离子导电岩石自然电位特性的机理研究

范业活 关继腾 王克文

(石油大学物理科学与技术学院山东东营 257061)

摘要:利用毛管模型中双电层理论和阳离子交换量与 Zeta 电位的关系,确定了毛管内电位与离子浓度的径向分 布。依据离子浓度分布与液体传质理论,推导了离子导电岩石的扩散吸附电动势方程。利用此方程进行了计算, 结果表明,地层水矿化度、阳离子交换量、电解质类型对扩散吸附电动势影响较大;温度的高低、渗透率的大小对扩 散吸附电动势也有影响,扩散吸附电动势与孔隙度的大小无关。

关键词:自然电位 :毛管模型 :阳离子交换量 :电化学

中图分类号: P631 文献标识码: A 文章编号: 1000 - 8918(2005)03 - 0239 - 04

在自然条件下,无需向地下供电,地面两点间通 常能观测到一定大小的电位差,简称自然电位。对 于离子导电岩石,扩散吸附电动势与过滤电动势的 存在是产生自然电位的主要原因。在渗透压较小 时,过滤电动势可以忽略,自然电位主要受扩散吸附 电动势的影响。有关扩散吸附电动势的理论研究, 已取得一定的成果,给出了多种理论模型^[1-3]。但 这些模型仍存在一些不足,有的模型无法考虑岩石 物性的影响,有的只能用经验参数进行岩性较正,并 且多数模型只适用于对称电解质或某一类岩石。笔 者根据毛管模型中的双电层理论、阳离子交换量与 Zeta 电位的关系,确定了毛管内电位与离子浓度的 径向分布。依据离子浓度的分布与液体传质理论, 推导了离子导电岩石的扩散吸附电动势方程。并通 过计算讨论了影响扩散吸附电动势的多种因素。

1 毛管模型中离子浓度的径向分布

1.1 岩石毛管模型中的双电层理论

岩石骨架—液体界面上存在双电层结构,双电 层中电荷密度及其扩散部分的分布情况与温度、液 体中离子浓度和岩土性质有关。可将岩石模拟为许 多平行的圆形毛细管的组合,利用毛管模型研究岩 石电化学传质动力学理论。依照文献 4]中单毛管 动电学与双电层理论的研究方法,在半径为r₀的长 直毛细管中,多元电解质溶液形成的离子浓度服从 玻尔兹曼分布

 $c_i = c_{0i} \exp[-z_i F \Psi/(RT)], \quad (1)$ 毛管内的电荷密度为

$$ho = F \sum_{i} z_i c_i = F \sum_{i} z_i c_{0i} \exp\left[\frac{-z_i F \Psi}{RT}\right]$$
, (2)

式中 *F* 为法拉第常数 *z_i* 为组分 *i* 的价数 *c_i* 为组分 *i* 的浓度 ; *V* 为双电层形成的电位 ;*R* = 8.314 J/(mol ·K),为气体普适常数 ;*T* 为绝对温度。因此 ,毛细 管内的电位分布满足泊松方程

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right) = \frac{F}{\varepsilon}\sum_{i}z_{i}c_{0i}\exp\left(r\frac{-z_{i}F\Psi}{RT}\right), \quad (3)$$

且满足边界条件①毛管中心轴线处 r = 0, $\partial \Psi / \partial r = 0$, $\partial \Psi / \partial r = 0$, $\partial \Sigma$ 毛管内边界处 $r = r_0$, $\Psi = \zeta \zeta$ 为双电层 Zeta 电 位 ε 为孔隙液体介电常数。利用差分法和超越方 程求根计算技术,可以求得(3)式中 Ψ 的数值解。 1.2 Zeta 电位与阳离子交换量 O_x 的关系

泥质岩土中含有一定数量的粘土颗粒。一般情况下 粘土颗粒表面吸附的阳离子(水化离子)是不能自由运动的,但这种吸附并不紧密,在外电场作用下,这些被吸附的水化离子也可以和水溶液中的其它水化离子交换位置。水膜内的阳离子也可以相互交换位置,从而使水膜内的阳离子发生移动,引起导电现象,这种现象称为粘土的阳离子交换作用。岩土的阳离子交换作用大小,可以用阳离子交换容量 Q,描述。Q,代表岩样每单位总孔隙体积中含有的可交换钠离子的摩尔数。

所有具有阳离子交换能力的粘土都具有一种化 学特性,即在它们的晶格中有剩余的负电荷。粘土 的剩余负电荷和被它们吸附的阳离子形成了双电 层。由前述理论可知,动电电位ζ表示双电层的固 定层与自由溶液间的电位降。又因双电层内水化离 子的半径很小,在理论推导中可以令 $\Psi|_{r=r_0} = \zeta$ 。

由文献 2]可知 和离子交换量 Q_n 在数值上等于孔隙液体中阳离子与阴离子平均浓度之差 因此

$$Q_{v} = \left(\int_{0}^{r_{0}} (c^{*} - c^{-}) 2 \pi r dr \right) / (\pi r_{0}^{2}), \quad (4)$$

对于 $A_n B_m$ 型双元电解质溶液 ,如果溶液的浓度为 c_0 ,则阳离子 A 的浓度为 nc_0 ,阴离子 B 的浓度为 mc_0 。因此有

 $c^{+} = nc_0 \exp[-z^{+} F \Psi/(RT)];$

$$c^{-} = mc_0 \exp[-z^{-}F\Psi/(RT)],$$
 (5)

式中 Ψ 的大小及分布与 Zeta 电位有关,将(5)式代入(4)将得到 Zeta 电位与 Q_{v} 的关系。已知 Q_{v} 利用 Zeta 电位与 Q_{v} 之间的关系与泊松方程,通过数值计 算可得到毛管径向电位分布,将其代入(5)式,即可 得到毛管内离子浓度径向分布。

2 扩散吸附电动势方程

对于稀溶液,毛管内因扩散、迁移对通量的贡献 可以线性叠加,因而毛管溶液中第*i*组分的摩尔通 量为

$$j_i = -v_i z_i F c_i \frac{\partial U}{\partial x} - D_i \frac{\partial c_i}{\partial x}$$
, (6)

式中 *D_i* = *rtv_i*为扩散系数 ;*v_i* 为第 *i* 组分离子迁移 率。将上式沿毛细管截面积分 ,得毛管内第 *i* 组分 的离子流量为

$$w_{i} = -v_{i}z_{i}F\int_{0}^{r_{0}}c_{i}2\pi r dr \frac{\partial U}{\partial x} - D_{i}\int_{0}^{r_{0}}\frac{c_{i}}{c_{0i}}2\pi r dr \frac{\partial c_{0i}}{\partial x} (7)$$

对于二元电解质

$$w^{+} = -v^{+} z^{+} F \int_{0}^{r_{0}} c^{+} 2\pi r dr \frac{\partial U}{\partial x} - D^{+} \int_{0}^{r_{0}} \frac{c^{+}}{c^{0+}} 2\pi r dr \frac{\partial c^{0+}}{\partial x} ,$$
(8)

$$w^{-} = -v^{-} z^{-} F \int_{0}^{r_{0}} c^{-} 2\pi r dr \frac{\partial U}{\partial x} - D^{-} \int_{0}^{r_{0}} \frac{c^{-}}{c^{0-}} 2\pi r dr \frac{\partial c^{0-}}{\partial x} ,$$
(9)

$$L_{11} = -v^{+} z^{+} F \int_{0}^{r_{0}} c^{+} 2\pi r dr \ L_{12} = -D^{+} \int_{0}^{r_{0}} \frac{c^{+}}{c^{0+}} 2\pi r dr ,$$

$$L_{21} = -v^{-} z^{-} F \int_{0}^{0} c^{-} 2\pi r dr \ L_{22} = -D^{-} \int_{0}^{0} \frac{c^{-}}{c^{0+}} 2\pi r dr ,$$
(10)

则
$$w^+ = L_{11} \cdot \frac{\partial U}{\partial x} + L_{12} \frac{\partial c^{0+}}{\partial x}$$
, (11)

$$w^{-} = L_{21} \cdot \frac{\partial U}{\partial x} + L_{22} \frac{\partial c^{0-}}{\partial x} , \qquad (12)$$

对于 $A_n B_m$ 型电解质

$$w^{+} = L_{11} \cdot \frac{\partial U}{\partial x} + nL_{12} \frac{\partial c_{0}}{\partial x} , \qquad (13)$$

$$w^{-} = L_{21} \cdot \frac{\partial U}{\partial x} + mL_{22} \frac{\partial c_0}{\partial x} , \qquad (14)$$

当岩石中扩散、吸附等电化学活动形成动态平衡时, 正、负离子流量应当相等,则 $w^+ = w^-$,经整理,有

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x} \cdot \mathrm{d}x = \frac{mL_{22} - nL_{12}}{L_{11} - L_{21}} \cdot \mathrm{d}c_0 , \qquad (15)$$

将上式积分得扩散吸附电动势

$$E_{da} = u(c_m) - u(c_w) = \int_{c_w}^{c_m} \frac{mL_{22} - nL_{12}}{L_{11} - L_{21}} \cdot dc_0 ,$$

上式为扩散吸附电动势公式,其中 c_m、c_w 分别为泥 浆滤液矿化度和地层水矿化度。首先根据阳离子交 换量与 Zeta 电位的关系及泊松方程确定毛管径向 离子浓度分布,将其代入(10)式,然后将(10)代入 (16)式即可求得扩散吸附电动势。

3 不同参数对扩散吸附电动势的影响

根据前述理论,选取计算基本参数为 泥浆滤液 浓度 $c_m = 1\ 000\ mg/L$,温度 $T = 298\ K$,Na⁺的迁移率 $v_+ = 5.01 \times 10^{-13}(\ mol \cdot s)/kg$,Cl⁻的迁移率 $v_- =$ 7.63 × 10⁻¹³(mol · s)/kg ,渗透率 $k = 0.01\ md$,孔隙 度 $\varphi = 0.2$,阳离子交换量 $Q_v = 1.0\ mol/L$,溶液性质 为 NaCl 溶液,水粘度 $\mu_w = 1\ mPa \cdot s_o$

(1)地层水矿化度。在泥浆滤液矿化度大小为
1000 mg/L不变的情况下,改变阳离子交换量,利用
(16)式,可得扩散吸附电动势与地层水矿化度的关系曲线(图1)。



图1 不同阳离子交换量下 E_{da} 与 c_w 的关系曲线

由图 1 可看出,扩散吸附电动势与地层水矿化 度的关系与阳离子交换量的大小有关;一般情况下, 扩散吸附电动势与地层水矿化度的关系并不是单调

(16)

的 ,只有阳离子交换量为零或阳离子交换量较大时 , 它们的关系才是单调的。

(2)阳离子交换量。从图1还可以看出,当泥 浆滤液矿化度与地层水矿化度一定时,扩散吸附电 动势随阳离子交换量的增大而增大,但增长的幅度 逐渐变小。另外,扩散吸附电动势随阳离子交换量 增大的幅度与地层水矿化度的高低有关,矿化度较 低时幅度较小,矿化度较高时幅度较大。

(3)温度。由文献 5]可知,迁移率 v^+ 和 v^- 是 温度的函数,大小随着温度的变化而改变。根据 [5]中给出的几组不同温度下的迁移率,利用基本 参数,改变温度 T,由(16)式得到 E_{da} 与 c_w 的关系曲 线 图 2)。由图可知,扩散吸附电动势随着温度的 升高而增大。



图 2 不同温度下 E_{da} 与 c_w 的关系曲线

(4)电解质溶液类型。电解质溶液类型不同, 孔隙内离子分布与离子的迁移率也不同。通过改变 泥浆滤液和地层水的电解质类型,可以讨论电解质 类型对扩散吸附电动势的影响。根据文献 5]中提 供的离子迁移率,由(16)式计算出 *E*_{da}与 *c*_w的关系 曲线(图3)。其他条件相同的情况下,3种电解质 所形成的扩散吸附电动势的大小不同,且扩散吸附 电动势与地层水矿化度的关系曲线形状也有差异, 可见电解质类型对扩散吸附电动势影响较大。





(5)渗透率与孔隙度。改变渗透率的大小,可 以得到不同渗透率下扩散吸附电动势与地层水矿化



图 5 不同孔隙度下 E_{da}与 c_w的关系曲线 度关系曲线,如图 4 所示。从图中可以看出,其他参 数不变的情况下,渗透率越低扩散吸附电动势越大。

改变孔隙度的大小,可以得到不同孔隙度下扩 散吸附电动势与地层水矿化度关系曲线,如图 5 所 示。从图中可以看出,孔隙度对扩散吸附电位的影 响很小,可以认为扩散吸附电位与孔隙度无关,这与 文献 6]所给的结论一致。

4 结论

(1)当地层水矿化度与泥浆滤液矿化度一定时扩散吸附电动势随阳离子交换量增大而增大,但增大的幅度逐渐变小。

(2)扩散吸附电动势在一般情况不是单调地随 地层水矿化度的增大而增大,只有阳离子交换量大 于一定的值后,它们之间的关系才是单调的。

(3)温度的变化影响扩散吸附电动势的大小, 温度越高扩散吸附电动势越大。

(4)电解质溶液的类型不同,离子迁移率不同, 离子迁移率的变化将影响扩散吸附电动势的大小。 在其他条件相同的情况下,电解质类型不同的扩散 吸附电动势大小不相等,且地层水矿化度与扩散吸 附电动势关系曲线的形状也有差异。

(5)渗透率的大小对扩散吸附电动势的大小有 影响,渗透率越低扩散吸附电动势越大,扩散吸附电 动势与孔隙度的大小无关。

(6)通过计算与讨论,发现影响扩散吸附电动

势的因素中地层水矿化度、阳离子交换量、电解质溶 液类型起主要作用;渗透率与温度对扩散吸附电动 势也有影响;扩散吸附电动势与孔隙度的大小无关。

参考文献:

[1] 房文静,关继腾.利用毛管模型研究泥岩自然电位特性J].石 油大学学报(自然科学版)200125(4)97-102.

[2] 张庚骥. 电法测井[M]. 东营:石油大学出版社, 1996.

- [3] 姜恩承, 王敬农, 孙宝佃, 等. 电化学测井理论研究及其应用的 新进展(上[J]. 测井技术, 1999, 23(4) 258 - 263.
- [4] Probstein R F. 物理-化学流体动力学导论[M]. 戴干策 译. 上海: 华东化工学院出版社, 1992, 28-46, 186-192.
- [5] 弗里德 V,哈梅卡 HF,布卢克斯 U.物理化学[M]. 薛宽宏
 译.北京:高等教育出版社,1983,687.
- [6] 李厚裕,谢豪元,孙德明.自然电位在水淹层评价中的应用 [J].油气采收率技术,1997 4(1) 62-70.

THE MECHANISM OF SPONTANEOUS POTENTIAL CHARACTERISTICS OF ROCKS WITH IONIC CONDUCTIVITY

FAN Ye-huo, GUAN Ji-teng, WANG Ke-wen

(School of Physical Science and Technology, Petroleum University, Dongying 257061 , China)

Abstract : According to the theory of electric double layer potential in a capillary and the relationship between Zeta potential and cation exchange capacity, the radial distribution of potential and the ion concentration were determined. On the basis of the distribution of ion concentration and the theory of matter transfer in liquid, the expression for diffusion and absorption electromotive force was deduced. The computation results with the expression show that the effects of water salinity, cation exchange capacity, temperature electrolyte type and permeability on the diffusion and absorption electromotive force are obvious, and that the diffusion and absorption electromotive force has no relationship with porosity.

Key words: spontaneous potential; capillary model; cation exchange capacity; electrochemistry 作者简介:范业活(1979 –), 用,山东菏泽人 2002 年毕业于石油大学(华东)应用物理专业,现为石油大学(华东)无线电物理 专业硕士研究生,从事岩石电学和电化学特性方面的研究。

上接 238 页

4 结束语

检修中除对照表 4 等表进行检修外,还应注意 记录维修箱体编号、故障现象和损毁元件,以便仪器 出现故障时能根据现象对照检索表和检修记录快速 地修复 提高仪器的正常率。

由于表1~4中的参数都是笔者实测或维修的 经验,仅供同行参考使用。

THE COMMON ELECTRIC CIRCUIT TROUBLES OF THE SUMMIT SEISMOGRAPH AND THEIR REPAIRS

JIANG Chuan-zhi , JIANG Chuan-lin

(Geophysical Surveying Party , Henan Bureau of Coalfield Geology , Zhengzhou 450009 , China)

Abstract : Based on experience acquired in practical work, the authors deal in this paper with the troubles of the Summit digital seismograph produced by DMT Company of Germany that are likely to occur in field work and the methods for their in-situ repairs. Key words : Summit seismograph ; trouble analysis ; maintenance of apparatuses

作者简介:蒋传志(1957 –),男,工程师,1975 年参加工作,1988 年毕业于佛山煤田职工地质学院,现主要从事地震仪器维修、 工程物探**和深田独振**物探勘查工作,公开发表学术论文数篇。