

ICS 75.020

E 14

备案号: 1993—1998

SY

中华人民共和国石油天然气行业标准

SY/T 6352—1998

岩石电化学参数的实验室测定

Laboratory measurement of electrochemistry on rock

1998—05—20 发布

1998—09—01 实施

中国石油天然气总公司 发布

目 次

前言	IV
1 范围	1
2 引用标准	1
 第一篇 岩石极化率和自然电位测定	
3 方法原理	1
4 主要仪器	1
5 主要试剂制备	2
6 岩样的制备与饱和	2
7 岩石极化率的测定	2
8 岩石自然电位的测定	4
9 测后工作	4
10 测定结果允许误差	4
 第二篇 泥质砂岩阳离子交换量测定	
11 方法原理	4
12 主要仪器	4
13 主要试剂及制备	4
14 岩样的制备与鉴别	6
15 测量步骤	6
16 测定结果的计算	7
17 测定结果允许误差	7
附录 A (标准的附录) 矿化度低于 30 000mg/l 的 1 000ml 氯化钠溶液制备	8

前 言

本标准分为两篇：第一篇为“岩石极化率和自然电位测定”；第二篇为“泥质砂岩阳离子交换量测定”。在标准中规定了时域内测定岩石极化率和自然电位以及用 EDTA—乙酸铵法测定泥质砂岩阳离子交换量的方法、步骤、测定结果的计算和允许误差。

本标准的附录 A 是标准的附录。

本标准由石油测井专业标准化委员会提出并归口。

本标准起草单位：中国石油天然气总公司江汉测井研究所。

本标准起草人 曾花秀 彭石林 何三字 曹秋贤

岩石电化学参数的实验室测定

Laboratory measurement of electrochemistry on rock

1 范围

本标准规定了实验室时域内测定岩石极化率和自然电位值以及用乙二胺四乙酸（以下简写 EDTA）—乙酸铵法测定泥质砂岩阳离子交换量（以下简称 CEC）的方法和要求。

本标准适用于实验室时域内岩石极化率和自然电位值以及乙酸铵法泥质砂岩的 CEC 值的测定。

2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

SY/T 5336 — 1996 岩心常规分析方法

第一篇 岩石极化率和自然电位测定

3 方法原理

3.1 极化率测定原理

岩石在外电场作用下的激发极化现象表现为偶电层形变和局部浓度变化。给岩石两端施加一恒定外电场，使之产生极化场，当岩石极化达到稳态时，测量激发电位值；然后断电，当外加电场断去后，由于离子的扩散作用，离子浓度梯度将逐渐消失，即极化场逐渐衰减，恢复到原来的状态。测量系统此时自动测量整条极化电位衰减曲线，可获得整条时域内的极化率曲线。

测定极化率时，岩石两边用相同矿化度的氯化钠溶液，岩石也用该种矿化度溶液饱和。极化率随岩石所含溶液矿化度的变化而变化。

3.2 自然电位测定原理

当渗透性的岩石两边溶液离子浓度不等时，便会产生扩散现象。在扩散的同时，由于岩石颗粒的阴离子吸附性使溶液中的离子分布不均衡，由此形成扩散—吸附电动势。当这种扩散达到一种动态平衡状态时，所形成的扩散—吸附电动势称自然电位。

测量自然电位时，岩石两边置不同矿化度的氯化钠溶液，岩石用高矿化度溶液饱和。当岩石两边溶液的矿化度变化时，其自然电位值也将发生变化。

4 主要仪器

4.1 实验室岩石激发极化和自然电位自动测量仪

仪器包括：

- a) 岩心夹持器，溶液循环系统，围压加压系统及供电电极（铅电极）A、B 和测量电极（甘汞电极或 Ag—AgCl 电极）M、N；
- b) 控制测量面板；
- c) 恒流电源，不确定度为 0.005mA。

4.2 其他仪器

- a) LCR 测量电桥一台;
- b) 电子天平一台, 不确定度为 0.000 1g;
- c) 温度范围为 0~50℃ 的温度计一支;
- d) 电压表一块。

5 主要试剂制备

5.1 主要试剂

- a) 氯化钾 (分析纯);
- b) 氯化钠 (分析纯);
- c) 蒸馏水。

5.2 试剂的制备

5.2.1 根据测量要求制备相应矿化度的氯化钠溶液, 各种矿化度的氯化钠溶液需制备 4 000ml。

5.2.2 制备 1 000ml 矿化度低于 30 000mg/l 的氯化钠溶液的规则见附录 A (标准的附录)。

5.2.3 饱和氯化钾溶液的制备: 置 100ml 蒸馏水于 300ml 容量的烧杯中, 加入氯化钾并搅拌, 直至烧杯中氯化钾不再溶解时为止。

6 岩样的制备与饱和

6.1 岩样的制备

6.1.1 在岩心上钻取直径为 38mm 或 25mm、长为 25~40mm 的岩样。

6.1.2 按 SY/T 5336 中规定的溶剂抽提法洗净岩样中的剩余油和剩余盐。

6.1.3 将按 6.1.2 中规定方法处理后的岩样风干后, 在 $75^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下烘 4h, 然后放入干燥器中冷却至室温。

用直径为 38mm 或 25mm、长于岩样 10mm 的热缩塑料管套住岩样, 在 $75^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下烘 0.5h, 然后放入干燥器中冷却至室温。

6.2 岩样的饱和

将制备好的岩样放入容器中, 进行抽真空加压饱和。抽真空抽至 0.1MPa, 保持 4.5h; 加压至 20~30MPa, 保持 24h。

7 岩石极化率的测定

7.1 系统准备

极化率测量装置示意图见图 1, 溶液流程示意图见图 2。

7.1.1 将左、右储液槽各注入 2 000ml 氯化钠溶液, 其矿化度应与饱和岩样用的溶液矿化度相同。

7.1.2 将岩样置入岩心室, 加围压 1.2MPa。

7.1.3 启动左、右泵, 将左、右供电室及测量室注满氯化钠溶液后关闭左、右泵。

7.1.4 将岩心室分别向左、右方向倾斜, 排尽左、右测量室中的空气。

7.1.5 分别将供电电极 A、B 放入左、右供电室中, 将测量电极 M、N 放入左、右测量室中。

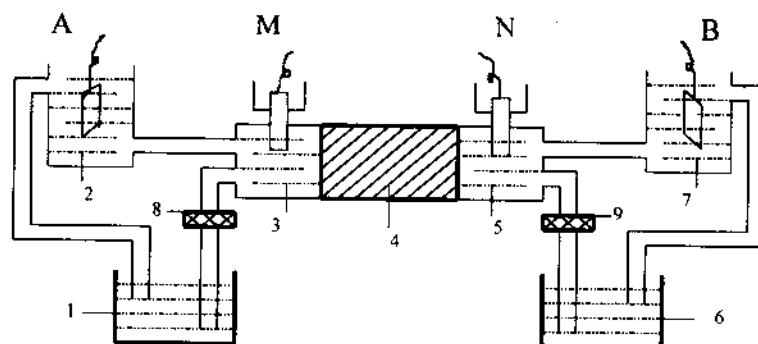
7.1.6 将供电室中的 A、B 供电电极分别与控制测量面板的 A、B 输出极连接, M、N 测量电极分别与测量面板上的 M、N 输入极连接。

7.1.7 将控制测量面板与恒流源正确连接。

7.1.8 整个测量系统地线必须接地。

7.2 自动控制测量

7.2.1 启动控制测量面板至测量等待状态。



1、6—左、右储液槽；2、7—左、右供电室；3、5—左、右测量室；
4—岩心室；8、9—左、右循环泵

图1 极化率测量装置示意图

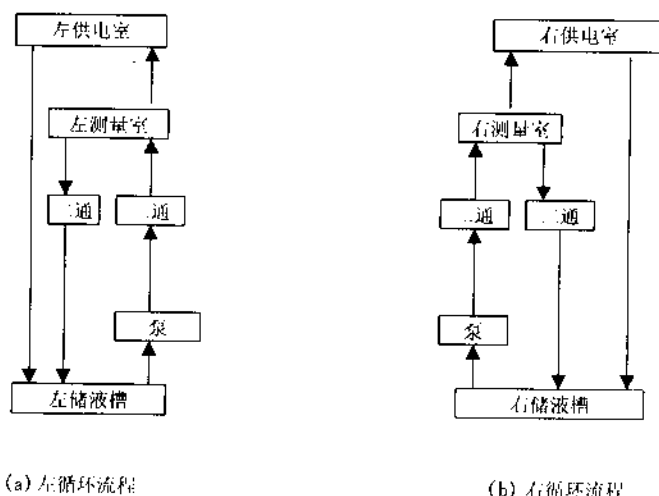


图2 溶液流程示意图

7.2.2 启动并调节高精度恒流源使其输出恒流在 $0.01 \sim 0.5 \text{ mA/cm}^2$ 中的任一值。

7.2.3 运行岩样极化率自动测量程序，自动控制实施正、反向激发极化测量，当采样点数达到要求时，极化率的自动测量过程便自动结束。

7.2.4 记录岩样编号、溶液离子浓度、恒流源电流值、测量温度、围压值、测量时间、测量人姓名等参数后，即可把岩样极化率的测量数据保存或输出。

7.3 岩石极化率的计算

按公式 (1) 计算岩石的极化率 $\eta(t)$ 值：

$$\eta(t) = \frac{[U_{2+}(t) + U_{2-}(t)]/2}{(U_{p+} + U_{p-})/2} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中： $\eta(t)$ ——岩石极化率；
 U_{p+} ——正向激发电位，mV；
 U_{p-} ——反向激发电位，mV；
 $U_{2+}(t)$ ——瞬时正向极化电位，mV；
 $U_{2-}(t)$ ——瞬时反向极化电位，mV。

8 岩石自然电位的测定

8.1 将右储液槽中注入 2 000ml 氯化钠溶液, 该溶液的矿化度应与饱和岩样的氯化钠溶液的矿化度相同 (见图 1)。

8.2 将左储液槽中注入 2 000ml 低矿化度溶液。

8.3 将岩样置入岩心室, 加围压 1.2MPa。

8.4 将 M、N 测量电极分别置入左、右测量室中, 并将电极引线直接与电压表连接, 处于低矿化度溶液端的 M 电极接电表的正极, 处于高矿化度溶液端的 N 电极接电表的负极。

8.5 启动左、右泵, 实现岩石两端溶液的循环。

8.6 启动电压表, 并置 “mV” 挡位。当电位值升到最大并且稳定时停泵, 记录其平衡值, 此最大平衡值为所测岩样的自然电位值。

9 测后工作

9.1 取出 M、N 测量电极置入饱和氯化钾溶液中待用。

9.2 分别将左、右供电室及测量室中的氯化钠溶液放入左、右储液槽中。

9.3 泄掉围压。

9.4 从岩心室内取出岩样, 放入岩样罐中保存。

10 测定结果允许误差

岩样的极化率 $\eta(t)$ 值及自然电位值平行测定相对误差小于 10%。

第二篇 泥质砂岩阳离子交换量测定

11 方法原理

粘土矿物晶格中的钾、钠、镁、氢、铝等阳离子与 EDTA—乙酸铵溶液中的铵离子以等物质的量进行交换, 形成铵质土。洗去过量的铵离子, 用蒸馏法测定氨, 计算出泥质砂岩 CEC 值。

12 主要仪器

- a) 电子天平一台: 不确定度为 0.000 1g;
- b) 酸度计一台;
- c) 离心机二台: 转速 3 500~4 000r/min;
- d) 电导率仪一台;
- e) 滴定管一支: 容量 5ml, 最小分度值 0.02ml。

13 主要试剂及制备

13.1 主要试剂

- a) 盐酸 (分析纯);
- b) 硼酸 (分析纯);
- c) 乙酸铵 (分析纯);
- d) 氨水 (分析纯);
- e) 乙醇 (化学纯);
- f) 氢氧化钾 (分析纯);
- g) 氯化铵 (分析纯);

- h) 四硼酸钠 (硼砂) (分析纯);
- i) 乙酸 (化学纯);
- j) 硫酸钾 (分析纯);
- k) 溴甲酚绿;
- l) 碘化汞 (分析纯);
- m) 碘化钾 (分析纯);
- n) 氢氧化钠 (分析纯);
- o) 甲基红;
- p) 甲基橙;
- q) 酸性铬蓝 K;
- r) 乙二胺四乙酸 (EDTA) (化学纯);
- s) 氧化镁 (化学纯);
- t) 苯酚绿。

13.2 试剂的制备

13.2.1 乙醇: 浓度为 95% 且无铵离子。

13.2.2 氧化镁 (轻质): 在 500~600℃ 下灼烧 0.5h。

13.2.3 2% 硼酸溶液: 称取 20.000 5g 硼酸并将其溶于 1 000ml 蒸馏水中, 利用滴管, 用稀盐酸或稀氢氧化钠调节该溶液, 使其 pH 值为 4.5。

13.2.4 EDTA—乙酸铵交换液 (以下简称交换液): 称取 77.090g 乙酸铵和 1.461g EDTA, 并把它溶于 1 000ml 蒸馏水中, 用氨水或稀乙酸调节该溶液, 使其 pH 值为 7.0。再用同样的方法配制等量的 pH 值为 8.5 的交换液。

13.2.5 定氮混合指示剂: 称取 0.100g 甲基红和 0.500g 溴甲酚绿并将它们溶于 100ml 95% 乙醇中, 用稀盐酸或稀氢氧化钠调节该溶液, 使其 pH 值为 4.5。

13.2.6 钙镁混合指示剂: 称取 0.500g 酸性铬蓝 K、1.000g 苯酚绿 B、50.000g 硫酸钾, 将它们充分研磨混合, 储入棕色小瓶中, 防止潮湿。

13.2.7 pH=10 缓冲剂: 称取 33.750g 氯化铵溶于蒸馏水中, 加氨水 285ml, 再加蒸馏水稀释至 500ml。

13.2.8 纳氏试剂: 称取 134.000g 氢氧化钾, 溶于 460ml 蒸馏水中, 此为第一溶液; 称取 20.000g 碘化钾, 溶于 50ml 蒸馏水中, 再称取 32.000g 碘化汞加入该碘化钾溶液中, 此为第二溶液。将第一、第二两溶液混合摇匀。

13.2.9 0.02mol/l 盐酸标准溶液: 量取 1.67ml 盐酸, 用蒸馏水稀释至 1 000ml。然后用四硼酸钠 (硼砂) 进行标定, 其浓度计算至 0.000 1mol/l。

标定方法: 取 0.200 0g (精确至 0.000 1g) 四硼酸钠置于三角烧瓶中, 加入 20~30ml 蒸馏水, 溶解后加 1 滴定氮混合指示剂, 即成蓝色标定溶液。用配制的盐酸溶液滴定至标定液由蓝色变为微红色止。按公式 (2) 计算盐酸溶液浓度的标准值:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{m}{0.1907 V_{\text{HCl}}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: c_{HCl} ——盐酸溶液的浓度, mol/ml;

m ——四硼酸钠的质量, g;

V_{HCl} ——盐酸溶液滴定用量, ml。

14 岩样的制备与鉴别

14.1 岩样的制备

将 10~20g 岩样粉碎并全部过 60 目筛,搅拌均匀后装入滤纸袋中,按 SY/T 5336 中规定的溶剂抽提法洗净岩样中的剩余油。岩样风干后,在 $75^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下烘 4h,然后放入干燥器中冷却至室温。

14.2 岩样的鉴别

取出少许岩样置于白瓷板上,加 1~2 滴 1:3 盐酸溶液(1 份盐酸;3 份蒸馏水),若无气泡出现则不含碳酸盐,否则含碳酸盐。

15 测量步骤

15.1 称样

从制备好的岩样中称取。当岩样为砂岩时,称取 5.000g;当岩样为泥岩时,称取 2.000g,置于 100ml 离心管中。

15.2 阳离子交换

15.2.1 向装有岩样的离心管内注入约 60ml 交换液(含碳酸盐的样品用 $\text{pH}=8.5$ 的交换液,不含碳酸盐的样品用 $\text{pH}=7.0$ 的交换液),用玻璃棒搅拌约 2min 后,用同样的交换液将附在玻璃棒上的岩样冲入离心管内。

15.2.2 按离心机的操作说明,将装有岩样和交换液的离心管放入离心机中,转速调至不大于 3 500~4 000r/min,旋转 10min,固液分离后,弃去清液。

15.2.3 按 15.2.1~15.2.2 重复三次后,检查清液中是否有钙离子。无钙离子,则交换完毕;否则继续重复 15.2.1~15.2.2,直至无钙离子为止。

钙离子检查的方法:取 5ml 分离出的清液放入 100ml 的小烧杯中,加 1ml $\text{pH}=10$ 的缓冲剂摇匀,再加少量钙镁指示剂。若呈蓝色,则无钙离子;若呈紫红色,则表示有钙离子。

15.3 淋洗

将交换好的岩样(岩样仍在离心管中)加约 60ml 工业乙醇,用玻璃棒充分搅拌后,放入离心机内分离,固液分离后,弃去清液。如此清洗两次后,将离心管内的岩样用工业乙醇冲入放有滤纸的漏斗中淋洗,收集滤出液,用电导率仪测量滤出液的电导率。若滤出液的电导率小于 $10\mu\text{S}/\text{cm}$,则淋洗完毕;否则继续淋洗,直至符合要求为止。

15.4 蒸馏

15.4.1 空白蒸馏

15.4.1.1 将蒸汽发生器中装入 1 000ml 的蒸馏水,加 2ml 浓硫酸,再加 3~5 滴 0.1% 甲基橙指示剂,接通电炉 6,使之加热至沸腾(见图 3)。

15.4.1.2 将装有 60ml 2% 硼酸溶液的吸收瓶中加 2 滴定氮混合指示剂,并将吸收瓶放在冷凝管下端(冷凝管下端一定要插入吸收液中)。

15.4.1.3 在开氏瓶中放 1.0g 氧化镁和 80~100ml 蒸馏水,尽快装好、摇匀,并用火棉胶密封瓶口。

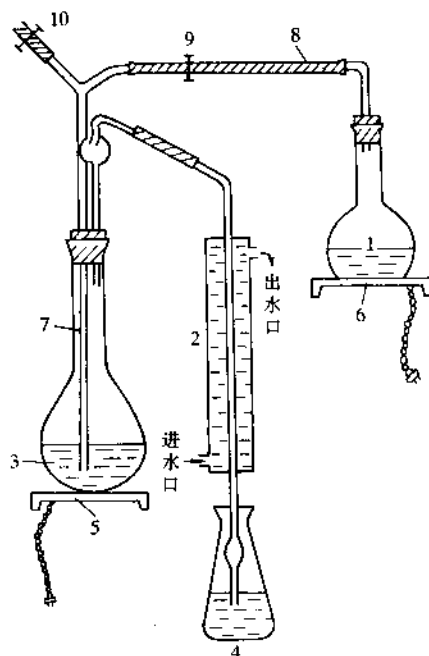
15.4.1.4 接通电炉 5 给开氏瓶加温,打开弹簧夹 9 向开氏瓶中通蒸汽,同时向冷凝管内通自来水进行冷却,待吸收瓶中的蒸出液达 200ml 时,检查蒸馏是否完全。

检查方法:在冷凝管下端取几滴蒸出液于白瓷板上,立即加 1 滴纳氏指示剂,若无黄色沉淀显示,则说明蒸馏完全;否则,蒸馏不完全。

15.4.2 岩样蒸馏

把洗淋好的岩样连同滤纸一同放入开氏瓶中,加 1.0g 氧化镁和 80~100ml 蒸馏水,按 15.4.1 空白蒸馏的方法进行蒸馏。

15.5 滴定



1—蒸汽发生器；2—冷凝管；3—开氏瓶；4—吸收瓶；5、6—电炉；
7—Y形管；8—橡皮管；9、10—弹簧夹

图3 普通定氮蒸馏装置示意图

将盛有吸收液的吸收瓶放于磁力搅拌器上，启动搅拌器，盐酸标准溶液经滴定管滴入吸收瓶，待滴到吸收液由蓝色变为微红色时，滴定完毕。记下滴定空白蒸馏吸收液所用盐酸溶液用量 V_1 ，及滴定岩样的吸收液所用盐酸溶液用量 V_2 。

16 测定结果的计算

按公式 (3) 计算岩样的 CEC 值：

$$CEC = \frac{c_{HCl} \cdot (V_2 - V_1)}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中：CEC——泥质砂岩阳离子交换量，mmol/100g；

c_{HCl} ——盐酸标准溶液的浓度，mol/ml；

V_1 ——滴定空白时盐酸标准液的用量，ml；

V_2 ——滴定岩样时盐酸标准液的用量，ml；

m ——岩样的质量，g。

17 测定结果允许误差

泥质砂岩的 CEC 值平行测定相对误差小于 10%。

附 录 A

(标准的附录)

矿化度低于 30 000mg/l 的 1 000ml 氯化钠溶液制备

A1 对照表 A1, 称取相应矿化度所对应重量的氯化钠。

A2 将称好的氯化钠晶体加入 1 000ml 的容量瓶中, 再往容量瓶中加入蒸馏水至 1 000ml 刻度位置, 轻轻摇动容量瓶, 至氯化钠完全溶解。

表 A1 1 000ml 氯化钠溶液的矿化度与氯化钠质量对照表

矿化度 mg/l	溶液密度 g/cm ³	1 000ml 氯化钠溶液中的氯化钠质量 g
1 000	0.997 8	0.997 8
2 000	0.998 5	1.997 0
3 000	0.999 2	2.997 7
4 000	1.000 0	3.999 8
5 000	1.000 7	5.003 4
6 000	1.001 4	6.008 4
7 000	1.002 1	7.014 9
8 000	1.002 8	8.022 8
9 000	1.003 6	9.032 1
10 000	1.004 3	10.042 9
20 000	1.011 5	20.230 2
30 000	1.018 7	30.561 8