

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ СИЛИКАТНЫХ ТАМПОНАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ ТЕХНИЧЕСКОЙ МЕЛИОРАЦИИ ГРУНТОВ

CHANGE OF PROPERTIES OF SILICATE CEMENT MATERIALS USED FOR SOIL IMPROVEMENT

МАКСИМОВИЧ Н.Г.

Зам. директора по научной работе Естественно-научного института Пермского государственного национального исследовательского университета (ЕНИ ПГНИУ), к.г.-м.н., г. Пермь, nmax54@gmail.com, nmax@psu.ru

MAXIMOVICH N.G.

The deputy director of the Institute of Natural Sciences of Perm State National Research University, candidate of science (Geology and Mineralogy), Perm, nmax54@gmail.com, nmax@psu.ru

Ключевые слова:

техническая мелиорация грунтов; гидротехнические сооружения; силикатизация; противофильтрационные завесы; гипсоносные породы.

Key words:

soil improvement; hydrotechnical construction; silicification; grout curtains; gypsiferous rocks.

Аннотация

Эффективность использования методов технической мелиорации во многом зависит от долговечности закрепленных грунтов. В статье на примере Камской ГЭС рассмотрено изменение свойств силикатных тампонажных материалов при взаимодействии с минерализованными подземными водами. Показано, что при таком взаимодействии происходит усиление тампонажного эффекта. Статья написана по материалам доклада на научно-техническом семинаре «Современное состояние и перспективы применения методов технической мелиорации грунтов в строительстве и охране окружающей среды», состоявшемся 19 апреля 2012 г. в ОАО «ПНИИС» в г. Москве.

Abstract

Effective use of technical soil improvement methods depends on the durability of soil. In this paper, on the example of the Kama hydroelectric power station, was considered changes of the properties of silicate cement materials in contact with high-mineralized groundwater. It is shown that this interaction is increased effect of the soil stability. This article is written on the basis of the report made at the «Modern state and prospects of using methods of technical earth stabilization in construction and environmental protection» scientific-technical seminar carried out on the 19th of April in 2012 at the «PNIIS» OJSC in Moscow.

Введение

Одним из способов снижения скоростей фильтрации в основании гидротехнического сооружения является создание противофильтрационной завесы. При выборе тампонажных материалов крайне важно прогнозировать изменение их свойств во времени под влиянием подземных вод. В скальных трещиноватых породах завесы создаются с помощью инъекций цементных и глиноцементных растворов, которые позволяют снизить удельное водопоглощение до 0,10–0,05 л/мин. Более низкие значения получить не удастся ввиду того, что цементные суспензионные растворы не могут проникать в трещины с раскрытием менее 0,1 мм. Как показала практика эксплуатации Камской ГЭС (рис. 1), в основании которой залегают гипсоносные породы (рис. 2), при таком остаточном удельном водопоглощении имело место растворение гипса, что привело к уменьшению гашения напора на цементационной завесе на отдельных участках до 2–4% при проектной величине 33%. Вследствие этого коэффициент устойчивости плотины на сдвиг вышел за критическую отметку.

Для повышения плотности противофильтрационных завес используются химические гелеобразующие растворы, которые обладают проникающей способностью, близкой по значению к воде. Такой раствор, называемый щавелевоалюмосиликатным (ЩАС), был разработан коллективом проблемной лаборатории геологического факультета МГУ для доуплотнения цементационной завесы в основании Камской ГЭС. Раствор готовится из двух составляющих — силиката натрия и отвердителя, представляющего собой водный раствор сернокислого алюминия и щавелевой кислоты [3]. В результате использования этого раствора удельное водопоглощение на завесе не превышает 0,005 л/мин. Это, в свою очередь, приводит к увеличению гашения напора на завесе и повышению устойчивости плотины до безопасного уровня.

Использование для инъекций химически активных вяжущих и гелеобразующих веществ в целях придания грунтам свойств, необходимых для различных видов



Рис. 1. Камская гидроэлектростанция (фото Елены Пьянковой)

строительства, приводит к формированию так называемых техногенно-геохимических систем [4–7, 9]. Взаимодействие химически активных компонентов в таких системах обуславливает существенное изменение геохимических параметров природных сред, что, в свою очередь, видоизменяет физико-химические процессы и вызывает новые. Все это может определенным образом повлиять на свойства пород в пределах обработан-

ного массива после завершения инъекционных работ. В ряде случаев в массиве формируются геохимические барьеры [12, 18], которые могут усилить тампонажный эффект. В то же время возможно разрушение тампонажного материала. Наибольшая контрастность техногенной среды по сравнению с природной возникает при химическом уплотнении массивов, содержащих минерализованные подземные воды. С физико-химической

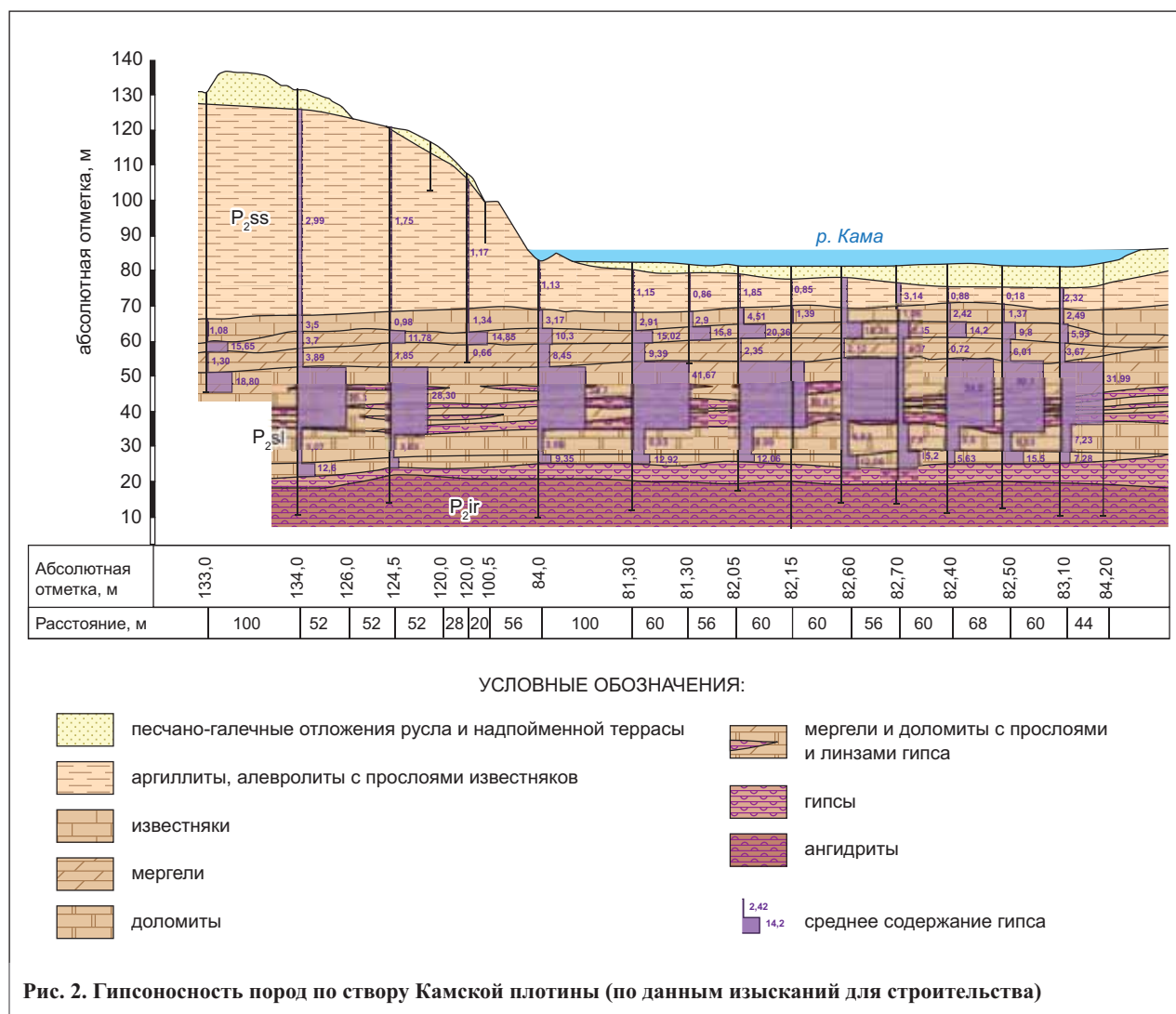


Рис. 2. Гипсоносность пород по створу Камской плотины (по данным изысканий для строительства)

Таблица 1

Изменение состава раствора, контактирующего с гелем									
Раствор или номер скважины	Срок, сут	Минерализация, г/л	Концентрация, мг-экв/л						
			Ca ²⁺		Mg ²⁺		ОН ⁻	SiO ₂	C ₂ O ₄ ²⁻
			исходная	конечная	исходная	конечная			
H ₂ O	97	-	-	-	-	-	270	1710	80,0
Na ₂ SO ₄	144	14,2	-	-	-	-	292	1558	84,4
NaCl	160	9,1	-	-	-	-	310	1820	81,5
MgSO ₄	144	1,5	-	-	25,4	нет	195	1460	74,3
MgCl ₂	144	25,0	-	-	525,0	125,0	нет	нет	20,3
CaSO ₄	97	1,2	17,8	нет	-	-	270	1460	33,4
CaCl ₂	144	18,5	333,0	93,0	-	-	нет	нет	следы
FeSO ₄	160	2,8	-	-	-	-	270	1650	81,5
Fe ₂ (SO ₄) ₃	160	5,6	-	-	-	-	160	360	70,4
Скв. 2256	97	2,5	11,7	нет	3,3	нет	260	1510	6,8
Скв. 248	97	5,5	21,2	нет	16,3	нет	230	1420	5,7
Скв. 118	97	33,7	58,4	нет	69,5	нет	следы	следы	1,0

точки зрения один из элементов подобной техногенно-геохимической обстановки целесообразно рассматривать как систему «тампонажный гель — раствор электролита», где различия в составе и концентрациях компонентов в жидкой фазе геля и в подземных водах обуславливают их встречную диффузию, при наличии которой в гелях создаются условия для роста кристаллов [11, 20]. Однако, несмотря на широкое распространение методов закрепления грунтов, это явление не изучалось, хотя рост кристаллов может существенно повлиять на свойства массива.

Исследование изменений свойств тампонажного материала

Процессы, происходящие при контакте гелей с растворами электролитов исходя из теоретических представлений и экспериментальных исследований в области синтеза цеолитов и крекирующих катализаторов, выращивания кристаллов в гелях, хроматографии и др. играют существенную роль в преобразовании свойств как гелей, так и растворов. В технической мелиорации грунтов к гелю закрепленного массива сформировалось отношение как к источнику техногенных компонентов, выносящихся в подземные воды, а его скелет считался мало изменяющимся компонентом. В ряде работ [9, 22, 24] показано, что при контакте геля с дистиллированной или слабоминерализованной водой в раствор может перейти значительная часть силиката интермицеллярной жидкости геля (60–75% от общего количества, вносимого в грунт), а также значительное количество щелочи. Результаты опытов априорно распространялись на массивы с минерализованными подземными водами, где, как предполагалось, за счет выноса из геля будут формироваться обширные зоны, содержащие щелочные кремнеземсодержащие растворы [23].

В некоторых работах есть указания на положительную роль электролитов, контактирующих с закрепленными образцами. В.П. Ананьев и др. [1] экспериментально установили, что с увеличением минерализации подземных вод уменьшается выщелачивание кремнезема из силикатизированных лессовых грунтов. С.Е. Чаликова и Е.В. Степанова [27] показали, что воздействие солей магния на силикатизированные песчаные образцы увеличивает их прочность. Однако в этих работах не рассматриваются процессы, происходящие при диффузии в гель компонентов контактирующего раствора, особенности диффузии компонентов жидкой фазы геля в минерализованные воды. При закреплении грунтов гелеобразующими растворами не учитывается тот факт, что гелеобразные среды являются благоприятными для роста кристаллов.

После окончания инъектирования в теле и на периферии противofильтрационной завесы Камской ГЭС ЩАС-гель контактирует с минерализованными подземными водами (рис. 3). Для изучения процессов в возникающей при этом системе «гель — подземные воды» в лабораторных условиях исследовались диффузия компонентов интермицеллярной жидкости ЩАС-геля в растворы солей и природные воды и изменения состава и структуры гелей при диффузии в них компонентов контактирующих растворов, а также оценивалась возможность роста кристаллов в этом геле.

Исследования проводились в два этапа. На первом этапе изучались изменения во времени состава контактирующего раствора в статических условиях, на втором — при движении раствора по поверхности геля. Изучались также состав и структура гелей после взаимодействия с растворами электролитов.

На первом этапе для исследований были приготовлены ЩАС-гели, которые заливались растворами раз-

личных электролитов. Гели готовились при соотношении силиката натрия и отвердителя 100:42. Приготовленный золь объемом 5 мл помещался в пробирки диаметром 1,4 мм. После образования геля в пробирки заливались различные растворы в количестве 10 мл. Применялись следующие растворы (их концентрации приведены в табл. 1):

- 1) вода из наблюдательных скважин 118, 2256 и 248 в основании Камской ГЭС, состав которой отражает различные типы подземных вод;
- 2) растворы сернокислых солей магния и кальция с концентрацией, характерной для подземных вод основания Камской ГЭС;
- 3) концентрированные растворы хлоридов кальция и магния, сернокислого и хлористого натрия;
- 4) сернокислые соли двух- и трехвалентного железа;
- 5) дистиллированная вода.

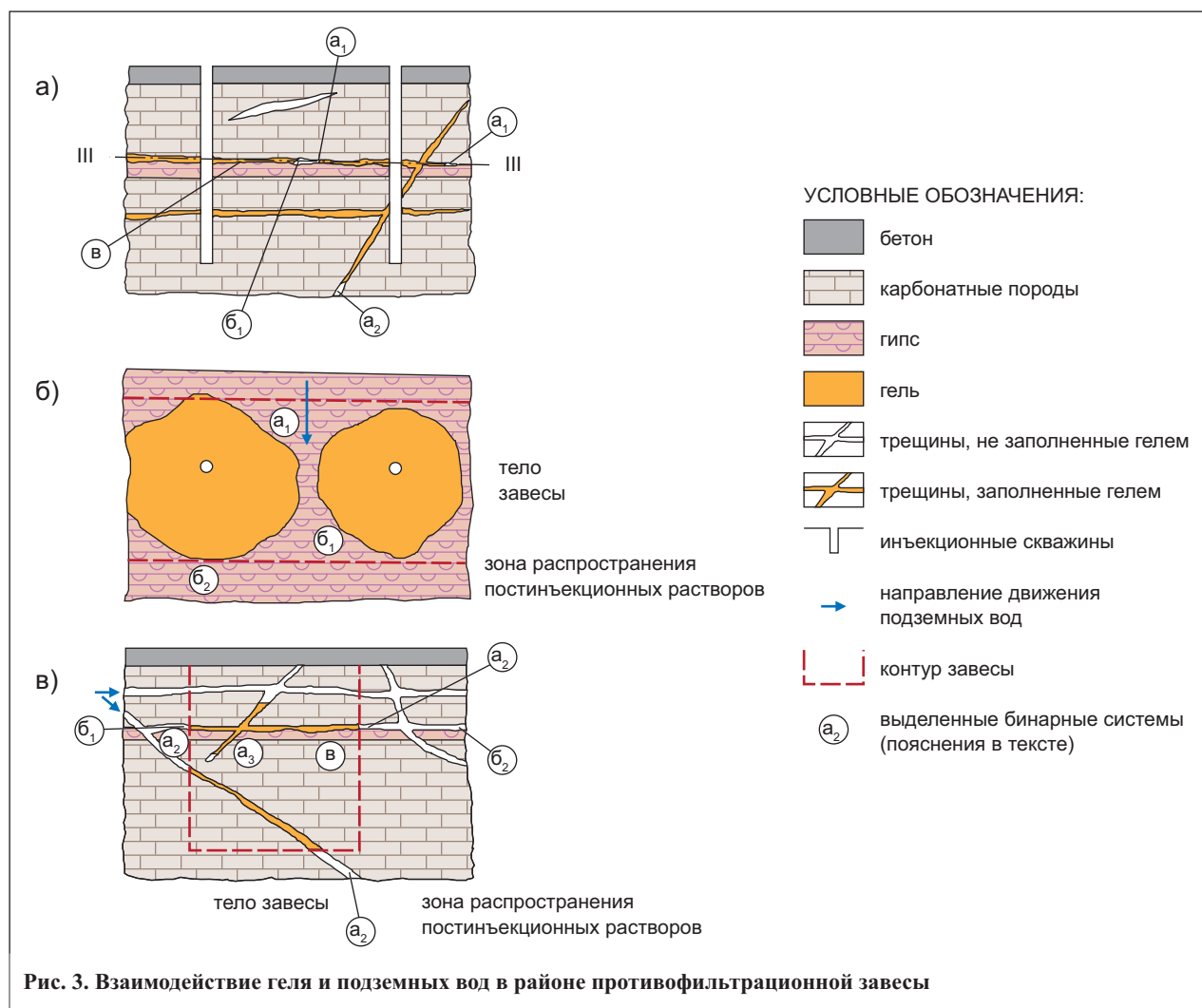
Пробирки герметизировались и хранились при комнатной температуре в течение 97–166 суток. Такие сроки хранения по данным предварительных опытов обеспечивают наступление равновесного или близкого к нему состояния. Затем гель извлекался из пробирки и изучался на сканирующем электронном микроскопе КВИКСАН-107 и рентгеновском дифрактометре ДРОН-0.5. После окончания опыта производился химический анализ растворов.

Рассмотрим изменения, которые произошли в геле и растворе при их взаимодействии.

Дистиллированная вода. В растворе были определены кремнезем, щелочи, оксалат-ионы (см. табл. 1), диффундировавшие из геля. При электронно-микроскопическом исследовании наблюдалась довольно однородная ячеистая структура этого геля (рис. 4, б). По сравнению со свежеприготовленным (рис. 4, а) в исследуемом геле произошло существенное увеличение размеров структурных элементов скелета и пор. Оба геля были рентгеноаморфны.

Растворы NaSO_4 и NaCl . Концентрации диффундировавших в раствор компонентов были близки к их концентрациям в опыте с дистиллированной водой. Содержание кремнезема оказалось несколько ниже (см. табл. 1). Гели были рентгеноаморфны и обладали более плотным микростроением по сравнению со свежеприготовленными.

Раствор MgSO_4 . В растворе были определены кремнезем, щелочи, оксалат-ионы. Ионы магния отсутствовали. В нижней части раствора через 10 суток образовался новый гель (полупрозрачный, менее плотный по сравнению с исходным), объем которого к концу опыта достиг 46% от объема исходного геля. Между старым и новым гелями выделялась четкая поверхность раздела в виде белого слоя толщиной около 0,5 мм. Электронно-микроскопическое исследование показало, что новый гель отличался как от исходного (см. рис. 4, а), так и от свежеприготовленного (рис. 4, в). Его структурные элементы имели большие размеры и являлись



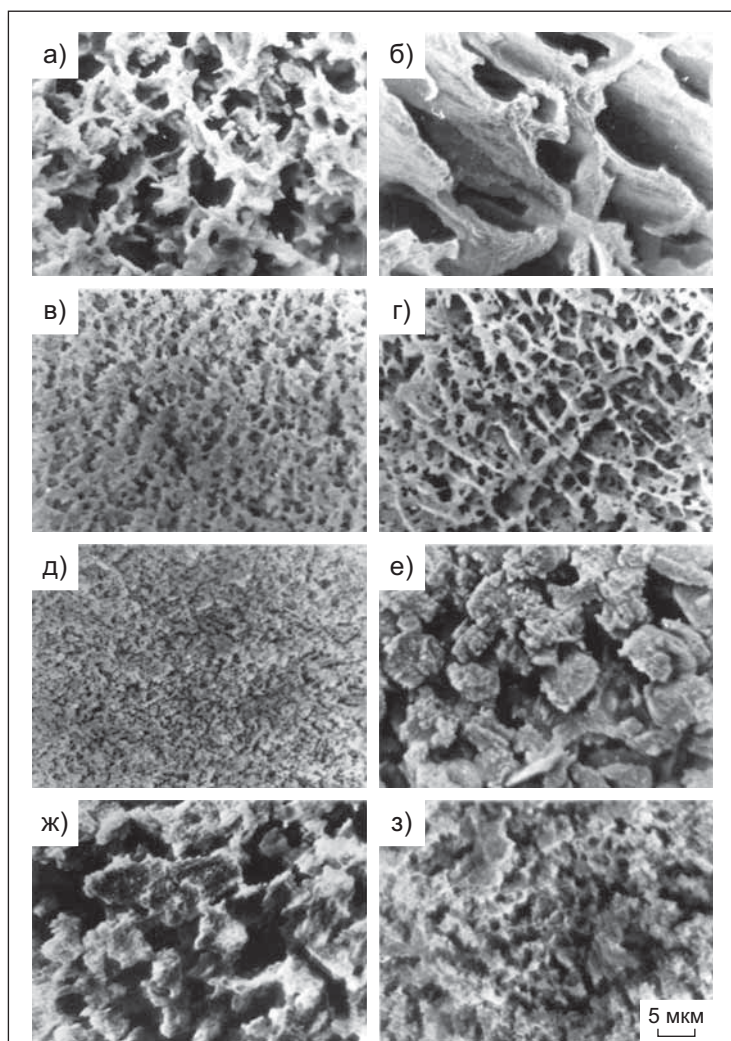


Рис. 4. Микростроение гелей: *а* — свежеприготовленный гель; гели после взаимодействия: *б* — с дистиллированной водой и с растворами; *в* — с $MgSO_4$, *д* — с $MgCl_2$, *е* — с $CaSO_4$, *ж* — с водой из скв. 248, *з* — с водой из скв. 118; *и* — гель, образовавшийся в растворе $MgSO_4$ (увеличение на всех снимках одинаковое)

более уплотненными, иногда со сквозными отверстиями (рис. 4, *и*). Он был менее плотен по сравнению с исходным, имел более упорядоченную структуру, на отдельных участках можно было наблюдать полосча-

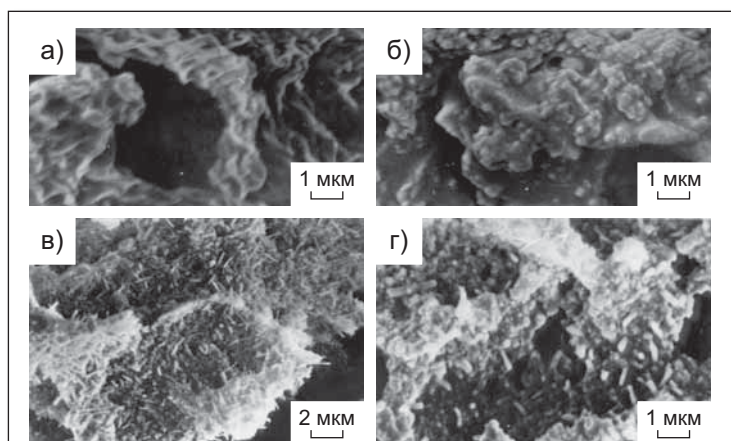


Рис. 6. Микростроение поверхности структурных элементов геля после взаимодействия: *а* — с дистиллированной водой; *б* — с раствором сернокислого кальция; с водой из скважин: *в* — 2256, *г* — 248

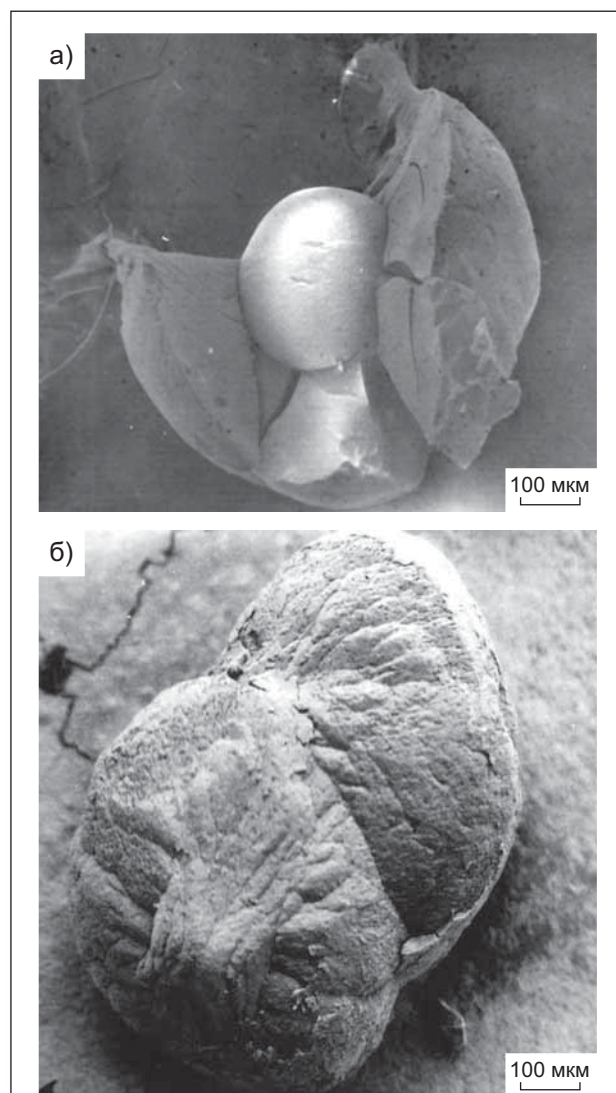


Рис. 5. Оолит (*а*) и кристаллы (*б*) дигидрата оксалата магния, образовавшиеся в геле при его взаимодействии с раствором хлористого магния. Увеличение: *а* — 120; *б* — 80

тость. Исходный гель имел более плотную структуру по сравнению со свежеприготовленным. Все гели являлись рентгеноаморфными.

Раствор $MgCl_2$. В растворе уменьшилась концентрация магния на 400 мг-экв/л, кремнезем и щелочь отсутствовали полностью (см. табл. 1). Концентрация оксалат-ионов в данном случае была в 4 раза меньше, чем в опыте с дистиллированной водой. Через три дня после начала опыта верхние 1,5 см геля приобрели более светлый тон. К концу опыта изменение цвета распространилось до глубины 3 см. Изменились и механические свойства геля. Он превратился в тело, обладающее некоторой хрупкостью. Требовалось значительное усилие, чтобы внедрить в него стеклянную палочку, при этом он рассыпался на куски. По данным электронной микроскопии этот гель представлял собой практически однородную массу, образованную мельчайшими структурными элементами, плотно прилежавшими друг к другу (рис. 4, *д*). В геле произошло образование кристаллов и оолитов дигидрата оксалата магния, определенных рентгенографически. Размер кристаллов и оолитов достигал 1 мм (рис. 5). Они были неравномерно распределены по объему геля, концентрировались в слоях толщиной 2–3 мм (так назы-

Таблица 2

Химический состав твердой фазы гелей						
Контактирующий раствор	Минерализация раствора, г/л	Характеристика геля	Химический состав, %			
			Na ₂ O	MgO	CaO	SiO ₂
-	-	исходный гель	7,3	0,4	0,2	64,0
NaCl	9,1	гель	7,5	0,4	0,2	70,0
CaSO ₄	1,2	хлопья в растворе	7,3	0,6	13,1	30,6
MgCl ₂	25,0	гель	4,0	7,1	0,1	71,0
Вода из скв. 225б	2,5	гель	7,6	0,5	0,5	71,5
		хлопья в растворе	5,7	2,3	7,8	50,0
Вода из скв. 248	5,5	гель	6,7	0,5	1,0	76,6
		хлопья в растворе	5,8	3,4	13,0	51,2

ваемых кольцах Лизеганга), которые чередовались со слоями чистого геля. Эти кольца выделялись по более светлому тону, проявлявшемуся при высыхании геля на воздухе.

Раствор CaSO₄. В растворе были определены кремнезем, щелочи, оксалат-ионы. Ионы кальция отсутствовали. Изучение микростроения геля показало, что его структурные элементы укрупнились и приобрели округлую форму (рис. 4, е). Их поверхность была покрыта новообразованиями (рис. 6, б), что делало ее более шероховатой по сравнению с элементами геля в опыте с дистиллированной водой (рис. 6, а). Рентгенографически в верхнем слое геля были определены кристаллы оксалата кальция CaC₂O₄·2,25 H₂O.

Раствор CaCl₂. В этом растворе отсутствовали кремнезем, щелочь, оксалат-ионы. Концентрация

кальция снизилась на 240 мг-экв/л. Микростроение геля, его внешний вид и механический состав были близки к таковым для геля, взаимодействовавшего с раствором хлористого магния. В нем образовалось большое количество кристаллов оксалата кальция размером до 0,2 мм (рис. 7, а), которые представляли собой сростки в виде четырехугольных звезд (рис. 7, б). Вокруг кристалла образовывалась небольшая полость (рис. 7, в). Кроме оксалата кальция в геле было обнаружено небольшое количество кристаллов гипса (рис. 7, г).

Раствор FeSO₄. Сразу после добавления в гель раствора началось выпадение зеленовато-черного осадка, который через сутки покрылся бурыми хлопьями. К концу опыта толщина осадка достигла 2 мм, он превратился в гелеобразную массу (рис. 8, а).

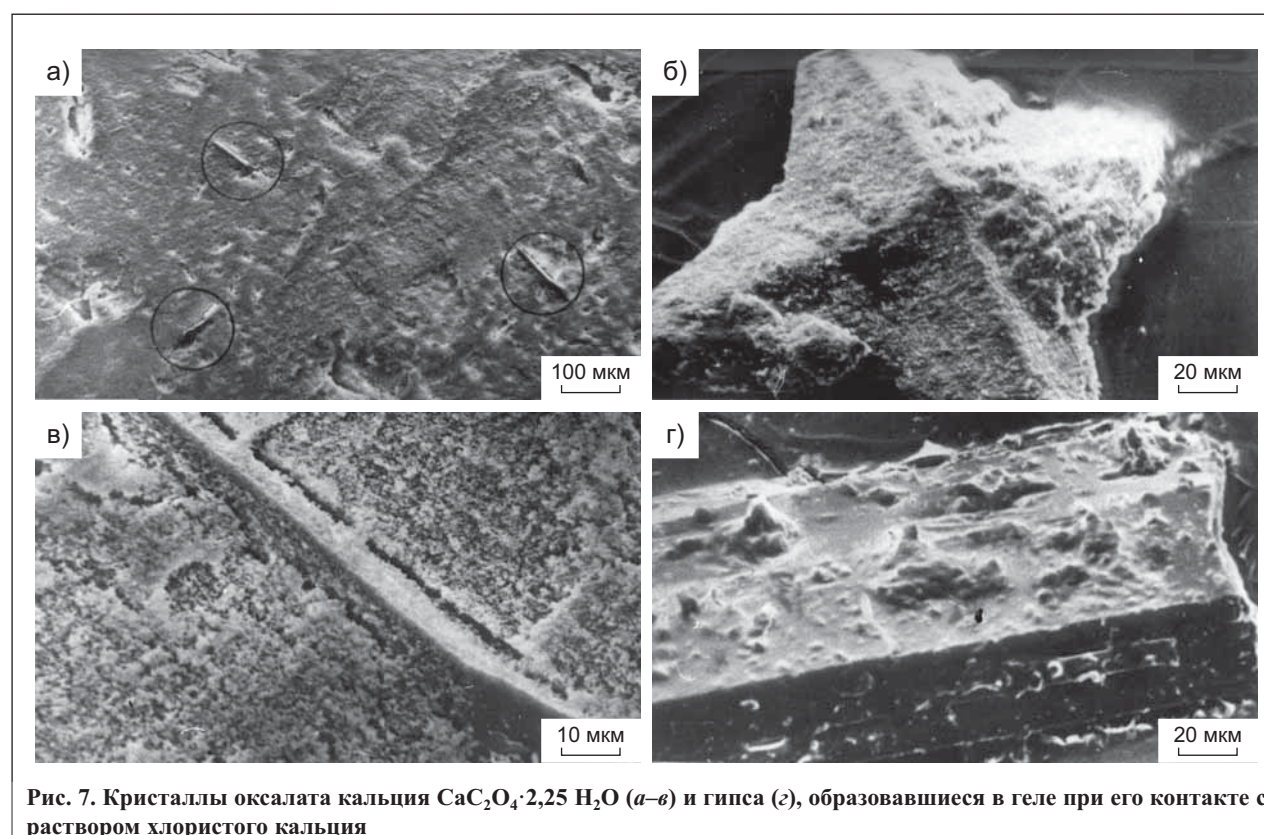
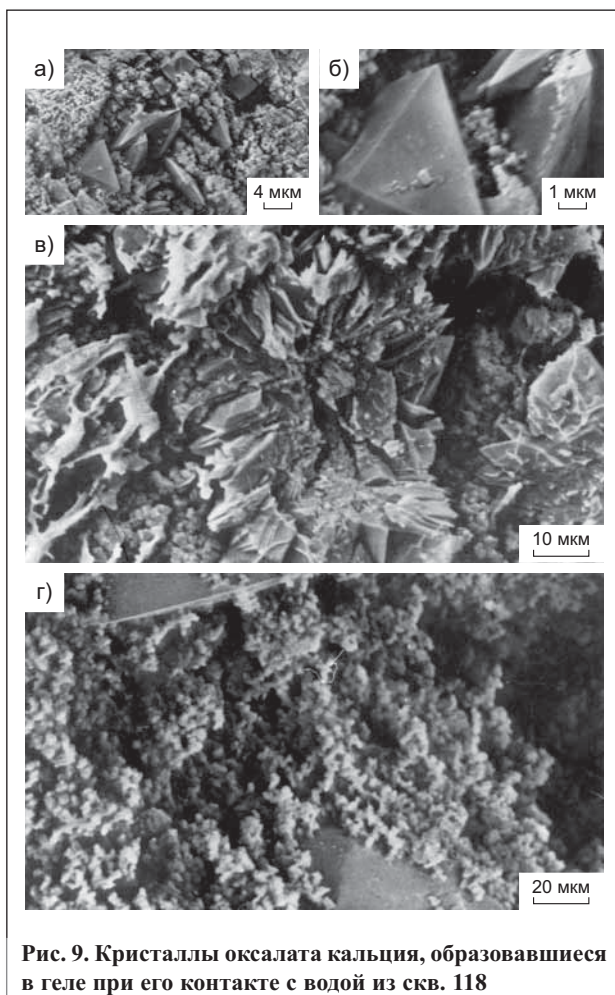
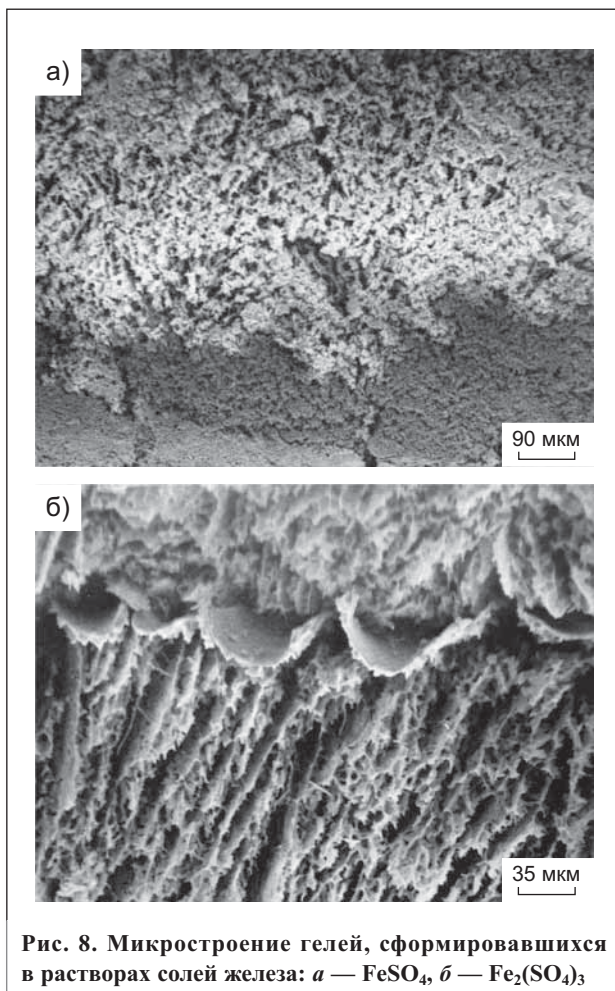


Рис. 7. Кристаллы оксалата кальция CaC₂O₄·2,25 H₂O (а–в) и гипса (г), образовавшиеся в геле при его контакте с раствором хлористого кальция



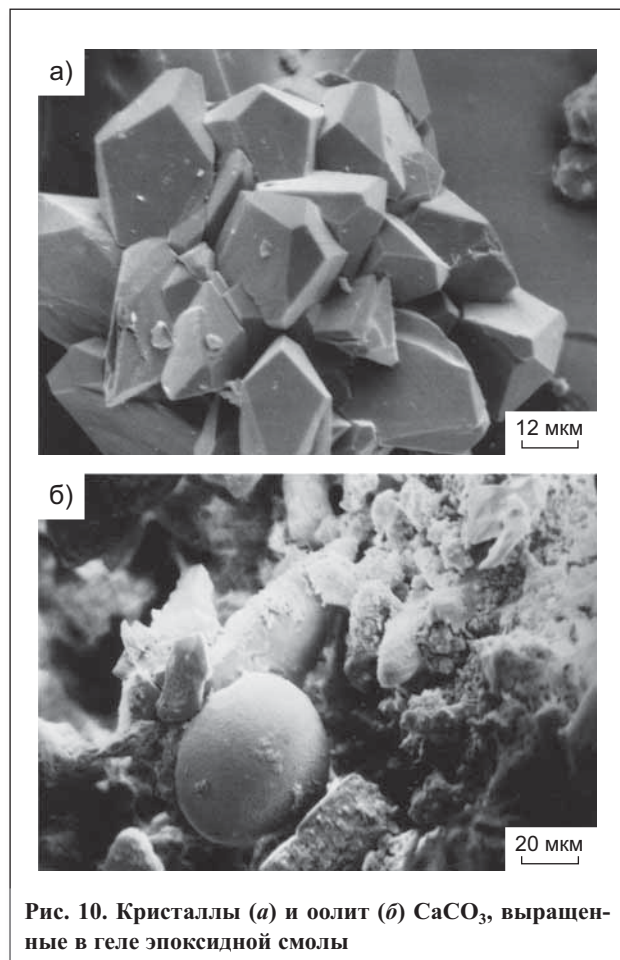
Раствор $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. В данном опыте было отмечено интенсивное выпадение осадка, после чего в растворе сформировался гель, представлявший собой чередование бурых, белых и серо-белых полос различных оттенков. Его объем составил около 40% от исходного геля. На рисунке 6, б показана неоднородная структура нового геля.

Вода из скважины 225б. В этом растворе после взаимодействия с гелем отсутствовали ионы кальция и магния, были обнаружены OH^- , SiO_2 , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, причем концентрация последнего была чрезвычайно маленькой (см. табл. 1). В нижней части раствора произошло образование нового геля, объем которого составил 24% от исходного. Его микростроение было аналогичным таковому для гелей из опытов с растворами сернокислого кальция и сернокислого магния. Поверхность скелета этого геля была покрыта микроскопическими игольчатыми образованиями (рис. 6, в).

Вода из скважины 248. В целом картина в данном опыте аналогична предыдущей (рис. 6, з). Некоторые отличия имеет процесс гелеобразования, что связано с наличием в воде ионов железа. Сразу после добавления раствора началось выпадение бурого хлопьевидного осадка, толщина которого достигла 1 мм. Затем бурый осадок покрылся белым. Через некоторое время образовался объемный гель (30% от объема исходного), в середине которого наблюдался тонкий (менее 1 мм) бурый чрезвычайно неровный слой.

Вода из скважины 118. В этом растворе практически отсутствовали как ионы кальция и магния, так и OH^- , SiO_2 , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. На поверхности геля образовалась прочная белая корка толщиной около 3 мм, электронно-микроскопическое изучение которой показало, что она состоит из плотного геля и большого количества кристаллов довольно правильной октаэдрической формы, а также из разнообразных поликристаллических образований размером до 0,1 мм (рис. 9). Кристаллы представляют собой оксалат кальция $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2,25\text{H}_2\text{O}$. Гель, расположенный ниже плотного слоя, по структуре похож на гели в опытах с растворами солей кальция и магния невысокой концентрации (см. рис. 4).

Для изучения возможности роста кристаллов в других гелях, применяемых для закрепления грунтов, были проведены опыты с рецептурой на основе эпоксидной смолы ТЭГ-1, разработанной для гидроизоляции пласта каменной соли в основании Рогунской ГЭС [8]. В процессе приготовления раствора эпоксидная смола разводилась не дистиллированной водой, а растворами углекислого и сернокислого натрия, что не сказалось на времени гелеобразования и свойствах геля. Приготовленный раствор помещался в пробирки, после образования геля в них заливались растворы хлористого кальция или природные подземные воды из района створа Рогунской ГЭС. В опыте, где разбавителем эпоксидной смолы служил сернокислый натрий, на второй день началось образование кристаллических агрегатов гипса размером до 3 мм. Подобные кристаллы, по данным автора работы [31], образуются в тех случаях, когда сульфат-ионы находятся в жидкой фазе геля. В опыте с гелем, насыщенным углекислым натрием, образовалось большое количество оолитов и кристаллов CaCO_3 (рис. 10). Гель из прозрачного превратился в белый. Образование кристаллов про-



изошло и в опытах с природными водами. Следует отметить, что возможность их роста существует и в других гелеобразных веществах, используемых при технической мелиорации грунтов, например в полиакриламиде, бентоните [31].

Для получения представления об общем количестве компонентов жидкой фазы геля, которые могут перейти в раствор, и о характере гелеобразования в растворе, движущемся по поверхности геля, была изготовлена специальная установка (рис. 11). В лоток, разделенный на секции, заливался ЩАС-золь. После гелеобразования в него поступал раствор, расход которого был постоянным. Весь раствор, стекающий из лотка, собирался и анализировался, а затем подсчитывалось суммарное количество компонентов, перешедшее в раствор из геля за время опыта. Опыт продолжался до тех пор, пока состав выходящего раствора не начинал соответствовать исходному. Скорость движения раствора в лотке составляла 4,5 м/сут, что сопоставимо со скоростями движения подземных вод через остаточные трещины в завесе.

Опыты проводились с дистиллированной водой и растворами сернокислого кальция с концентрациями 1,1 и 1,4 г/л. Суммарное количество компонентов интермицеллярной жидкости, перешедшее в растворы сернокислого кальция, в несколько раз ниже по сравнению с перешедшим в дистиллированную воду (табл. 3). Во время опыта в растворе отмечалось некоторое снижение концентрации кальция.

В опыте 3 (см. табл. 3) в растворе на поверхности геля сначала образовались хлопья, а затем объемный гель. В конце опыта новый гель представлял собой корку, прочность которой была значительно выше, чем у исходного. В образовавшемся геле по данным рентгенографического исследования был определен оксалат кальция. В опыте 2 (см. табл. 3) гелеобразование в растворе шло интенсивнее. Новый гель заполнил верхние части секций и образовал сплошной покров (рис. 11). Образующаяся новая твердая фаза не сносилась потоком.

Проведенные опыты дают представление о количестве диффундирующих компонентов в раствор сернокислого кальция. Диффузионный вынос щелочи, кремнезема, оксалат-иона в такие растворы существенно ограничен.

Проведенные исследования показали, что при взаимодействии ЩАС-геля с растворами электролитов происходит существенное изменение состава и структуры гелей и контактирующих растворов. Эти изменения вызваны рядом химических и физико-химических процессов, которые можно свести к следующим: диффузия компонентов жидкой фазы геля в раствор и их осаждение; физико-химические процессы внутри геля; рост кристаллов в геле.

Диффузия и осаждение компонентов жидкой фазы геля в растворе

В растворах, содержащих ионы кальция и магния, происходит осаждение диффундирующего из геля кремнезема в виде хлопьев, обогащенных кальцием и магнием. Форма выпадения осадка зависит от соотношения компонентов в растворе [7, 14]. Процесс диффузии компонентов жидкой фазы геля в растворы солей натрия в области изученных концентраций мало отличается от диффузии их в дистиллированную воду. В этих растворах кремнезем не осаждается. В концентрированные растворы солей магния и кальция, а также в высокоминерализованные подземные воды диффузия щелочи и кремнезема не происходит, т.к. эти компоненты осаждаются внутри геля. В растворы, содержащие кальций и магний в меньшем количестве, диффузия кремнезема и щелочи существенно ограничена, т.к.

Таблица 3

Суммарный выход в раствор компонентов ЩАС-геля						
№ опыта	Раствор	Концентрация, г/л	Время опыта, сут	Перешло в раствор, % от общего кол-ва в геле		
				SiO_2	OH^-	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
1	Дистил. H_2O	0	74	70,9	88,0	99,8
2	CaSO_4	1,1	43	27,0	16,6	3,0
3	CaSO_4	1,4	37	13,6	6,9	2,5

Таблица 4

Растворимость (г/л) в нормальных условиях соединений, которые могут образоваться в ЩАС-геле при контакте с подземными водами [13]

Катионы	Анионы		
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻
Na	359	192	37
Mg	-	351	0,5
Ca	-	2,0	0,006

они частично связываются внутри геля. По этой же причине ограничена и диффузия оксалат-иона при наличии в растворе ионов кальция.

Присутствие в растворе ионов железа также вызывает осаждение кремнезема. При этом гели гидроокиси железа и кремнезема могут выпадать раздельно или одновременно, образуя железистые силикаты в виде чередующихся слоев, что наблюдалось в опытах с растворами солей железа и водой из скважины 248. Таким образом, миграция компонентов жидкой фазы геля (кремнезема, щелочи, оксалат-ионов) при наличии в контактирующем растворе ионов кальция и магния существенно меньше, чем при контакте геля с дистиллированной водой.

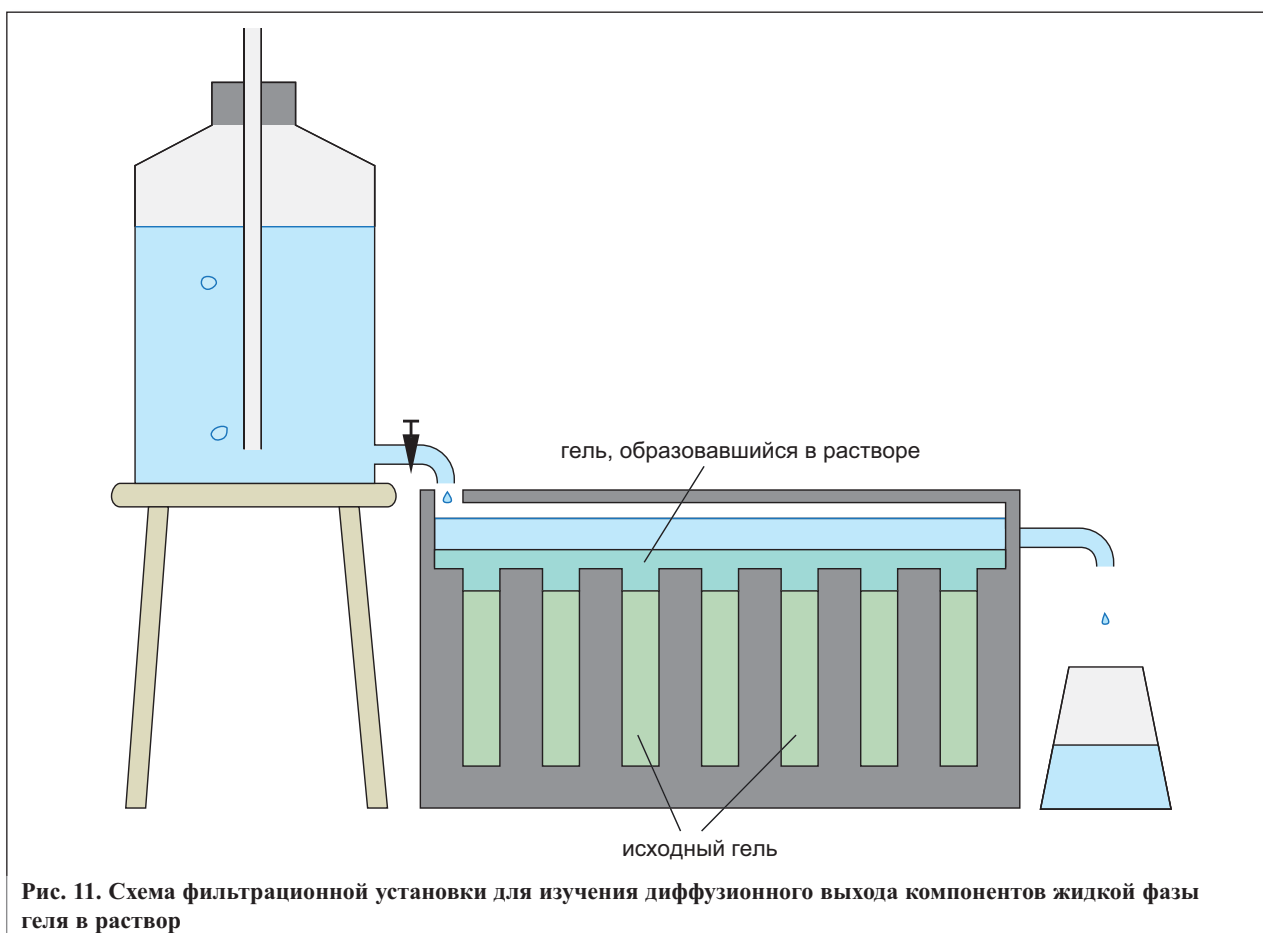
При больших концентрациях ионов кальция и магния диффузия не происходит вообще. Диффундирующий кремнезем в значительной степени осаждается в растворе в виде гелей, в состав которых входят кальций, магний (до 16%), т.е. в образовании твердой фазы участвуют ионы раствора.

Физико-химические процессы, ведущие к преобразованию структуры геля

Структурные преобразования в геле могут происходить самопроизвольно в процессе его старения. В опыте с дистиллированной водой процесс переконденсации, усиленный частичным оттоком кремнезема в раствор, привел к укрупнению пор и структурных элементов геля, что хорошо прослеживается при сравнении его со свежеприготовленным (см. рис. 4, а, б). При диффузии в гель катионов кальция и магния

происходят процессы, ведущие к изменению гелей в результате образования твердой фазы: хемосорбция катионов на поверхности скелета геля и частичная коагуляция кремнезема интермицеллярной жидкости. Хемосорбция ведет к образованию труднорастворимых силикатов этих металлов, что помимо уплотнения геля может препятствовать процессу переконденсации и повышает его химическую устойчивость. Характер новообразований на поверхности скелета гелей, контактировавших с раствором сернокислого кальция и водой из скважин 248 и 2256, показан на рис. 6, б, г. На рисунке 6, а для сравнения дана поверхность структурного элемента геля в опыте с дистиллированной водой.

Другой причиной уплотнения структуры геля является коагуляция силиката интермицеллярной жидкости геля диффундирующими из раствора в гель электролитами. Подобные процессы отмечались И.Б. Слиняковой и И.Е. Неймарком [25] при промывании геля





кислотой. Состав формирующегося геля зависит от состава коагулянта. В опытах с растворами, содержащими ионы кальция и магния, по-видимому, будет происходить образование кальций-магниевых силикатных гелей. Вторичное гелеобразование может быть также связано с тем, что скорость диффузии ионов OH^- больше, чем у более крупных частиц кремнезема [28]. Разница в скорости диффузии вызывает рост силикатного модуля интермицеллярной жидкости, что может привести к ее гелеобразованию внутри геля. Очевидно, этот процесс будет развиваться активнее при уплотнении геля, затрудняющем диффузию крупных частиц силиката в раствор.

Хемосорбция ионов кальция и магния гелем и коагуляция интермицеллярной жидкости приводит к уплотнению структуры гелей и повышению их прочности, однако пока неясно, какую роль играет каждый из указанных процессов.

Рост кристаллов в гелях

Проведенные опыты подтвердили предположение о том, что в ЩАС-геле при контакте его с растворами, содержащими катионы кальция и магния, образуются кристаллы. Принципиально методика проведения опытов соответствует условиям, существующим в системе «гель — подземные воды», и, следовательно, можно ожидать роста кристаллов в теле завесы.

Растворимость соединений, ионы которых в результате диффузии основных компонентов подземных вод основания Камской ГЭС могут одновременно находиться в интермицеллярной жидкости ЩАС-геля, приведена в табл. 4. Из нее следует, что в гелях оксалат-ион в первую очередь будет связываться с кальцием, а при его отсутствии — с магнием. При больших концентрациях кальция после образования оксалата кальция возможен рост кристаллов гипса, что наблюдалось в опыте с концентрированным раствором хлористого кальция. Формирующиеся кристаллы оксалата кальция обладают чрезвычайно низкой растворимостью [29].

Кристаллы оксалата кальция относятся к группе патогенных биоминералов, представляющих опасность для живых организмов. В биогенных конкрементах оксалаты кальция встречаются главным образом в виде тетрагонального дигидрата (уэделлита) и моноклинного моногидрата (уэвеллита). Их массовое содержание в камне может быть различным. Иногда в уролитах наблюдаются взаимные псевдоморфозы дигидрата и моногидрата оксалата кальция. Известно существование двух разновидностей моногидрата и еще четырех фаз оксалата кальция: тригидрата и трех форм безводных кристаллов (a, b, g). Формирование той или иной разновидности гидрата оксалата кальция обусловлено не только скоростью поступления вещества, но и наличием примесей, в т.ч. и органических [21].

Оксалаты кальция и магния известны в природных условиях. Глушинскит ($\text{b-MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) обнаружен в меловых углях некоторых арктических месторождений России [2, 15]. Жемчужниковит ($\text{NaMg(Fe,Al)(C}_2\text{O}_4)_3 \times 8\text{-9H}_2\text{O}$) установлен в составе углей мелового возраста арктических районов России [2, 15]. Уэвеллит ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) встречается в угольных пластах, редко в

жилах, а также как песок в мочеточниках человека [19]. Уэделлит ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) встречается в пещерах в ассоциации с фосфатами, образованными из гуано летучих мышей [19].

В отличие от кристаллов образование в гелях оолитов, которое наблюдалось в опытах, отмечается редко. Риккетсом [32] были получены оолиты арагонита в опытах с силикатными гелями, проведенных по схожей схеме, однако причины этого явления он не указал. По мнению У.Х. Твенхофела [26], в природных условиях диффузия может привести к образованию конкреций в любой осадочной породе, например в глине. Возможно, рост оолитов в проведенных опытах связан с высокой плотностью гелей.

Рост кристаллов и оолитов приводит к уплотнению ЩАС-геля, причем дополнительная твердая фаза образуется из компонентов отвердителя, не участвующих в построении твердой фазы геля, и компонентов контактирующего раствора. Сплошность геля при этом не нарушается.

Заключение

Используемые в технической мелиорации грунтов материалы после проведения работ подвергаются существенным изменениям, которые могут как усилить, так и снизить эффект закрепления. При взаимодействии тампонажного материала на основе ЩАС-геля с подземными водами активно протекают химические и физико-химические процессы, которые в результате гелеобразующего действия ионов кальция и магния увеличивают степень мобилизации кремниевой кислоты и эффективность силикатизации. Дополнительная твердая фаза образуется также и при взаимодействии оксалат-иона (компонента отвердителя ЩАС-раствора, не участвующего в гелеобразовании) с катионами кальция и магния из подземных вод (ПВ). Указанные компоненты осаждаются как внутри геля, так и в ПВ. Таким образом, тампонажный материал тела завесы является самоуплотняющимся во времени при взаимодействии с ПВ. У геля увеличиваются не только плотность и прочность, но и химическая устойчивость. Рост труднорастворимых кристаллов, соизмеримых по величине с шириной раскрытия инъектируемых трещин, позволяет говорить об их своеобразной цементации.

При наличии в подземных водах ионов кальция и магния диффузия из геля кремнезема, щелочи и оксалат-иона существенно ограничена, а диффундирующие компоненты осаждаются на периферии противодиффузионной завесы, что можно рассматривать как расширение зоны тампонирующей пород.

Эти особенности можно использовать при разработке рецептур для тампонирующей — таком подборе ингредиентов, чтобы компоненты, формирующие интермицеллярную жидкость геля, вступали в реакцию с основаниями — составляющими подземных вод и образовывали кристаллы в гелях.

Настоящая работа подготовлена при финансовой поддержке гранта РФФИ 10-05-96017 р_ура_л_а и программы «Поддержка научно-педагогических кадров России 2009–2013».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ананьев В.П., Коробкян В.И., Петренко Л.К.* О влиянии грунтовых вод на силикатизированные лессовые грунты // Закрепление грунтов в строительстве. Киев, 1974. С. 117–119.
2. *Бонштедт-Куплетская Э.М.* Новые минералы. XII: Сульфиды, селениды, теллуриды // Записки Всесоюзного минералогического общества. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1962. Ч. ХСII. Вып. 2. С. 187–206.
3. *Бучацкий Г.В., Зернов Е.В., Евдокимова Л.А. и др.* Создание противофильтрационных завес с опытным применением нового химического тампонажного раствора // Гидротехническое строительство. 1976. № 4. С. 4–6.
4. *Воронкевич С.Д.* Инженерная геохимия с основами геохимии техногенеза. М.: Академическая наука, 2011. 480 с.
5. *Воронкевич С.Д.* О техногенно-геохимических системах в инженерной геологии // Инженерная геология. 1980. № 5. С. 3–13.
6. *Воронкевич С.Д.* Основы технической мелиорации грунтов. М.: Научный мир, 2005. 504 с.
7. *Воронкевич С.Д., Евдокимова Л.А., Злочевская Р.И. и др.* Техническая мелиорация пород. М.: Изд-во МГУ, 1981. 342 с.
8. *Воронкевич С.Д., Евдокимова Л.А., Ларионова Н.А. и др.* Опыт применения инъекционного раствора на основе эпокси-дной смолы для уплотнения скальных осадочных пород в районе створа Рогунской ГЭС // Гидротехническое строительство. 1981. № 10. С. 11–15.
9. *Воронкевич С.Д., Евдокимова Л.А., Сергеев В.И.* Теоретические основы и результаты внедрения способа химического тампонирувания полускальных и скальных пород // Вопросы инженерной геологии и грунтоведения. М.: Изд-во МГУ, 1976. Вып. 4. С. 199–209.
10. *Воронкевич С.Д., Максимович Н.Г., Емельянов С.Н.* Основы методики изучения постинъекционных процессов при химическом тампонирувании скальных пород оснований плотин // Инженерная геология. 1987. № 1. С. 37–49. URL: http://nsi.psu.ru/labs/gtp/stat/ng_0072.html.
11. *Гениш Г.* Выращивание кристаллов в гелях. М.: Мир, 1973. 113 с.
12. Геохимические барьеры в зоне гипергенеза / под ред. Н.С. Касимова, А.Е. Воробьева. М.: Изд-во МГУ, 2002. С. 6–37.
13. *Ефимов А.И., Белорукова И.В. и др.* Свойства неорганических соединений. Л.: Химия, 1983. 392 с.
14. *Жданов С.П., Хвоцев С.С., Самулевич Н.Н.* Синтетические цеолиты. М.: Химия, 1981. 264 с.
15. *Жемчужников Ю.А., Гинзбург А.И.* Основы петрологии углей. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 93.
16. *Максимович Н.Г.* Безопасность плотин на растворимых породах (на примере Камской ГЭС). Пермь: ООО ПС «Гармония», 2006. 212 с. URL: http://nsi.psu.ru/labs/gtp/stat/ng_0141.html.
17. *Максимович Н.Г., Воронкевич С.Д.* Взаимодействие алюмосиликатных гелей с минерализованными водами и его инженерно-геологическое значение // Вестник МГУ. 1983. Сер. Геология. № 4. С. 78–87. URL: http://nsi.psu.ru/labs/gtp/stat/ng_0040.html.
18. *Максимович Н.Г., Хайрулина Е.А.* Геохимические барьеры и охрана окружающей среды: учеб. пособие. Пермь: Изд-во Пермского гос. ун-та, 2011. 248 с.
19. Минералогическая энциклопедия / пер. с англ.; под ред. К. Фрея. Л.: Недра, 1985. 512 с.
20. *Ракин В.И.* Процессы кристаллообразования в гелях. Сыктывкар: Геопринт, 1997. 109 с.
21. *Ракин В.И., Каткова В.И., Макеев Б.А.* Неравновесная кристаллизация оксалата кальция в водных растворах // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2005. № 11. С. 5–9.
22. *Ржаницын Б.А., Сергеев В.И., Степанова Е.В.* Физико-химическая устойчивость алюмосиликата в теле противофильтрационной завесы высотной Асуанской плотины // Материалы 7-го Всесоюзного совещания по укреплению и уплотнению грунтов. Л.: Энергия, 1971. С. 167–171.
23. *Сергеев В.И., Евдокимова Д.А., Воронкевич С.Д.* К вопросу о контроле интенсивности растворения гипса в основании Камской ГЭС // Карст Нечерноземья: тезисы докладов Всесоюзного научно-технического совещания. Пермь, 1980. С. 87–88.
24. *Сергеев В.И., Тейшова И.П.* Исследования диффузии компонентов геля щавелевоалюмосиликатного раствора при инъекционном уплотнении грунтов // Инженерная геология Западного Урала: тезисы докладов научно-технического совещания. Пермь, 1982. С. 91–92.
25. *Слинякова И.Б., Неймарк И.Е.* Структура и адсорбционные свойства силикагелей, полученных из щелочных сред // Коллоид. 1958. Т. 20. № 1. С. 84–91.
26. *Твехофел У.Х.* Учение об образовании осадков. М.-Л.: ОНТИ НКТП, 1936. 916 с.
27. *Чаликова Е.С., Степанова Е.В.* Долговечность силикатных тампонажных растворов // Закрепление грунтов в строительстве. Киев: Будивельник, 1974. С. 163–165.
28. *Эйтель В.* Физическая химия силикатов. М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. 1056 с.
29. *Gardner G.L., Nancollas G.H.* Kinetics of dissolution of calcium oxalate monohydrate // Journal of Physical Chemistry. 1975. V. 79. № 24. P. 2597–2600.
30. *Maximovich N. G.* Dams on gypsiferous — a possible source of disaster // International Symposium on Latest Natural Disasters — New Challenges for Engineering Geology, Geotechnics and Civil Protection: Abstract Book. September 5–8, 2005. Sofia, Bulgaria. 2005. P. 65. URL: http://nsi.psu.ru/labs/gtp/stat/ng_0292.html.
31. *Nobukazu I.* Выращивание кристаллов гипса из гелей // Сэкко то сэккай. 1978. № 153. С. 75–80 (япон.).
32. *Ricketts B.D.* Experimental investigation of carbonate precipitation in hydrated silica gel // Journal of Sedimentary Petrology. 1980. V. 50. № 3. P. 963–970.