

DOI: 10.11779/CJGE202108018

低频振动对低渗透砂岩试样铀浸出过程孔隙率的影响

赵 勇^{1, 2}, 李熙琪¹, 刘 军³

(1. 南华大学资源环境与安全学院, 湖南 衡阳 421001; 2. 中国原子能科学研究院核安全研究所, 北京 100000;
3. 中煤科工集团重庆研究院有限公司, 重庆 400039)

摘要: 为提高低渗透砂岩渗透率, 将低频机械振动引入 CO_2+O_2 浸出铀过程, 针对低频机械振动作用下砂岩孔隙率、渗透率变化展开研究。建立化学侵蚀、物理机械振动共同作用下振动损伤孔隙率方程和渗透率表达式, 采用自制的振动浸出试验系统对低渗透砂岩试样进行振动浸出试验, 以检验方程的正确性及研究振动对渗透率的影响特性。结果显示: 低频振动增大了低渗透砂岩试样孔隙率, 显著提高了渗透率。试验条件下振动渗透率增量值可达 3.265 md, 相比未振动作用提高了 6.34 倍, 并且试验实测渗透率增量值、计算渗透率增量值、计算孔隙率值变化规律相同, 计算渗透率增量值和实测渗透率增量值变化范围基本吻合。表明振动使砂岩试样受到损伤, 从而孔隙率变大, 有效提高了渗透率。因此, 方程计算能正确反映不同振动频率、振动作用时间下砂岩试样孔隙率、渗透率的变化规律及渗透率的变化范围, 从而为 CO_2+O_2 原地浸出低渗透砂岩提供理论依据。

关键词: CO_2+O_2 浸出; 低频机械振动; 物理化学损伤; 孔隙率; 渗透率

中图分类号: TU456 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2021)08-1526-10

作者简介: 赵 勇(1984—), 男, 河南安阳人, 博士后, 讲师, 主要从事非稳态渗流力学, 多物理场流固耦合, 放射性核素在环境介质中的迁移等教学与科研工作。E-mail: zy6863368@163.com。

Effect of low-frequency vibration on porosity of low-permeability sandstone samples during uranium leaching process

ZHAO Yong^{1, 2}, LI Xi-qi¹, LIU Jun³

(1. School of Resource Environment and Safety Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China; 2. Department of Nuclear Safety, China Institute of Atomic Energy, Beijing 100000, China; 3. China Coal Technology Engineering Group Chongqing Research Institute, Chongqing 400039, China)

Abstract: To improve the permeability of low-permeability sandstone, low-frequency vibration is introduced into the process of uranium leaching by CO_2+O_2 , and the researches on the permeability and porosity under the effect of vibration are carried out. The porosity equation and permeability expression considering the vibration-induced damage under the combined effects of chemical erosion and physical mechanical vibration are established. The vibration leaching experiments on the low-permeability sandstone samples are performed by using the developed vibration leaching experimental system to test the correctness of the equations and to study the effect characteristics of vibration on the permeability. The results indicate that the low-frequency vibration increases the porosity of the low-permeability sandstone samples, and significantly improves the permeability. The increment value of permeability is up to 3.265 md, which is increased by 6.34 times more than that without the vibration. The variation rules of the experimental and calculated values of permeability increment and the calculated values of porosity are the same. In addition, the variation ranges of the calculated and experimental values of permeability increment are basically consistent. The vibration can result in damage to the samples, thus the porosity increases and the permeability is improved effectively. Therefore, the equations can correctly reflect the variation rules of porosity and permeability of sandstone samples under the action of different vibration frequencies and vibration time as well as the variation ranges of permeability. It may provide a theoretical basis for the in-situ leaching of low-permeability sandstone by CO_2+O_2 .

Key words: CO_2+O_2 leaching; low-frequency mechanical vibration; physical and chemical damage; porosity; permeability

0 引言

CO_2+O_2 原地浸出过程中, 溶浸液在砂岩内渗流,

基金项目: 国家自然科学基金项目(11705086); 湖南省自然科学基金项目(2018JJ3424); 湖南省教育厅科学研究项目基金项目(16C1387); 金属矿山安全与健康国家重点实验室开放课题(2016JSKSSYS09)

收稿日期: 2020-09-08

受到砂岩孔隙率的影响。同时溶浸液和砂岩接触发生化学反应, 将 U^{4+} 转化成 U^{6+} 稳定地存在溶浸液内, 反应侵蚀使砂岩内部不断产生孔隙、裂隙, 影响着物理渗流过程。低渗透砂岩孔隙率低, 溶浸液和砂岩接触的面积小, 化学反应铀浸出量较低, 开采就比较困难。 CO_2+O_2 浸出开采低渗透砂岩的关键在于提高低渗透砂岩的孔隙率, 增强砂岩的渗透性^[1]。如何有效地提高低渗透砂岩的孔隙率, 使不适合 CO_2+O_2 地浸开采的低渗透砂岩矿层达到适合地浸开采所需的渗透率, 对于提高浸出效果具有重要的实际经济意义。

为提高浸出效果, 世界各国学者采用了爆破爆炸^[2]、表面活性剂^[3-4]、振动波的方式。其中, 爆破爆炸是利用炸药的爆破冲击波和应力波压碎岩体并形成裂隙^[5-7], 从而增加低渗透砂岩层的渗透性。表面活性剂是通过降低溶浸液表面张力^[3], 增加砂岩润湿性^[4], 使溶浸液极易进入微小孔隙、裂隙, 从而提高溶浸液在低渗透砂岩内的渗透率。振动波有超声波振动和低频机械振动两种形式, 超声波振动主要原理为: 超声波引起空化气泡振动, 使固体成分快速地溶解于溶浸剂, 溶浸液和固体颗粒充分接触反应, 从而加快了浸出。目前研究得出超声波能增大锗^[8]、铜^[9]、镍^[10]、金^[11]、银^[12]、稀土^[13]、锌^[14]、铀^[15-16]的浸出率, 提高浸出速度。但是超声波浸出研究针对散体颗粒, 未见针对块体岩石的报道。低频机械振动对铀浸出方面的研究目前仅有 Makaryuk^[17]进行了报道, 在野外现场应用低频机械振动改善了砂岩层的颗粒堵塞, 但是颗粒堵塞可能是人为钻井引起, 无法直接说明振动改变了砂岩自身的孔隙率和渗透率, 也未针对 CO_2+O_2 浸出条件下进行研究。因此, 有必要将低频机械振动引入低渗透砂岩 CO_2+O_2 浸出, 针对浸出过程中低频机械振动对砂岩的孔隙率、渗透率影响展开研究。

本文从物理和化学角度出发, 建立浸出过程中低频振动含铀砂岩孔隙率方程及渗透率表达式。并利用试验对渗透率表达式进行检验, 验证方程和表达式所反映的孔隙率及渗透率变化规律的正确性, 从而为 CO_2+O_2 原地浸出低渗透砂岩提供理论依据。

1 振动砂岩孔隙率方程

1.1 振动砂岩孔隙率分析

依据孔隙率定义^[18-19]:

$$\varphi = \frac{V_p}{V_B} , \quad (1)$$

式中, V_p 为砂岩孔隙体积 (m^3), V_B 为砂岩总体积 (m^3)。

CO_2+O_2 振动浸出过程中, 砂岩受到物理和化学

侵蚀作用。不断的振动使砂岩受到物理机械损伤, 而产生振动孔隙体积。同时振动使溶浸液加速流动, 从而加速溶浸液和砂岩内部微孔裂隙的接触, 砂岩微孔裂隙不断受到溶浸液涌入, 并发生化学反应, 产生化学侵蚀孔隙体积。因此砂岩孔隙体积是由振动孔隙体积、化学侵蚀孔隙体积、初始孔隙体积三部分构成。由于振动使砂岩骨架变得疏松膨胀, 溶浸液侵蚀使砂岩骨架体积变小, 因此孔隙率可表示为^[19]

$$\begin{aligned} \varphi &= 1 - \frac{1 - \varphi_0}{1 + \varepsilon_v} \left[1 + \frac{\Delta V_{\text{so}} - V_{\text{ch}}}{V_{\text{so}}} \right] \\ &= 1 - \frac{1 - \varphi_0}{1 + \varepsilon_v} \left[1 + \frac{\Delta V_{\text{so}}}{V_{\text{so}}} - \frac{V_{\text{ch}}}{V_B(1 - \varphi_0)} \right] . \end{aligned} \quad (2)$$

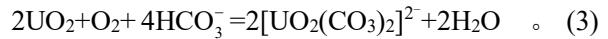
式中 ε_v 为砂岩体积应变; φ_0 为振动作用下砂岩初始孔隙率; ΔV_{so} 为外力振动引起的骨架体积变化量 (m^3); V_{ch} 为化学侵蚀孔隙体积 (m^3); V_{so} 为砂岩初始骨架体积 (m^3)。

由式 (2) 可知, 找出化学侵蚀孔隙体积和振动产生的膨胀应变, 就可以构建振动孔隙率方程。

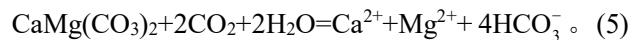
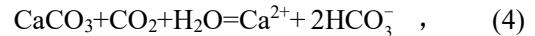
1.2 化学侵蚀孔隙分析

(1) 理想状态下次生孔隙体积

CO_2+O_2 浸出铀的过程中, 主要发生的化学反应为^[20-21]



反应过程中溶浸液呈弱酸性, 依据文献[22], 溶液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 增多引起的孔隙率变化主要是由于 CaCO_3 、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 溶解而产生, 化学反应为



由式 (3) ~ (5) 可知: 1 mol 的 UO_2 与碳酸氢根反应后生成 1 mol $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, 1 mol 的 CaCO_3 与二氧化碳、水反应后生成 1 mol Ca^{2+} , 1 mol 的 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 化学反应生成 1 mol Ca^{2+} 和 1 mol Mg^{2+} 。

单位物质的量的矿物在理想状态下反应后的次生孔隙体积可由下式计算^[23]:

$$V'_{\text{ch}} = V_0 - \sum_{i=1}^j V_i = \frac{N_0 M_{r0}}{\rho_0} - \sum_{i=1}^j \frac{N_i M_{ri}}{\rho_i} . \quad (6)$$

式中 V'_{ch} 为理想状态下反应中某矿物发生反应形成的次生孔隙体积 (m^3); V_0 为反应矿物的初始体积, m^3 ; V_i 为生成矿物的体积 (m^3); N_0 为反应物的单位物质的量 (g/mol); M_{r0} 为反应物的分子量; ρ_0 为反应物的密度 (kg/m^3); N_i 为单位反应物物质的量对应生成物的物质的量 (g/mol); M_{ri} 为第 i 个生成沉淀物的分子量; ρ_i 为第 i 个生成沉淀物的密度 (kg/m^3); j 为反应中生成沉淀物的总数。

$\text{CO}_2 + \text{O}_2$ 浸出条件下, CO_3^{2-} 含量非常低, 溶液中的碳酸盐全部以 HCO_3^- 形式存在^[20], 因此可认为式(3)~(5) 反应生成物中均没有直接生成沉淀物质, 生成的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 均以离子态被溶解到溶液内。则式(6) 可简化为

$$V'_{\text{ch}} = \frac{N_0 M_{r0}}{\rho_0} \quad (7)$$

将 CaCO_3 、 UO_2 、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 的分子量、密度、反应单位物质的量统计于表 1~3 内, 由式(7) 计算可得出各个反应的次生孔隙体积。

表 1 CaCO_3 反应产生的次生孔隙体积

类别	单位 /mol	分子 量	密度 $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	体积 $/\text{cm}^3$	次生孔隙 体积/ cm^3
CaCO_3	1	100	2.71	36.9	36.9

表 2 含铀矿物反应产生的次生孔隙体积

Table 2 Secondary pore volume produced by uranium-bearing mineral reaction

类别	单位 /mol	分子 量	密度 $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	体积 $/\text{cm}^3$	次生孔隙 体积/ cm^3
UO_2	1	270	10.96	24.64	24.64

表 3 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 反应产生的次生孔隙体积Table 3 Secondary pore volume produced by $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ reaction

类别	单位 /mol	分子 量	密度 $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	体积 $/\text{cm}^3$	次生孔隙 体积/ cm^3
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	1	184	2.85	64.56	64.56

(2) 实际形成次生孔隙体积

实际反应后, 溶液中的离子不可能以整数物质的量状态形式存在, 实际参加反应的反应物物质的量数应根据反应后溶液中实测离子来计算。

由式(3), (5) 可看出: 1 mol UO_2 与 1 mol $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 分别对应生成 1 mol $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ 和 1 mol Mg^{2+} , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 和 CaCO_3 发生反应后均有 Ca^{2+} 产生。 UO_2 或 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 溶解生成的次生孔隙体积可由式(6) 变化为

$$V'_{\text{chl}} = \frac{V_r c_1 M_{rl}}{\rho_1} \quad (8)$$

式中 V'_{chl} 为 UO_2 或 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 溶解生成的次生孔隙体积 (m^3); V_r 为反应后溶液的体积 (m^3); c_1 为反应后实测 U^{6+} 或 Mg^{2+} 浓度 (mol/L); M_{rl} 为 UO_2 或 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 的分子量; ρ_1 为 UO_2 或 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 的密度 (kg/m^3)。

CaCO_3 溶解生成的次生孔隙体积可由式(6) 变化为

$$V'_{\text{ch2}} = \frac{V_r (c_2 - c_1) M_{r2}}{\rho_2} \quad (9)$$

式中 V'_{ch2} 为 CaCO_3 溶解生成的次生孔隙体积 (m^3); c_1 为反应后实测溶液中 Mg^{2+} 浓度 (mol/L); c_2 为反应后实测溶液中 Ca^{2+} 浓度 (mol/L); M_{r2} 为 CaCO_3 分子量; ρ_2 为 CaCO_3 密度 (kg/m^3)。

实际反应后生成的总次生孔隙体积可表示为

$$V'_{\text{ch}} = V'_{\text{chl}} + V'_{\text{ch2}} = \frac{V_r c_1 M_{rl}}{\rho_1} + \frac{V_r (c_2 - c_1) M_{r2}}{\rho_2} \quad (10)$$

由式(10) 得到了化学侵蚀孔隙体积, 只需再找出振动孔隙应变, 就能得到振动孔隙率方程。

1.3 振动孔隙应变分析

(1) 振动应力分析

振动过程中, 应力波在砂岩中以类正弦波传播并不断的衰减。当砂岩不受振动时, 砂岩所受到的应力为 0, 则半个周期内的均值应力可表示为

$$F = \int_0^{\frac{T_z}{2}} F_0 \sin(2\pi\omega t) dt = \frac{F_0}{\pi\omega} \quad (11)$$

式中 ω 为振动源的振动频率 (Hz); F_0 为振动传播到砂岩时的力幅值 (N); T_z 为振动周期 (s); t 为砂岩受振动作用的时间 (s)。

一个周期内均值应力和半个周期内的均值应力大小相等, 则 t 时刻岩体受到的应力 σ_f 可表示为

$$\sigma_f = \frac{1}{T_z} \int_0^{\frac{T_z}{2}} F_0 \sin(2\pi\omega t) dt \frac{t}{T_z} = \frac{F_0 \omega t}{\pi} \quad (12)$$

应力波传播过程中振动作用时间 t 内, 单位体积的砂岩所受到的振动应力可表示为^[24-25]

$$\sigma'_f = \frac{1}{V_s} \int_0^{s_0} \frac{F_0 \omega t}{\pi} e^{-\eta s} ds = \frac{\rho_s F_0 \omega t}{m_s \pi \eta} (1 - e^{-\eta s_0}) \quad (13)$$

式中 s_0 为振动在砂岩内传播的距离 (m); η 为应力波的衰减率; V_s 为应力波影响到的砂岩体积 (m^3); m_s 为应力波影响到的砂岩质量 (kg); ρ_s 为砂岩视密度 (kg/m^3)。

(2) 损伤分析

应力波在砂岩内传播过程中, 损伤度 D 可表示为^[26-27]

$$D = 1 - \frac{v_D^2}{v^2} \quad (14)$$

式中 v_D 为应力波在损伤试件中的传播速度 (m/s); v 为应力波在均质试件中的传播速度 (m/s)。

由于地震波、机械波、固体中的声波、超声波均为应力波, 则波速衰减速率可表示为^[28-29]

$$\eta = \frac{v - v_D}{v} \quad (15)$$

将式(14)代入式(15)可得

$$\eta = 1 - \sqrt{1 - D} \quad . \quad (16)$$

损伤度 D 又可表示为^[30]

$$D = D_0 + m\epsilon_v^n \quad . \quad (17)$$

其中,

$$n = \frac{E_{md}}{E - E_{md}} \quad , \quad (18)$$

$$m = \frac{(1 - D_0)}{(n + 1)\epsilon_{d,max}^n} \quad , \quad (19)$$

$$E_{md} = \frac{\sigma'_{f,max}}{\epsilon_{d,max}} \quad . \quad (20)$$

式中 E_{md} 为损伤砂岩的峰值弹性模量 (Pa); $\sigma'_{f,max}$ 为受损砂岩受到的最大应力值 (N); $\epsilon_{d,max}$ 为受损砂岩的最大应变值; D_0 为砂岩的初始损伤; E 为砂岩的初始弹性模量 (Pa)。

实际振动过程中, 砂岩所受的最大振动应力值为未发生衰减的应力值; 最大应变值为未衰减的振动应力作用下, 物理应变值与化学侵蚀产生的化学应变值之和。对单位体积砂岩而言, 应变的最大值可表示为

$$\begin{aligned} \epsilon_{d,max} &= \epsilon_{ch,max} + \epsilon_{f,max} = \frac{V_{ch}}{V_c} + \frac{\sigma'_{f,max}}{E_v} \\ &= \frac{V_{ch}}{V_c} + \frac{1}{E_v V_s} \int_0^{s_0} \frac{F_0 \omega t}{\pi} ds = \frac{V_{ch}}{V_c} + \frac{3(1-2\nu)\rho_s F_0 \omega t s_0}{Em_s \pi} . \end{aligned} \quad (21)$$

式中 $\epsilon_{ch,max}$ 为单位体积的化学应变最大值; $\epsilon_{f,max}$ 为单位体积的物理应变最大值; V_c 为参加反应的砂岩反应前总体积 (m^3); E_v 为砂岩体积模量 (Pa); ν 为砂岩泊松比。

此时, 振动作用下式(20)可变化为

$$\frac{E_{md}}{V_c \sigma'_{f,max}} = \frac{\sigma'_{f,max}}{\epsilon_{d,max}} = \frac{1}{\frac{V_{ch}}{V_c} + \frac{1}{E_v}} = \frac{E_v V_c \sigma'_{f,max}}{V_{ch} E_v + V_c \sigma'_{f,max}} . \quad (22)$$

损伤计算过程中, 正应变和负应变均使砂岩受到损伤, 两者不能相互抵消, 因此, 在式(17)中, t 时刻砂岩体积应变 ϵ_v 为 t 时刻砂岩化学应变值与物理应变值之和, 即

$$\epsilon_v = \epsilon_{ch} + \epsilon_f = \frac{V_{ch}t}{V_c t_{ch}} + \frac{\sigma_f}{E_v} = \frac{V_{ch}t}{V_c t_{ch}} + \frac{F_0 \omega t}{E_v \pi} . \quad (23)$$

式中 ϵ_{ch} 为化学应变值; ϵ_f 为物理应变值; t_{ch} 为化学反应的总时间 (s)。

将式(23)代入式(17), 可得损伤表达式:

$$D = D_0 + m\epsilon_v^n = D_0 + m \cdot \left(\frac{V_{ch}t}{V_c t_{ch}} + \frac{F_0 \omega t}{E_v \pi} \right)^n . \quad (24)$$

式(24)将化学侵蚀产生的应变、机械振动应变同时考虑, 是物理和化学共同作用下的损伤表达式。

(3) 振动应变分析

将式(24)代入式(16)可得衰减率的表达式:

$$\eta = 1 - \sqrt{1 - D} = 1 - \sqrt{1 - D_0 - m \cdot \left(\frac{V_{ch}t}{V_c t_{ch}} + \frac{F_0 \omega t}{E_v \pi} \right)^n} . \quad (25)$$

衰减振动力产生的应变可表示为

$$\begin{aligned} \frac{\Delta V_{S\sigma}}{V_{S_0}} &= \frac{\sigma'_f}{E_v} = \frac{\frac{\rho_s F_0 \omega t}{m_s \pi \eta} (1 - e^{-\eta s_0})}{E_v} \\ &= \frac{3\rho_s (1-2\nu) F_0 \omega t \left\{ 1 - e^{-\left[1 - \sqrt{1 - D_0 - m \cdot \left(\frac{V_{ch}t}{V_c t_{ch}} + \frac{F_0 \omega t}{E_v \pi} \right)^n} \right] s_0} \right\}}{\pi m_s E \left[1 - \sqrt{1 - D_0 - m \cdot \left(\frac{V_{ch}t}{V_c t_{ch}} + \frac{F_0 \omega t}{E_v \pi} \right)^n} \right]} . \end{aligned} \quad (26)$$

1.4 振动侵蚀孔隙率方程及渗透率表达式

将式(10), (26)代入式(2)可得出振动浸出过程中砂岩孔隙率方程:

$$\begin{aligned} \varphi &= 1 - \frac{1 - \varphi_0}{1 + \epsilon_v} \left[1 + \frac{\Delta V_{S\sigma}}{V_{S_0}} - \frac{V_{ch}}{V_B (1 - \varphi_0)} \right] \\ &= 1 - \frac{1 - \varphi_0}{1 + \epsilon_v} \cdot \\ &\quad \left\{ 1 + \frac{3\rho_s (1-2\nu) F_0 \omega t \left\{ 1 - e^{-\left[1 - \sqrt{1 - D_0 - m \cdot \left(\frac{V_{ch}t}{V_c t_{ch}} + \frac{F_0 \omega t}{E_v \pi} \right)^n} \right] s_0} \right\}}{\pi m_s E \left[1 - \sqrt{1 - D_0 - m \cdot \left(\frac{V_{ch}t}{V_c t_{ch}} + \frac{F_0 \omega t}{E_v \pi} \right)^n} \right]} - \right. \\ &\quad \left. \left[\frac{V_r c_1 M_{r1}}{\rho_1 V_B (1 - \varphi_0)} + \frac{V_r (c_2 - c_1) M_{r2}}{\rho_2 V_B (1 - \varphi_0)} \right] \right\} . \end{aligned} \quad (27)$$

该方程以孔隙率定义为基础, 考虑浸出过程的孔隙体积由振动引起的孔隙体积、化学侵蚀产生的孔隙体积、初始孔隙体积三部分构成。从化学反应方程式出发, 分析实际反应的过程, 得出化学侵蚀产生的孔隙体积。将机械振动引入, 建立机械振动和化学侵蚀共同作用下, 受损伤砂岩的应变表达式, 从而建立浸出过程中振动砂岩孔隙率方程。该方程将物理振动损伤和化学损伤相结合, 更能体现出浸出过程中低频机械振动和化学侵蚀对砂岩孔隙率的影响。为更加清晰地表达孔隙率方程所含各个表达式之间关系, 将方程表示为

$$\varphi = 1 - \frac{1 - \varphi_0}{1 + \epsilon_v} \left[1 + \frac{\Delta V_{S\sigma}}{V_{S_0}} - \frac{V_{ch}}{V_B (1 - \varphi_0)} \right] , \quad (28a)$$

$$\frac{\Delta V_{S\sigma}}{V_{S_0}} = \frac{\rho_s F_0 \omega t (1 - e^{-\eta s_0})}{m_s \pi \eta E_v} , \quad (28b)$$

$$V_{\text{ch}} = \frac{V_r c_1 M_{\text{rl}}}{\rho_1} + \frac{V_r (c_2 - c_1) M_{\text{r2}}}{\rho_2}, \quad (28\text{c})$$

$$\eta = 1 - \sqrt{1 - D_0 - m \cdot \left(\frac{V_{\text{ch}} t}{V_{\text{C}} t_{\text{ch}}} + \frac{F_0 \omega t}{E_v \pi} \right)^n}, \quad (28\text{d})$$

$$n = \frac{E_{\text{md}}}{E - E_{\text{md}}}, \quad (28\text{e})$$

$$m = \frac{(1 - D_0)}{(n+1) \varepsilon_{\text{d,max}}^n}, \quad (28\text{f})$$

$$E_{\text{md}} = \frac{E_v V_{\text{C}} \sigma'_{\text{f,max}}}{V_{\text{ch}} E_v + V_{\text{C}} \sigma'_{\text{f,max}}}, \quad (28\text{g})$$

$$\varepsilon_v = \frac{V_{\text{ch}} t}{V_{\text{C}} t_{\text{ch}}} + \frac{F_0 \omega t}{E_v \pi}. \quad (28\text{h})$$

为进一步获得振动条件下渗透率变化规律, 必须找出渗透率和孔隙率之间的关系, 其关系可表示为^[31-32]

$$k = k_0 \left(\frac{\varphi}{\varphi_0} \right)^3, \quad (29)$$

式中, k 为振动作用下砂岩渗透率 (D), k_0 为砂岩初始渗透率 (D)。

将式 (27) 代入式 (29) 即可获得振动浸出过程中砂岩渗透率表达式。

2 振动浸出低渗透砂岩试验

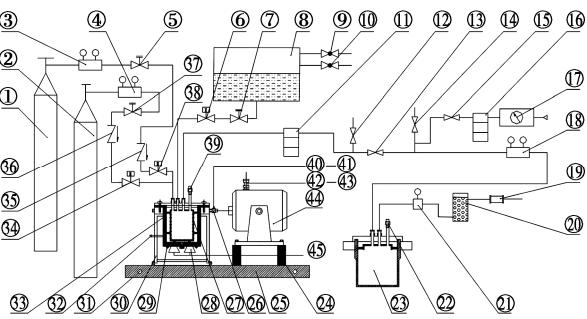
目前尚未将低频振动应用于 CO_2+O_2 原地浸出低渗透砂岩, 实际浸出过程中仅能测得未受到振动的砂岩孔隙率和渗透率。为检验建立的孔隙率方程及渗透率表达式是否能够正确反映低渗透砂岩孔隙率和渗透率变化规律, 必须采用试验的方法进行检验。

由于试验采用的试样孔隙率较小, 现有仪器测量误差大, 并且需要找出试样渗透率和孔隙率两者的变化规律。因此, 试验采用渗透率变化来反应砂岩孔隙率的变化规律, 通过测量振动前后试样的渗透率变化反映孔隙率变化。

实际浸出过程中, 由于顶板已经把纵向压力分解, 处于含水层内的疏松砂岩仅仅受到水压作用, 并且试样取样过程中会受到不同程度的振动影响。因此, 试验采用压制的试样模拟砂岩原始的赋存状态, 在无围压条件下进行振动试验。

2.1 试验装置

试验装置主要有伺服压力机、振动浸出试验系统、渗透仪。伺服压力机是为了压制试样, 振动浸出试验系统是主要的反应场所, 渗透仪可检测振动前后试样孔隙率变化规律。振动浸出试验系统如图 1 所示。



①—氧气；②—二氧化碳；③—氧气减压阀；④—二氧化碳减压阀；⑤—氧气微调阀；⑥—进水电磁阀；⑦—进水微调阀；⑧—水箱；⑨—水箱进气球阀；⑩—水箱进球阀；⑪—过滤器；⑫—安全阀；⑬—反应釜密封球阀；⑭—安全阀；⑮—抽真空球阀；⑯—油水分离器；⑰—真空泵；⑱—一级减压阀；⑲—流量计；⑳—干燥剂；㉑—二级减压阀；㉒—储气罐压力传感器；㉓—储气罐；㉔—低频激振器支架；㉕—激振器底座；㉖—力传感器；㉗—反应釜内胆；㉘—超声波振子；㉙—超声波法兰；㉚—反应釜支架；㉛—底座移动手柄；㉜—排水孔；㉝—反应釜；㉞—二氧化碳电磁阀；㉟—氧气单向阀；㉟—二氧化碳单向阀；㉞—二氧化碳微调阀；㉟—氧气电磁阀；㉞—气压传感器；㉞—电荷放大器；㉟—数据采集器；㉞—功率放大器；㉞—扫频信号发生器；㉞—激振器；㉞—超声波控制器。

图 1 振动浸出试验系统结构图

Fig. 1 Structure of vibration leaching experimental system

2.2 试验方案

为正确反映浸出过程中振动对低渗透砂岩渗透率的影响, 相同振动时间时, 选用同一钻孔取得的原矿砂岩破碎, 加入方解石、蒸馏水均匀混合, 压制成砂岩试样。这样可确保相同振动时间选用的试验试样相同。不同振动时间时, 选用不同钻孔的原矿砂岩压制, 试验试样存在一定差异性, 因此, 试验可区分不同振动频率对试样渗透率的影响, 同时也可以尽可能地还原地下实际浸出状况。将同一频率作用下试样浸出过程, 看作地下不同深度的砂岩分层浸出过程, 将后一个时间的渗透率累计相加前面所有时间的渗透率, 可以更好地反映浸出实际中的同一频率作用下, 渗透率随振动时间的变化规律。钻取的原铀矿样如图 2 所示, 图中保鲜膜包裹的单个矿样为同一钻孔取得, 不同钻孔取得的原矿样长短不一。振动试验方案如表 4 所示。



图 2 钻取的原铀矿样

Fig. 2 Drilled raw uranium ore samples

表4 振动试验方案

Table 4 Experimental scheme

压样编号			采用原矿	振动时间/h
10 Hz	20 Hz	30 Hz		
A1	A2	A3	W-7	8
B1	B2	B3	W-10	10
C1	C2	C3	W-4	12
D1	D2	D3	U-2	14
E1	E2	E3	U-16	16
F1	F2	F3	U-5	18
G1	G2	G3	U-32	20
H1	H2	H3	W-9	22

2.3 试验过程

试验过程主要有制备试样、振动浸出、振动前后渗透率测量4个过程。其中制备试样是试验的准备阶段，振动浸出是试验的主要阶段，渗透率测量是数据采集阶段。具体的试验过程如下：

(1) 制备试样

将从某矿610 m深度左右钻取的低品位铀矿石破碎，筛取30~100目的矿石颗粒312 g，与800目的方解石104 g、蒸馏水30 g充分拌匀混合，装入压制模具。开启伺服压力机，以2.4 kN/s的加速度加载至204 kN后，保压20 min制得直径50 mm，高100 mm的圆柱体砂岩试件。压制成型的试样如图3所示。



图3 压制的砂岩试样

Fig. 3 Pressed sandstone sample

(2) 振动前后渗透率测定

为得到振动后试样渗透率变化规律，必须测定试样振动前后的渗透率。振动后减去振动前渗透率，可得到试样渗透率增量值，同时渗透率增量值可反映孔隙率的变化规律。

振动前与振动后的渗透率测试方法相同，其测试过程为：将试样侧面向包裹保鲜膜后装入渗透仪岩心夹持器，并抽真空。恒压作用下将试样饱和水，恒流驱动试样中的饱和水，直至夹持器前端压力表恒定，记录试样前后两端的压力值、泵流速，运用达西定律计算渗透率。

(3) 振动浸出试验

将试样放置于通体开孔的内胆中，沿内胆侧面排间距14.13 mm，孔间隔6 mm，孔径4 mm的开孔进行烫孔。然后将内胆放置于反应釜内，抽真空5 min，

向反应釜内注入1700 ml蒸馏水，并加热至30℃后充入1 MPa的氧气。调节减压阀向反应釜内继续充入二氧化碳，直至釜内气压达到2 MPa。打开扫频信号发生器、功率放大器，使激振器在相同力幅、不同频率下推动反应釜振动。达到试验时间后，关闭功率放大器及加热阀、打开通大气阀，将测试系统内的气体排空。打开反应釜取出试样，采集反应釜内的液体。

3 试验结果分析

3.1 渗透率分析

10, 20, 30 Hz三个不同频率作用下，测得试样初始渗透率的变化范围是0.05~1.98 md，属于低渗透砂岩。振动后减去振动前试样的渗透率差如图4所示。

图4中数据显示：在试验时间内，10 Hz渗透率增量变化范围为0.098~0.982 md，20 Hz渗透率增量变化范围为0.138~1.194 md，30 Hz渗透率增量变化范围为0.267~3.265 md。相对初始渗透率0.05~1.98 md，30 Hz渗透率是0 Hz的2.65~6.34倍，20 Hz渗透率是0 Hz的1.6~3.76倍，10 Hz渗透率是0 Hz的1.49~2.96倍；并且当振动时间相同时，振动频率越大，渗透率增量就越大；当振动频率相同时，渗透率增量随着振动时间呈波浪状变化趋势，但其数值均大于0。

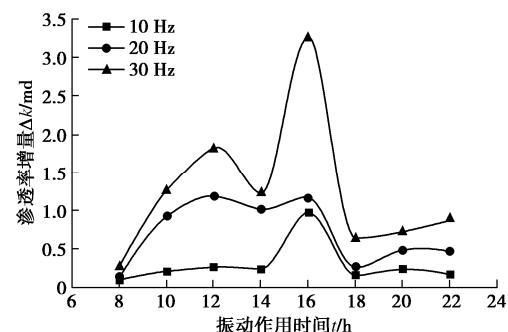


图4 低频振动作用下测定的砂岩渗透率增量变化图

Fig. 4 Variation of measured sandstone permeability increment under low-frequency vibration

3.2 砂岩侵蚀程度分析

溶浸液在砂岩内渗流，不断侵蚀砂岩，使砂岩孔隙发生变化；同时振动作用使砂岩内部不断产生新的孔隙，侵蚀程度进一步增大。

为分析砂岩侵蚀程度，选取振动22 h后，砂岩试样的外观进行对比，如图5所示。图5(a)~5(c)为不同频率振动后的试样顶底面外观。对比图中试样外观变化，可看出振动频率越大，试样被侵蚀程度越大，从而孔隙率、渗透率越大。

表 5 试验参数

Table 5 Experimental parameters

砂岩初始弹性模量 E/Pa	砂岩泊松比 ν	砂岩反应前总体积 V_c/m^3	化学反应的总时间 t_{ch}	驱动力的幅值 F_0/N	砂岩初始孔隙率 φ_0	应力波影响到的砂岩质量 m/kg	砂岩的视密度 $\rho_s/(kg \cdot m^{-3})$	振动在砂岩内传播距离 S_0/m	砂岩初始损伤 D_0	振动频率 ω/Hz	试验温度 $T/^\circ\text{C}$	初始渗透率 k_0/md
4.35×10^{10}	0.25	1.9635×10^{-4}	数值与振动时间相同	试验实测值为 1	0.01324*	0.429	2.1849×10^3	由于砂岩试样直径仅为 0.05 m, 计算过程中取其值为 0.05 m	压制试样认为其损伤值为 0	10, 20, 30	30	0.2994*

注: *为取平均值。



顶面



底面

(a) 10 Hz振动22 h



顶面



底面

(b) 20 Hz振动22 h



顶面



底面

(c) 30 Hz振动22 h

图 5 试样顶面、底面外观

Fig. 5 Appearance of top surfaces and bottom surfaces of samples

4 方程检验

4.1 方程计算

试样初始孔隙率采用饱和及水中称重浮力法测定。由于试样体积较小, 且孔隙率的测定需要较高的精度, 为了减小误差, 在计算过程中初始孔隙率采用实测试样孔隙率的平均值。试验参数见表 5。化学反应后溶液中 Ca^{2+} 、 U^{6+} 、 Mg^{2+} 的浓度值见表 6~8。

表 6 Ca^{2+} 浓度Table 6 Ca^{2+} concentration (mg/L)

振动时间/h	振动频率/Hz		
	10	20	30
8	116.23	117.28	132.26
10	108.22	144.61	212.42
12	84.17	131.83	272.54
14	108.22	114.92	124.25
16	328.66	384.95	533.06
18	198.40	213.58	224.45
20	320.88	325.37	345.39
22	247.53	266.58	298.56

表 7 U^{6+} 浓度Table 7 U^{6+} concentration (mg/L)

振动时间/h	振动频率/Hz		
	10	20	30
8	0.049	0.239	0.645
10	0.809	0.930	0.991
12	0.141	0.240	0.400
14	0.387	0.512	0.692
16	1.350	1.609	2.360
18	0.129	0.171	0.214
20	0.129	0.184	0.214
22	0.310	0.471	0.538

表 8 Mg^{2+} 浓度Table 8 Mg^{2+} concentration (mg/L)

振动时间/h	振动频率/Hz		
	10	20	30
8	2.43	3.52	4.86
10	4.86	5.56	7.29
12	2.43	2.69	3.65
14	4.86	5.29	6.08
16	6.85	7.10	7.29
18	5.36	5.68	6.08
20	3.28	3.56	3.63
22	2.98	3.09	3.56

将表 5~8 中的数据代入式 (27), (29), 计算得出的砂岩孔隙率及渗透率增量的变化规律如图 6, 7 所示。图 6 中曲线显示: 10 Hz 孔隙率变化范围为 0.0158~0.0204, 20 Hz 孔隙率变化范围为 0.0168~0.0226, 30 Hz 孔隙率变化范围为 0.0178~0.0265。

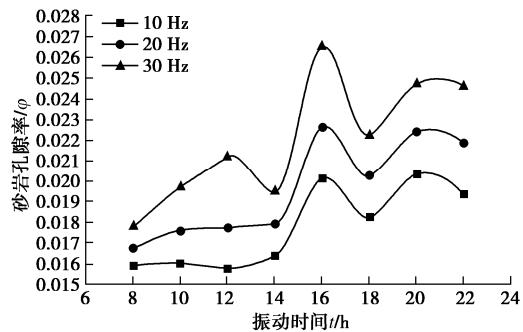
图 6 方程计算砂岩孔隙率 φ 变化曲线Fig. 6 Variation curves of sandstone porosity φ calculated by equation

图7中曲线显示振动后试样渗透率增量均大于零,10 Hz渗透率增量变化范围为0.2108~0.7564,20 Hz渗透率增量变化范围为0.3075~1.1956,30 Hz渗透率增量变化范围为0.4302~2.113。

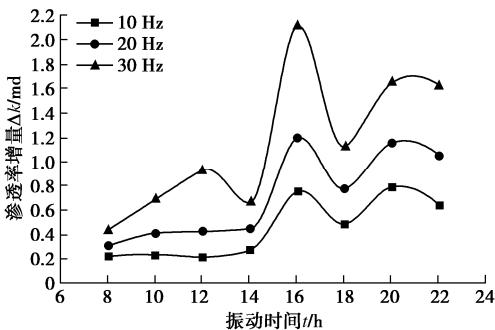


图7 方程计算砂岩渗透率增量 Δk 变化曲线

Fig. 7 Variation curves of sandstone permeability increment Δk calculated by equation

4.2 计算结果和试验对比

对比计算渗透率增量值和实测渗透率增量值可得出:计算值和实测值范围基本一致。对比图4、6、7可知:试验渗透率增量、计算渗透率增量、计算孔隙率变化规律一致,均为振动时间相同时,振动频率增加,值增加;振动频率相同时,振动时间增加,值呈现波浪状变化。其原因主要如下:

由于试样制作过程中,对于相同振动时间,采用了同一钻孔取得的原矿砂岩颗粒,与方解石、蒸馏水均匀混合,制作出相同试样。不同振动时间选用不同钻孔的原矿砂岩压制,因此,不同振动时间采用的试样存在差异性,试样内物质成分有所差别,导致同一试验条件下,振动时间增加,渗透率、孔隙率增大程度不同,从而呈现波浪状变化。

为更好地反映实际的浸出过程,将同一频率作用下试样浸出看作地下不同深度的砂岩分层浸出过程,将试验实测的渗透率增量进行累计相加,如图8所示。并将计算的渗透率增量相加,如图9所示。

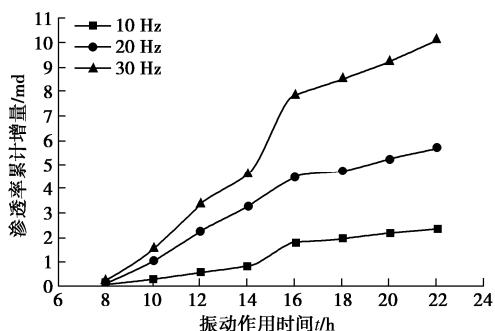


图8 实测砂岩渗透率累计增量变化图

Fig. 8 Variation of measured sandstone permeability cumulative increment

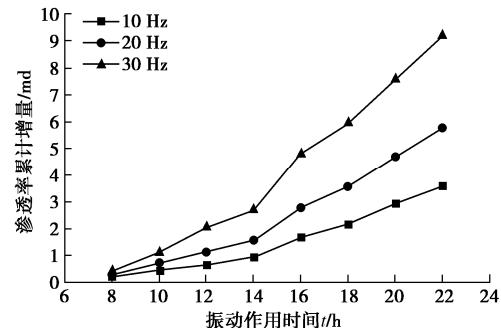


图9 计算砂岩渗透率累计增量变化图

Fig. 9 Variation of calculated sandstone permeability cumulative increment

对比图8、9可知:实测值和计算值变化范围基本一致,实测值10 Hz变化范围为0.098~2.3751,20 Hz变化范围为0.138~5.6915,30 Hz变化范围为0.267~10.1104;计算值10 Hz变化范围为0.2212~3.6129,20 Hz变化范围为0.3075~5.7689,30 Hz变化范围为0.4302~9.2162。实测值和计算值变化规律完全相同,均呈现线性变化,振动时间相同,振动频率增加,渗透率变大;振动频率相同时,振动时间增加,渗透率线性增加。因此,由以上分析可得出所建立的方程能正确反映铀浸出过程中低频振动对低渗透砂岩试样孔隙率、渗透率的变化规律,并且能正确反映出渗透率的变化范围。

5 结论

为增加低渗透含铀砂岩渗透率,创新性的将低频机械振动引入CO₂+O₂浸出,得到以下3点结论。

(1)与前人得到的孔隙率方程相比,建立的孔隙率方程将物理振动损伤和化学损伤相结合,更能体现出CO₂+O₂浸出铀的过程中,低频机械振动和化学侵蚀对砂岩孔隙率的影响。

(2)利用自制的振动浸出试验系统进行试验,发现低频振动明显提高了砂岩渗透率,渗透率增量最大值达3.265 md。

(3)孔隙率方程及渗透率表达式能正确地反映浸出过程中,低频机械振动影响低渗透砂岩孔隙率、渗透率的变化规律及渗透率的变化范围。

参考文献:

- [1] 苏学斌,杜志明.我国地浸采铀工艺技术发展现状与展望[J].中国矿业,2012,21(9): 79~83. (SU Xue-bin, DU Zhi-ming. Development and prospect of China Uranium in-situ leaching technology[J]. China Mining Magazine, 2012, 21(9): 79~83. (in Chinese))
- [2] 王伟,李小春,袁维,等.低渗透砂岩型铀矿床爆破增

- 渗模型试验及增渗机制研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2016, **35**(8): 1609 – 1617. (WANG Wei, LI Xiao-chun, YUAN Wei, et al. Model test and mechanism study of the blasting-enhanced permeability of sandstone-type uranium deposits of low-permeability[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2016, **35**(8): 1609 – 1617. (in Chinese))
- [3] CAI G L, TAN K X, WANG W G Effect of different surfactant on leaching of uranium in sandstone type ores with low permeability[J]. Advanced Materials Research, 2013, **2203**(634): 3335 – 3338.
- [4] HOU B F, WANG Y F, HUANG Y. Mechanistic study of wettability alteration of oil-wet sandstone surface using different surfactants[J]. Applied Surface Science, 2015, **330**: 56 – 64.
- [5] LIU J, LIU Z G, XUE J H, et al. Application of deep borehole blasting on fully mechanized hard top-coal pre-splitting and gas extraction in the special thick seam[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2015, **25**(5): 755 – 760.
- [6] SHADAB F M, WANG Y. Probabilistic analysis of crushed zone for rock blasting[J]. Computers and Geotechnics, 2016, **80**: 290 – 300.
- [7] ZHU W C, GAI D, WEI C H, et al. High-pressure air blasting experiments on concrete and implications for enhanced coal gas drainage[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, **36**: 1253 – 1263.
- [8] ZHANG L B, GUO W Q, PENG J H, et al. Comparison of ultrasonic-assisted and regular leaching of germanium from by-product of zinc metallurgy[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2016, **31**: 143 – 149.
- [9] ZHANG J, WU A X, WANG Y M, et al. Experimental research in leaching of copper-bearing tailings enhanced by ultrasonic treatment[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2008, **18**(1): 98 – 102.
- [10] XUE J Q, LU X, DU Y W, et al. Ultrasonic-assisted oxidation leaching of nickel sulfide concentrate[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2010, **18**(6): 948 – 953.
- [11] GUO P, WANG S X, ZHANG L B. Selective removal of antimony from refractory gold ores by ultrasound[J]. Hydrometallurgy, 2019, **190**: 105161.
- [12] LI H Y, LI S W, SRINIVASAKANNAN C, et al. Efficient cleaning extraction of silver from spent symbiosis lead-zinc mine assisted by ultrasound in sodium thiosulfate system[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, **49**: 118 – 127.
- [13] YIN S H, PEI J N, JIANG F, et al. Ultrasound-assisted leaching of rare earths from the weathered crust elution-deposited ore using magnesium sulfate without ammonia-nitrogen pollution[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, **41**: 156 – 162.
- [14] LI S W, CHEN W H, YIN S H, et al. Impacts of ultrasound on leaching recovery of zinc from low grade zinc oxide ore[J]. Green Processing and Synthesis, 2015, **4**(4): 323 – 328.
- [15] AVVARU B, ROY S B, CHOWDHURY S, et al. Enhancement of the leaching rate of uranium in the presence of ultrasound[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, **45**(22): 7639 – 7648.
- [16] LADOLA Y S, CHOWDHURY S, ROY S B, et al. Application of cavitation in uranium leaching[J]. Desalination and Water Treatment, 2014, **52**(1/2/3): 407 – 414.
- [17] MAKARYUK N V. Seismic vibration treatment of a pay zone for improvement of the filtration and production parameters of underground metal leaching[J]. Journal of Mining Science, 2009, **45**(6): 590 – 601.
- [18] KASSAB M A, WELLER A. Porosity estimation from compressional wave velocity: a study based on Egyptian sandstone formations[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2011, **78**, 310 – 315.
- [19] 陶云奇, 许江, 彭守建, 等. 含瓦斯煤孔隙率和有效应力影响因素试验研究[J]. 岩土力学, 2010, **31**(11): 3417 – 3422. (TAO Yun-qi, XU Jiang, PENG Shou-jian, et al. Experimental study of influencing factor of porosity and effective stress of gas-filled coal[J]. Rock and Soil Mechanics, 2010, **31**(11): 3417 – 3422. (in Chinese))
- [20] 魏宁, 李小春, 王颖, 等. 岩石流体反应-流动耦合试验装置的开发[J]. 岩石力学与工程学报, 2008, **27**(7): 1499 – 1504. (WEI Ning, LI Xiao-chun, WANG Ying, et al. Development of rock-fluid reaction-flow coupling testing apparatus[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2008, **27**(7): 1499 – 1504. (in Chinese))
- [21] 杜超超, 周义朋. CO₂+O₂地浸采铀矿层渗透性影响因素[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(7): 48 – 53. (DU Chao-chao, ZHOU Yi-peng. Influence factors on permeability of ore Layer in uranium CO₂+O₂ in-situ leaching[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(7): 48 – 53. (in Chinese))

- [22] 王艳磊, 唐建新, 江君, 等. 水岩化学作用下灰砂岩的力学特性与参数损伤效应[J]. 煤炭学报, 2017, 42(1): 227–235. (WANG Yan-lei, TANG Jian-xin, JIANG Jun, et al. Mechanical properties and parameter damage effect of malmstone under chemical corrosion of water-rock interaction[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(1): 227–235. (in Chinese))
- [23] 邓华锋, 李建林, 王孔伟, 等. 饱和-风干循环过程中砂岩次生孔隙率变化规律研究[J]. 岩土力学, 2012, 33(2): 483–488. (DENG Hua-feng, LI Jian-lin, WANG Kong-wei, et al. Research on secondary porosity changing law of sandstone under saturation-air dry cycles[J]. Rock and Soil Mechanics, 2012, 33(2): 483–488. (in Chinese))
- [24] 杨威, 李磊, 马立强. 振动放顶煤技术研究[C]// 煤炭开采新理论与新技术——中国煤炭学会开采专业委员会2007年学术年会论文集. 2007: 69–72. (YANG Wei, LI Lei, MA Li-qiang. Experimental research of top coal dropping vibration technology[C]// The New Theory and Technology of Coal Mining-Annual Meeting Symposium of Mining Professional Committee of China Coal Society in 2007. 2007: 69–72. (in Chinese))
- [25] 崔新壮, 李卫民, 段祝平, 等. 爆炸应力波在各向同性损伤岩石中的衰减规律研究[J]. 爆炸与冲击, 2001, 21(1): 76–80. (CUI Xin-zhuang, LI Wei-min, DUAN Zhu-ping, et al. Stress wave attenuation in isotropic damaged rocks[J]. Explosion and Shock Waves, 2001, 21(1): 76–80. (in Chinese))
- [26] MIAO Y C, LIU C W, HE Z L, et al. Analysis of dynamic damage-induced porosity changes of granites in leaching mining technique based on SHPB test[J]. Geofluids, 2020: 1–12.
- [27] HE H J, AHRENS T J. Mechanical properties of shock-damaged rocks[J]. International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences, 1994, 31(5): 525–533.
- [28] 李和万, 王来贵, 张豪, 等. 循环冷加载条件下受载煤样结构损伤规律[J]. 煤炭学报, 2017, 42(9): 2345–2352. (LI He-wan, WANG Lai-gui, ZHANG Hao, et al. Investigation on damage laws of loading coal samples under cyclic cooling treatment[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(9): 2345–2352. (in Chinese))
- [29] ZENG Y Q, LI H B, XIA X, et al. Blast-induced rock damage control in fangchenggang nuclear power station, China[J]. Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering, 2018, 10(5): 914–923.
- [30] 崔新壮, 金青, 李卫民, 等. 含初始损伤的水泥砂浆材料的动力本构关系研究[J]. 工程爆破, 2001, 7(2): 1–4, 49. (CUI Xin-zhuang, JIN Qing, LI Wei-min, et al. Research to dynamic constitutive relation of cement mortar with initial damage[J]. Engineering Blasting, 2001, 7(2): 1–4, 49. (in Chinese))
- [31] LI B, LIANG Y P, ZHANG L, et al. Experimental investigation on compaction characteristics and permeability evolution of broken coal[J]. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 2019, 118: 63–76.
- [32] CARLOS C F J, OELKERS E H, SCHOTT J. Experimental investigation of the effect of dissolution on sandstone permeability, porosity, and reactive surface area[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68(4): 805–817.