

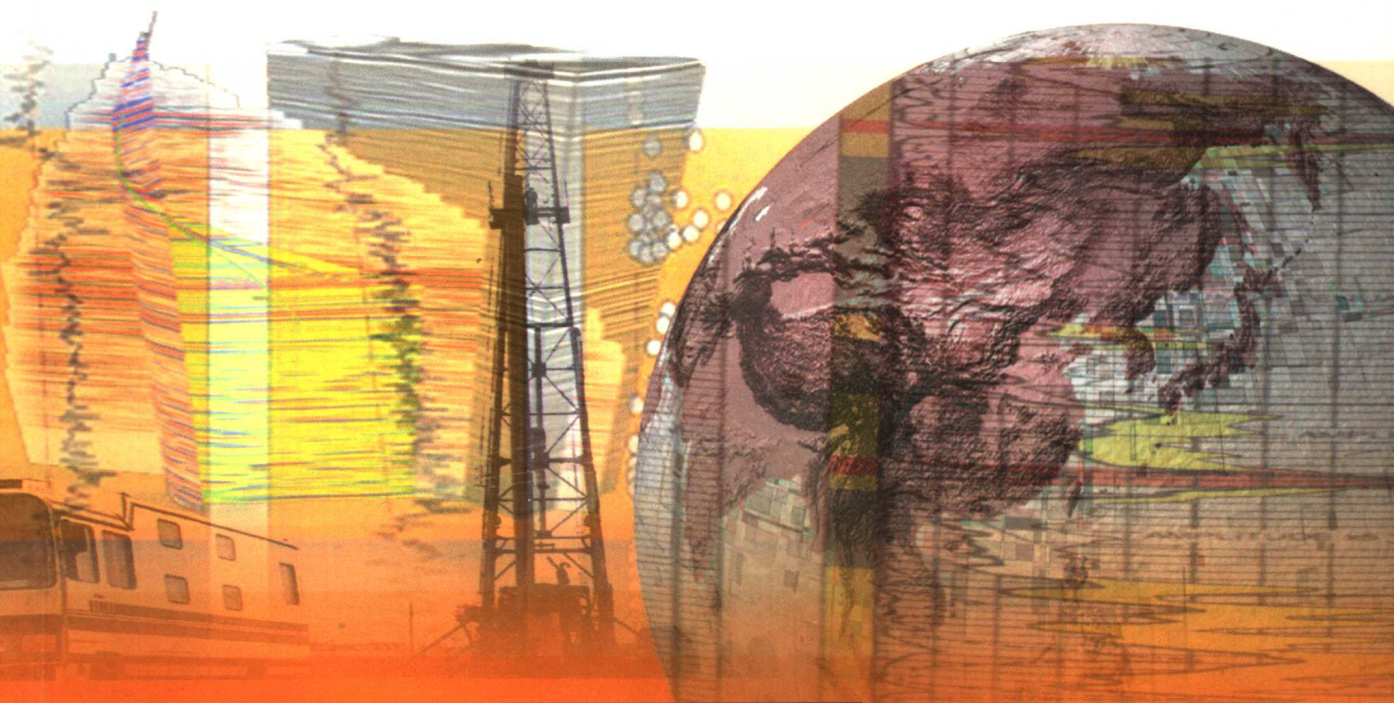


高等院校石油天然气类规划教材

地球物理测井方法与原理

(上册)

楚泽涵 高 杰 编著
黄隆基 肖立志



石油工业出版社
Petroleum Industry Press

高等院校石油天然气类规划教材

地球物理测井方法与原理

(上册)

楚泽涵 高 杰 编著
黄隆基 肖立志

石油工业出版社

内 容 提 要

本书系统地讲述了电法测井和声波测井的各种方法与原理；介绍了测井行业近年出现的各项新技术、传统测井方法新的应用和发展。

本书可作为高等院校地球探测与信息技术专业本科生的教学用书，也可作为地质勘察和地球物理勘探等专业和学科的教学参考书，还可供相关专业的研究生和在现场从事地球物理测井的工程技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

地球物理测井方法与原理 (上册) / 楚泽涵等编著 .

北京：石油工业出版社，2007. 8

高等院校石油天然气类规划教材

ISBN 978 - 7 - 5021 - 5930 - 6

I. 地…

II. 楚…

III. 测井 - 高等学校 - 教材

IV. P631. 8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 010793 号

出版发行：石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址：www. petropub. com. cn

发行部：(010) 64523620

经 销：全国新华书店

印 刷：石油工业出版社印刷厂

2007 年 8 月第 1 版 2007 年 8 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本：1/16 印张：23.25

字数：592 千字 印数：1—2000 册

定价：33.00 元

(如出现印装质量问题，我社发行部负责调换)

版权所有，翻印必究

序

测井是在井眼中探测和了解地下情况的技术，因此是随钻井技术的发展而出现的。中国是世界上最早使用钻井技术的国家，北宋时期苏轼在其著作《东坡志林》卷四：“井河”中已经有宋仁宗庆历元年（公元 1041 年）以来“蜀始创筒井，用圜刃凿如碗大，深者数十丈”的关于凿井以取卤水煮盐的记载；到清朝时期，已经可以钻深约千米盐井（清，李榕：《自流井记》，光绪二年，即 1876 年）。为了了解井下的情况，曾经采用以下方法：用一根长三四尺的木棒，包上湿泥巴用麻缠裹后风干，使其直径略小于井径，在即将或已经钻进卤水层时，用绳索或竹片将其放到井下丈量深度。取出后根据泥巴被水润湿的程度，即可判断卤水层的深度和出水量。现存的文献有对该工作方法的说明，还附有下井工具实物的立体图，所用的下井工具叫“泥孩儿”，工作方法叫“试腔”，与现代的规范术语“测井”相去不远。与此同时，沙俄在巴库的浅井中，为划分油气层进行过井温测量。应该说，这是最早的测井方法，或是现代测井技术的雏形。

1927 年 9 月，法国人斯仑贝谢（Schlumberger）兄弟在 Pechelbronn 油田以手动绞车和电线将电极放到 488m 深的井下，测量记录了世界上第一条电测井曲线，这是现代测井技术的开端；1939 年 12 月，在抗日战争烽火中迁到重庆的中央大学物理系教师翁文波和赵仁寿等在四川石油沟进行了电法测井实验，这是我国现代测井技术的起点；1948 年 9 月翁文波和赵仁寿、刘永年、王曰才等又在玉门用自制的半自动测井设备进行了电测井，并成功地划分了油层。新中国成立后，在改装国外设备和引进当时苏联测井设备的基础上，地球物理测井作为一个独立的专业技术开始确立其地位。50 多年来，地球物理测井技术从最早的半自动手工测量记录演变为全自动的光点检流计照相模拟记录，后来又发展为数字测井和数控测井技术，现在，地球物理测井技术已经可以在数控测量记录的条件在地面计算机上实现成像显示，所使用的方法也从过去比较单一的电法测井，扩展到核测井、声波测井、核磁测井、重力测井、磁测井以及各种在井内检查生产状况的综合方法。在地球物理测井科学技术发展进步的同时，地球物理测井的专业教育也得到了发展和扩大，1955 年为适应国家经济发展的需要，在新建的北京石油学院设立了矿场地球物理教研室，对 1953 年入学的本科生进行了地球物理测井的专业教育，这是我国地球物理测井教育事业的起点。现在在石油、煤炭矿业、地质、水文和工程地质部门的许多院校都成立了相应的专业。早期，原来的北京石油地质学校的矿场地球物理专业为在 20 世纪 50 年代和 60 年代起飞的我国石油工业提供了大量的现场操作和解释人员。半个世纪过去了，从各部门的院校中毕业的地球物理测井专业本科生已经超过万人，还有数以百计的硕士和博士，我国已形成世界上人数最多的测井专业队伍。

地球物理测井作为一门独立的科学技术，其特点是融汇物理学和地球科学的有关知识。物理学中的每个领域：电磁学、声学、核物理学、光学、热学等学科的基础研究都有助于地球物理测井学科的技术发展和进步；而地球科学，尤其是矿产资源勘探和开发领域实践中的一系列课题又给地球物理测井提供了研究方向和实际应用的空间。用物理方法解决地球科学中的矿产资源勘探和开发中的理论、方法和技术，并对资源的勘探开发状况进行预测评价，

地球物理测井学科就是沿着这样的轨迹发展和进步的。

地球物理测井技术的特点是在井下（几何空间很小、压力和温度很高）的条件下进行测量记录，其观测空间的测量记录条件相当复杂和困难；另外地球物理测井是通过测量记录地球物理参数来实现对井下地质体的预测评价，因此存在地球物理反演的多解性问题；地球物理测井实际测量记录的往往是非均匀的、各向异性的介质，而现有的比较成熟的物理学方法则主要是针对均匀、各向同性介质。由于这些原因，多年来地球物理测井工作者在理论方法、测量技术、实验室岩石物理的实验研究、野外测井资料的处理、解释和地质评价方面都在已有的物理方法的基础上，根据实际问题的条件，在理论和方法研究上有了长足的发展，但这些都离不开对地球物理测井方法基础知识和基础理论的支持。各院校中地球物理测井专业的教学是在为解决这些问题实施基础训练，而相关的教材则是对地球物理测井专业大学生进行训练的最重要工具。我国地球物理测井的专业教材最早是翻译前苏联的教材或根据当时苏联专家的讲义编写的。后来，赵仁寿等和我也为本科生编写过各种教材；1958年原北京石油学院矿场地球物理教研室的同志们还结合生产实践编写过《电测井技术》及有关射孔等作业的教材；1960年北京石油学院开展了教学改革，矿场地球物理教研室组织了教改小组到大庆油田调研，并参考调研结果编写了《油矿地球物理（上、下册）》；20世纪80年代，石油工业出版社又先后出版了《电法测井（上、下册）》（1984），《声波测井原理》（1979、1987），《放射性测井原理》（1985），另外还有一些国外出版的参考书陆续翻译出版，为我国的地球物理测井工作者和大学生提供了丰富的教材和参考读物。

现在已经进入21世纪，原有教材有的在内容上需要更新，有的要删繁就简，有的要在内容上进行调整。本着继承传统、发展新学科知识的精神，由中国石油大学（北京）测井研究中心主持，编写了新版教材《地球物理测井方法与原理》，这是编著者多年从事教学和研究工作的成果，也是编著者奉献给新时代大学生和专业工作者的礼物。在地球物理测井专业诞辰50周年之际，仅将这本新编的教材介绍给本专业的学生和在现场从事地球物理测井的工作人员们，谨为之序。

王曰才

2006年12月28日

前 言

本书是为高等院校地球探测与信息技术专业本科生编写的教学用书，并可供地质勘察和地球物理勘探等专业和学科作为教学参考书；本书还推荐给相关专业的研究生作参考书；同时本书也可供在现场从事地球物理测井的工程技术人员自学和进修参考。

20 世纪后期，石油工业出版社先后出版了《电法测井（上、下册）》（张庚骥，1984）、《声波测井原理》（楚泽涵，1987）、《放射性测井原理》（黄隆基，1985）等高等学校教学用书，是较早公开出版发行的、系统性较好、方法原理阐述比较清楚和论证严谨的教学用书，是近 20 年来地球物理测井专业本科生通用的教科书。但是，随着地球物理测井学科的发展和技术的进步，出现了一些新的测井技术，例如，电磁波传播测井、偶极子和正交偶极子横波测井、元素测井；一些原有的测井技术又由于测量技术和计算机技术的发展而成为异军突起的技术门类，如核磁共振测井；一些传统的测井方法在原理和应用上也有新的发展，例如阵列感应测井。在地球物理测井学科发展和技术进步的背景及前提条件下，原有的教材在内容方面有必要更新，在结构上也需要调整，为此，石油工业出版社授权中国石油大学（北京）测井研究中心组织富有教学和教材编写经验的教师重新编写地球物理测井的专业教材，并将书名定为《地球物理测井方法与原理》，将各种主要的测井技术，按其方法原理合并编写成为一本统一的教材，这样可以避免按单独的测井技术编写时有关内容的重复（例如有关位势场理论），而且希望以这样的形式给予学生地球物理测井学科和技术比较系统和完整的概念，而且在内容上也能够彼此呼应和协调。新编的教材在内容上根据学科的发展也有较大的调整，例如，将核磁共振测井作为一种独立的测井方法加以介绍和讨论；再如，声波测井部分中删去了有关弹性力学和换能器等属于专业技术基础的内容，而增加了对各种新型声波测井方法的介绍。考虑到本书的主要目的是作为本科生的专业教材，因此有关地球物理测井仪器、资料处理及解释评价等内容基本上不在本书编写范围之内，而着重介绍和讨论地球物理测井中有关电磁学、声学、原子物理和核子物理、核磁物理和重力场的基本概念和方法原理。

在编写体例上，本书系统地介绍各种类型地球物理测井方法提出的背景、思路和工作原理，介绍有关的基础知识、物理模型和数学方法以及实际应用的领域和前景。由于本书是专业课程的教科书，所涉及的内容包括有关的物理、数学、地质等学科的基本知识，因此阅读和参考本书的读者应该有大学本科数学、物理和有关地质学科的基本知识。为了学生阅读和自学方便，在每一节后面附有思考题和进一步阅读的书目。而本书编写时参考国内外许多著述，不再一一列出，只列出最主要的部分文献供读者进一步学习和查阅。

本书分上下两册，上册包含第一、第二章，下册包含第三、第四、第五章。第一章由高杰编写；第二章由楚泽涵编写；第三章由黄隆基编写；第四章由肖立志编写；第五章由楚泽

涵编写；全书由楚泽涵统稿。我国地球物理测井界的前辈和地球物理测井教育的奠基人——王曰才教授为本书作序，序中对地球物理测井的后来者期望至切，对学科发展的理解才猷越老，识见越深。本书的编写者对王先生表示深切的感谢和敬意，并希望本书能够为地球物理测井学科的发展和进步起到作用。

楚泽涵
2007年1月

目 录

(上册)

第一章 电法测井	1
第一节 自然电位测井	2
一、自然电场产生原因.....	2
二、自然电位测井及 SP 曲线.....	7
三、影响自然电位的因素.....	12
四、SP 曲线的应用.....	14
思考题.....	24
进一步阅读书目.....	25
第二节 普通电阻率测井	26
一、岩石电阻率与岩性、孔隙度和含油饱和度的关系.....	26
二、普通电阻率测井的基本概念.....	35
三、实测的视电阻率测井曲线及其应用.....	42
四、标准测井.....	49
五、微电极系电阻率测井.....	51
六、井壁电成像测井——地层微电阻率成像测井简介.....	56
附录 1-A 普通电阻率测井响应的解析解与电阻网络模拟.....	66
思考题.....	94
进一步阅读书目.....	96
第三节 侧向测井	97
一、三侧向测井.....	97
二、七侧向测井.....	106
三、双侧向测井.....	114
四、方位侧向测井.....	122
五、微侧向测井.....	126
六、邻近侧向测井.....	130
七、微球形聚焦测井.....	131
八、双侧向—微球形聚焦测井组合.....	135
附录 1-B 侧向测井视电阻率的理论计算.....	138
思考题.....	148
进一步阅读书目.....	149
第四节 感应测井	150
一、感应测井的原理.....	150
二、视电导率和 Doll 几何因子.....	154
三、感应测井的复合线圈系.....	157

四、感应测井仪刻度原理	163
五、感应测井视电导率曲线	165
六、均匀介质中感应测井响应的严格解法	169
七、几何因子理论的改进	174
八、双感应—八侧向测井组合	181
九、阵列感应测井	183
附录 1-C 感应测井几何因子的推导与证明	190
思考题	192
进一步阅读书目	192
第五节 电磁波传播测井	194
一、2MHz 电磁波传播电阻率测井	194
二、介电测井	196
思考题	204
进一步阅读书目	205
第六节 过套管电阻率测井	207
一、过套管电阻率测井原理	207
二、过套管电阻率测井实现方法	207
三、过套管电阻率测井的应用	212
思考题	214
进一步阅读书目	214
第七节 磁化率测井	215
一、岩石的磁性特征	215
二、磁化率测井原理	216
三、磁化率测井仪	220
四、磁化率测井的应用	220
思考题	223
进一步阅读书目	224
第二章 声波测井	225
第一节 岩石的声学性质	226
一、岩石和理想弹性体的差异	226
二、岩石的弹性力学参数	228
三、声场的基本物理量	229
四、声波在界面上的反射和折射	233
五、矿物和岩石的声速	236
六、岩石的声衰减	244
七、孔隙介质中声波传播的 Biot 理论简介	250
思考题	255
进一步阅读书目	255
第二节 声波测井的几何声学问题	256
一、接收滑行波的几何声学条件	256

二、声波时差的测量记录、声波速度测井的声系·····	259
思考题·····	265
进一步阅读书目·····	265
第三节 井孔中和井壁附近的物理声场及其数学方法·····	266
一、井孔中声波导的物理模型和波动方程·····	266
二、对井孔中波动方程通解的一般讨论·····	268
三、井孔附近各种模式波的物理说明·····	272
思考题·····	284
进一步阅读书目·····	284
第四节 长源距声波全波列测井和阵列声波测井·····	285
一、长源距声波全波列测井·····	286
二、阵列声波测井·····	289
三、声波全波列测井及阵列声波测井的信号处理·····	290
思考题·····	296
进一步阅读书目·····	296
第五节 偶极子和多极子横波测井·····	297
一、井壁地层中的弯曲波和扭转波·····	297
二、偶极子和多极子声源·····	298
三、单极子、偶极子和四极子声源在井内所激发的声场的部分理论考察结果·····	301
四、偶极子和多极子横波测井仪器介绍·····	304
五、偶极子横波测井资料的处理和解释应用前景·····	305
六、正交偶极子横波测井·····	312
思考题·····	317
进一步阅读书目·····	317
第六节 井壁超声脉冲反射波成像测井方法·····	318
一、二维声波成像测井方法——井下声波电视测井·····	318
二、井壁三维声波成像测井——体积扫描测井·····	325
思考题·····	326
进一步阅读书目·····	327
第七节 评价套管井中水泥胶结质量的声波测井方法·····	328
一、固井和固井质量检测简述·····	328
二、套管和套管波·····	329
三、套管波的测量记录·····	332
四、影响套管波幅度的因素和固井水泥胶结质量评价·····	333
五、声幅测井和水泥胶结测井的解释方法·····	335
六、分区扇形水泥胶结评价测井·····	342
七、检测固井质量的超声脉冲反射波测井方法·····	345
思考题·····	347
进一步阅读书目·····	347
第八节 其他声波测井方法·····	348

一、噪声测井.....	348
二、声频谱测井.....	350
三、远探测声波反射波测井方法.....	354
四、随钻声波测井.....	356
五、环形声波测井和电声效应测井.....	359
思考题.....	359
进一步阅读书目.....	360

第一章 电法测井

电法测井是发展最早的地球物理测井方法，它主要用于测量井眼周围岩石电性参数。电法测井主要讨论井眼附近人工电磁场产生和变化的规律（如常规的侧向测井和感应测井等电阻率测井方法），同时也讨论井下自然电场产生和变化的规律（如自然电位测井）。到目前为止，电法测井资料（尤其是电阻率测井资料）是地层流体饱和度定量评价的主要依据，仍然被认为是最重要和有效的测井方法。

电法测井已经有近 80 年的发展历史。1927 年 9 月 5 日，在法国东部阿尔萨斯（Alsace）地区的佩彻布朗（Pechelbronn），Schlumberger 兄弟与 H. G. Doll 利用梯度电极系完成了实际电法测井，得到世界上第一条测井曲线，所记录的测井曲线清楚地指示了井下的含油砂岩，标志着现代地球物理测井的诞生。1929 年，Schlumberger 兄弟获得了用自然电位确定渗透性地层的专利，并于 1931 年实现了自然电位与电位电极系和梯度电极系一起测量，可以提供连续测井曲线。在中国，1939 年，翁文波和赵仁寿等在四川进行了中国的首次电法测井；1948 年，王曰才和刘永年等在玉门油田利用半自动测井技术得到了视电阻率曲线（点测），并划分出油气储层。1942 年，G. E. Archie 提出 Archie（阿尔奇）公式，奠定了利用测井资料定量评价岩石流体饱和度的基础。1949 年，考虑到油基钻井液的井眼条件，H. G. Doll 提出了感应测井，奠定了常规双感应测井的研究和应用的基础，常规双感应测井目前仍然是常用的重要电法测井方法。1951 年，出现聚焦的侧向测井，20 年以后，发展了双侧向电阻率测井仪，一直应用到现在。20 世纪 80 年代初期，国外研制的介电测井仪器开始应用。

20 世纪 90 年代开始，在常规侧向测井和感应测井的基础上发展起来了阵列侧向测井、方位侧向测井和阵列感应测井等新方法、新技术；同时，在地层倾角测井的基础上发展起来井壁电成像测井方法；在随钻测井中 2MHz 的电磁波测井得到普遍应用；而且，过金属套管电阻率测井技术出现在 20 世纪末期，并得到应用。上述方法和技术的出现增大了电法测井的信息量，拓宽了电法测井的应用领域，从而促进了测井学科的发展。

电法测井是宏观电磁场理论在地球物理测井领域的具体应用和体现。岩石作为一种多孔（孔隙中通常含有流体）混相介质，表征其电学性质的所谓电性参数有电阻率（或电导率）、介电常数（又称电容率）和磁导率，因此，电法测井主要反映沿井眼地层剖面的上述三个参数的特征。对于石油测井而言，由于研究对象主要是沉积岩，其相对磁导率近似为 1，因此，除非地层中含有黄铁矿、褐铁矿或磁黄铁矿等磁性较强的矿物，一般不把磁导率作为主要研究参数，于是，主要通过研究地层的电阻率和介电常数的变化进行流体识别和饱和度参数计算，从而完成测井地层评价。而对于金属矿和其他非金属矿测井以及特殊岩性岩石的识别问题，还涉及研究岩石的磁导率。

电法测井的物理基础在于：不同岩性、孔隙度、孔隙结构、地层水矿化度和地层流体饱和度的地层，在宏观上表现出的电性参数不同。在本章的第二节中将具体介绍影响地层电性参数的主要因素。而影响电法测井读数（响应曲线）的因素，除了地层本身的性质外，还有仪器的特性（长度、半径、频率、测量位置和方式等）、井眼特性（井眼几何特性和井眼内

钻井液特性) 以及侵入带和围岩性质等环境因素的影响, 因此, 电法测井曲线在实际应用时通常需要进行环境因素影响校正。从理论角度看, 利用解释校正图版对电法测井的单因素校正是不严格的, 因此, 随着计算机技术的发展, 国内外正在研究电阻率反演处理方法, 可以比较全面地考虑各种因素的影响并进行自动校正。但是, 电阻率反演处理方法还不成熟, 考虑到通过对校正解释图版的学习应用, 既可以达到掌握电法测井基本知识之目的, 又可以为电阻率反演处理应用奠定基础, 因此, 针对具体电法测井方法的环境因素校正, 本章中有基于解释图版的校正方法的内容介绍。

本章将在说明岩石的电学性质的前提下, 具体介绍自然电位测井、普通电阻率测井、侧向测井、感应测井和电磁波传播测井以及过套管电阻率测井等主要电法测井方法的方法与原理、仪器结构和主要特点, 并简单介绍其数据处理和实际应用。同时考虑到金属矿和其他非金属矿测井, 在本章最后一节简单介绍了磁化率测井方法及应用。

第一节 自然电位测井

在早期的电阻率测井过程中, 常发现在供电电极不供电时, 仍可在井内测量到电位变化。经研究表明这个电位是在钻开岩层时, 在井壁附近产生一系列电化学活动的结果, 为了与人为供电造成的人工电场相区别, 称其为自然电场。自然电场的分布和岩性有密切的关系, 特别是在砂、泥岩剖面中能以明显的曲线异常变化显示出渗透性地层。因此, 通过研究井眼内的自然电场中的电位变化即可反映井壁岩性, 这种测井方法叫自然电位测井。1929年, Schlumberger 兄弟获得了用自然电位确定渗透性地层的专利; 1931年, 出现了自然电位测井仪器, 与电位电极系和梯度电极系同时测量, 提供连续曲线。

自然电位测井具有方法简单、实用价值高等特点, 是划分岩性和研究储集层性质、求取测井参数以及其他地质应用中不可缺少的基本方法之一。本节将分别介绍自然电场的产生机理、其与岩性的关系以及自然电位测井资料的应用。

一、自然电场产生原因

为了安全钻进和获取全面测井资料, 一般钻井时均使钻井液柱压力稍大于地层压力, 并且使用淡水钻井液, 即钻井液的矿化度 C_m (即溶液中的电解质浓度) 小于地层水的矿化度 C_w 。当钻头钻开岩层时, 在井壁附近两种矿化度不同的溶液 (钻井液和地层水) 接触, 于是产生各种电化学活动过程, 从而产生了自然电场, 在油气井中的自然电场主要是由扩散、扩散吸附等电化学活动形成的。

1. 扩散电动势的产生

首先给出一个实验, 实验装置见图 1-1。在玻璃缸内, 放入一个渗透性隔膜把玻璃缸分隔成两部分, 并分别装入矿化度为 C_w 和 C_m 的 NaCl 溶液, 且 $C_w > C_m$ 。然后在两种溶液中各插入一只电极, 并用导线将两个电极和电压表串联起来。这样, 可以观察到电压表指针偏转。这是因为两种不同浓度的 NaCl 溶液接触时形成一个液体-液体结, 像半导体中的 PN 结一样, 产生一个电动势。其电化学活动过程是当两种浓度不同的溶液接触时, 存在着一种企图使两种溶液浓度达到平衡的自然趋势, 即高浓度溶液中的离子受渗透压的作用要穿过渗透性隔膜迁移到低浓度溶液中去, 这种现象叫扩散现象。在扩散过程中, 各种离子的迁移速度不同 (表 1-1)。从表 1-1 可以看出, NaCl 溶液中的 Cl^- 迁移速度大于 Na^+ 迁移速度。随着扩散过程的延续, 在液体接触面附近低浓度溶液中 Cl^- 相对增多, 形成负电荷富集, 而

高浓度溶液中 Na^+ 相对增多，形成正电荷富集。这样在两种不同浓度的溶液间产生了电位差异。此时， Cl^- 、 Na^+ 虽然仍然继续扩散，但是， Cl^- 由于受到高浓度溶液中的正电荷吸引和低浓度溶液中的负电荷的排斥作用而使其迁移速度减慢；相反 Na^+ 的迁移速度加快，从而使接触面两侧的电荷富集速度减慢。当接触面两侧富集的电荷形成的电动势增加到使正、负离子迁移速度相同时，电荷富集便停止了，但离子扩散仍在继续，这种状态叫动态平衡。这时接触面处的电动势保持一定值，叫做扩散电动势，用 E_d 表示。

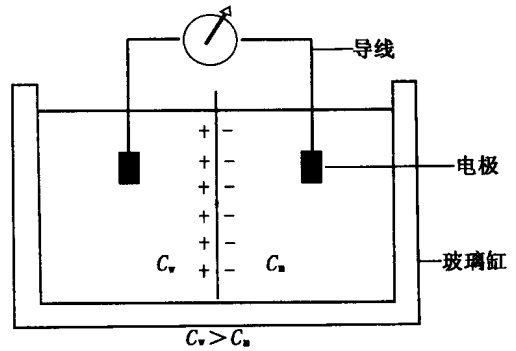


图 1-1 扩散电动势产生示意图

表 1-1 18°C 时在无限稀释溶液中常见离子迁移率及电解质溶液的 K_d 值

溶质化学成分	正离子	正离子迁移率 (l_+) $S \cdot \text{m}^2/\text{mol}$	负离子	负离子迁移率 (l_-) $S \cdot \text{m}^2/\text{mol}$	溶液的扩散 电动势系数, mV
NaCl	Na^+	4.35	Cl^-	6.55	-11.6
KCl	K^+	6.46	Cl^-	6.55	-0.4
CaCl_2	Ca^{2+}	5.16	Cl^-	6.55	-19.6
MgCl_2	Mg^{2+}	4.50	Cl^-	6.55	-22.5
CaSO_4	Ca^{2+}	5.16	SO_4^{2-}	6.79	-7.9
MgSO_4	Mg^{2+}	4.50	SO_4^{2-}	6.79	-11.7
CaCO_3	Ca^{2+}	5.16	CO_3^{2-}	6.00	-4.4
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	Ca^{2+}	5.16	HCO_3^-	4.67	-12.3
H_2CO_3	H^+	3.15	HCO_3^-	4.67	46.6
NaOH	Na^+	4.35	OH^-	17.4	34.7

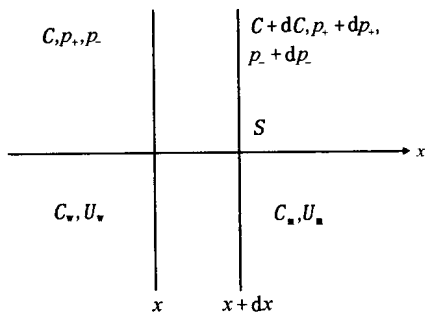


图 1-2 扩散电动势产生的机理

扩散电动势可由 Nernst (能斯特) 方程求出。假设 C_w 和 C_m 相当小，因此分子全部电离。在浓度不同的两溶液接触面附近的区域内渗透压力 p 和浓度 C 沿 x 轴方向变化 (图 1-2)。现在研究这一区域内面积为 S 、厚度为 dx 的一块体积元，这个体积元包括有 $NCS dx$ 个溶质分子 (N 的含义见后文)，每个分子分成 v_+ 个正离子和 v_- 个负离子。对于正离子，作用于该体积元左、右两壁上的力分别为 $S p_+$ 和 $-S (p_+ + dp_+)$ ，因此这个体积元所受的力为 $-S dx dp_+$ 。作用于每个正离子的力为：

$$f_+ = -\frac{S dx dp_+}{v_+ NCS dx} = -\frac{1}{v_+ NC} \frac{dp_+}{dx}$$

同理，作用在每个负离子上的力为：

$$f_- = -\frac{Sdp_-}{v_- NCSdx} = -\frac{1}{v_- NC} \frac{dp_-}{dx}$$

式中 N ——Avogadro 常数, $N = 6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$ 。

在这个力的作用下, 在 dt 时间内, 通过截面 S 的正、负离子个数 n_+ 和 n_- 分别是:

$$n_+ = Nv_+ u_+ SCf_+ dt = -u_+ S \frac{dp_+}{dx} dt$$

$$n_- = Nv_- u_- SCf_- dt = -u_- S \frac{dp_-}{dx} dt$$

式中 u_+ ——正离子迁移率, 代表在单位力作用下, 正离子的平均迁移速度;

u_- ——负离子迁移率, 代表在单位力作用下, 负离子的平均迁移速度。

当 $u_+ \neq u_-$ 时, 则产生电场。该电场对离子造成附加作用。当电位梯度为 du/dx 时, 具有 z_+ 和 z_- 价的正、负离子所受的力分别为 $-z_+ e \frac{du}{dx}$ 和 $+z_- e \frac{du}{dx}$ 。在这个力的作用下, 在 dt 时间内, 通过 S 截面的正、负离子数分别为:

$$n_{E+} = -u_+ SCNv_+ z_+ e \frac{du}{dx} dt = -u_+ SCv_+ z_+ F \frac{du}{dx} dt$$

$$n_{E-} = u_- SCNv_- z_- e \frac{du}{dx} dt = u_- SCv_- z_- F \frac{du}{dx} dt$$

式中 F ——1mol 电子的电量, 即 Faraday 常数, $F = 96500\text{C}/\text{mol}$ 。

当达到动态平衡时, 在渗透压和附加电场的作用下, 在 dt 时间内通过截面 S 的正、负离子所携带的电荷应当相等:

$$z_+ (n_+ + n_{E+}) = z_- (n_- + n_{E-})$$

即:
$$-z_+ u_+ S dt \left(\frac{dp_+}{dx} + z_+ v_+ CF \frac{du}{dx} \right) = -z_- u_- S dt \left(\frac{dp_-}{dx} - z_- v_- CF \frac{du}{dx} \right)$$

经整理得:

$$\frac{du}{dx} = \frac{z_- u_- \frac{dp_-}{dx} - z_+ u_+ \frac{dp_+}{dx}}{(z_+^2 v_+ u_+ + z_-^2 v_- u_-) CF} \quad (1-1)$$

因为假设溶液浓度不高, 渗透压应满足理想气体公式:

$$p_+ = \frac{v_+ RT}{V} = v_+ RTC$$

$$p_- = \frac{v_- RT}{V} = v_- RTC$$

式中 R ——摩尔气体常数, 为 $8.314\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$;

T ——绝对温度, K ;

V ——1mol 理想气体体积。

因此, 有:

$$dp_+ = v_+ RTdC$$

$$dp_- = v_- RTdC$$

将以上两式代入式 (1-1), 整理得:

$$\frac{du}{dx} dx = - \frac{z_+ v_+ u_+ - z_- v_- u_- RTdC}{z_+^2 v_+ u_+ + z_-^2 v_- u_-} \frac{RTdC}{F C}$$

经积分得:

$$E_d \stackrel{\text{def}}{=} U(x_m) - U(x_w) = - \frac{z_+ v_+ u_+ - z_- v_- u_- RT}{z_+^2 v_+ u_+ + z_-^2 v_- u_-} \ln \frac{C_m}{C_w} \quad (1-2)$$

上式左端是达到平衡时两溶液的电势差, 称为扩散电动势 E_d 。右端的迁移率 u_+ 和 u_- 的定义是: 在单位渗透压力作用下粒子的平均迁移速度, 单位为 $\text{m}^2/(\text{S} \cdot \text{mol})$ 。对于正、负离子这样的带电粒子, 定义一种“电化学迁移率” u'_+ 和 u'_- , 它们是正负离子在单位场强作用下的平均迁移速度。 u'_\pm 和 u_\pm 之间有下列关系:

$$u'_\pm = z_\pm e u_\pm$$

u'_\pm 的单位是 $\text{m}^2/(\text{S} \cdot \text{V})$ 。 u'_\pm 和正、负离子对电导率的贡献有密切关系。令 l_\pm 为每 1mol 的正负离子对电导率的贡献, 则显然:

$$l_\pm = F u'_\pm = F z_\pm e u_\pm$$

l_\pm 的单位是 $\text{m}^2 \cdot \text{S}/\text{mol}$, 有时 l_\pm 也称为迁移率。表 1-1 给出的就是这种迁移率。将上面 E_d 表达式中的 u_\pm 改为 l_\pm 可得:

$$E_d = -2.3 \frac{v_+ l_+}{z_+ v_+ l_+ + z_- v_- l_-} \frac{RT}{F} \lg \frac{C_m}{C_w}$$

由于实验用的溶质为 NaCl, 对 NaCl 溶液则有:

$$v_+ v_- = 1, \quad z_+ = z_- = z = 1$$

所以 E_d 的表达式简化为:

$$E_d = -2.3 \frac{l_+ - l_-}{l_+ + l_-} \frac{RT}{zF} \lg \frac{C_m}{C_w}$$

式 (1-2) 适用于低浓度和中等浓度溶液的自由接触面附近产生的电动势。自然界中地层水和钻井使用的钻井液中所含电解质主要是 NaCl, 所以在砂岩井段所测的扩散电动势与公式计算值差别很小。其表达式可写为:

$$E_d = -2.3 \frac{l_+ - l_-}{l_+ + l_-} \frac{RT}{zF} \lg \frac{C_{mf}}{C_w}$$

式中 C_w ——地层水矿化度;

C_{mf} ——钻井液滤液矿化度。

当溶液浓度很大时, 则不能满足理想气体方程, 如仍用式 (1-2) 计算 E_d 值, 将比实际值偏高。

又因为低浓度溶液的电阻率和溶液的浓度成线性反比关系, 上式可改写为:

$$E_d = -2.3 \frac{l_+ - l_-}{l_+ + l_-} \frac{RT}{zF} \lg \frac{R_w}{R_{mf}} \quad (1-3)$$

式中 R_w ——地层水电阻率；
 R_{mf} ——钻井液滤液电阻率。
 定义扩散电动势系数 K_d ：

$$K_d = 2.3 \frac{l_+ - l_- RT}{l_+ + l_- zF} \quad (1-4)$$

则 E_d 表达式可进一步简化为：

$$E_d = K_d \lg \frac{R_{mf}}{R_w} \quad (1-5)$$

当温度为 18°C 时，对于 NaCl 溶液， $K_d = 11.6\text{mV}$ 。其他温度下的扩散电动势系数可以根据式 (1-4) 推算出来。

在井内纯砂岩井段所测量的自然电位即是扩散电动势造成的。这是由于浓度为 C_w 的地层水和浓度为 C_m 的钻井液滤液在井壁附近接触产生扩散现象的结果。通常 $C_w > C_m$ ，所以一般扩散结果是地层水内富集正电荷，钻井液中富集负电荷。

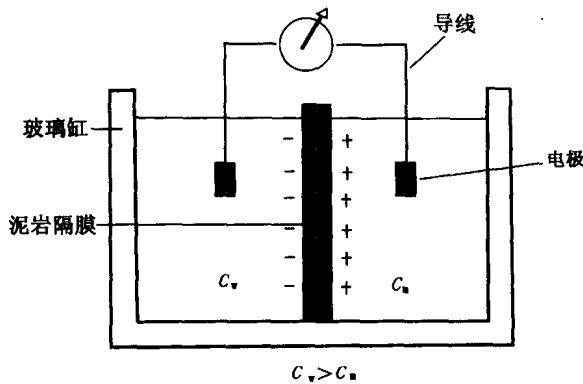


图 1-3 扩散吸附电动势产生示意图

平衡离子的多少常用 Q_v 来表示，代表单位孔隙空间中平衡离子数，单位是 mmol/cm^3 或 mol/L 。 Q_v 也称为泥质的阳离子交换能力。在泥岩的孔隙中，孔隙壁带负电，而溶液则由于平衡离子的存在而带正电。由于正离子数超过负离子数，扩散的结果使得浓度低的一侧带正电而浓度高的一侧带负电。由上述过程产生的电动势叫扩散吸附电动势 E_{da} ，或称为薄膜电动势。提出后一个名称是因为泥岩能够有选择性地让正离子通过，其作用有如化学中的半透膜。将扩散吸附电动势表示为：

$$E_{da} = K_{da} \lg \frac{C_w}{C_m} \quad (1-6)$$

同样，上式也可写为：

$$E_{da} = K_{da} \lg \frac{R_m}{R_w} \quad (1-6')$$

式中 K_{da} ——扩散吸附电动势系数。

和 K_d 不同， K_{da} 不是常数，随 C_w 和 C_m 不同而改变。