettability change. **SPWLA 45th Annual Logging Symposium**, June 6-9, 2004, paper JJ.

66 SUN, B.; DUNN, K.-J.; BILODEAU, B. J.; VAN DALEN, S. C.; STONARD, S. W. Two-dimensional NMR logging and field test results. **SPWLA 45th Annual Logging Symposium**, June 6-9, 2004, paper KK.

67 DAIGLE, H.; DUGAN, B. An improved technique for computing permeability from NMR measurements in mudstones. **Journal of Geophysical Research**, v. 116, p. B08101, doi: 10.1029/2011JB008353, 2011.

68 FLEURY, M.; DEFLANDRE, F.; GODEFROY, S. Validity of permeability prediction from NMR measurements. **Chemistry**, v. 4, p. 869-872, 2001.

69 DAIGLE, H.; DUGAN, B. Extending NMR data for permeability estimation in fine-grained sediments. **Marine and Petroleum Geology**, v. 26, p. 1419-1427, 2009.

70 SEEVERS, D. O. A nuclear magnetic method for determining the permeability of sandstones. **Transactions of the Annual SPWLA Symposium**, paper L, 1966.

71 KENYON, W. E.; DAY, P. I.; STRALEY, C.; WILLEMSSEN, J. F. A three-part study of NMR longitudinal relaxation properties of water saturated sandstones. **SPE Formation Evaluation**, v. 3, p. 622-636, 1988.

72 ARNS, C. H.; SHEPPARD, A. P.; SAADATFAR, M.; KNACKSTEDT, A. M. Prediction of permeability from NMR response: surface relaxivity heterogeneity. **SPWLA 47th Annual Logging Symposium**, GG, p. 1-13, 2006.

73 KEATING, K. The effect of inhomogeneous surface relaxivity on nuclear magnetic resonance relaxation rates. **SEG Denver 2010 Annual Meeting. Society of Exploration Geophysicists**, p. 3946-3950, 2010.

74 KEATING, K.; KNIGHT, R. A laboratory study to determine the effect of iron oxides on proton NMR measurements. **Geophysics**, v. 72, p. E27-32, 2007.

75 SUN, B.; SKALINSKI, M.; BRANTJES, J.; LIU, C.; LATORRACA, G. A.; MENARD, G.; DUNN, K. Accurate NMR fluid typing using functional T_1/T_2 ratio and fluid component decomposition. **International Petroleum Technology Conference**, IPTC 12837, p. 1-9, 2008.

76 SUN, B.; SKALINSKI, M.; BRANTJES, J.; LA TORRACA, G. A.; MENARD, G.; DUNN, K. The impact of T_1/T_2 ration on porosity estimation. **SPWLA 49th Annual Logging Symposium**, V, p. 1-15, 2008.