МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА, ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ И ОРДНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. М. В. ЛОМОНОСОВА

Геологический факультет Кафедра грунтоведения и инженерной геологии

Н. Г. Максимович

ПОСТИНЪЕКЦОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ТАМПОНИРОВАНИИ ГИПСОНОСНЫХ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД СИЛИКАТНЫМИ РАСТВОРАМИ (на примере Камской ГЭС)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогическах наук

Научный руководитель профессор, доктор геологоминералогических наук С. Д. Воронкевич

СОДЕРЖАНИЕ

Введение		3
	ХАРАКТЕРИСТИКА ПОСТИНЪЕКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ.	5
1.1.	Современные представления о взаимодействии техногенных растворов с	
	грунтом в ходе инъекции	5
1.2.	Определение термина «постинъекционные процессы»	11
1.3.	Факторы, определяющие интенсивность постинъекционных процессов	15
1.4.	Цель и задачи исследования	19
Глава 2.	ИНЖЕНЕРНО-ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕНОСТИ РАЙОНА СТВОРА	
	КАМСКОЙ ГЭС	24
2.1.	Инженерно-геологическая характеристика района	24
2.2.	Необходимость проведения дополнительных мероприятий по защите	
	гипса от растворения	39
	2.2.1. Эффективность работы противофильтрационных устройств	39
	2.2.2. Изменение гидрогеологических условий после создания плотины	41
2.3.	Доуплотнение завесы щавелевоалюмосиликатным раствором и	
	схематизация постинъекционных условий	45
Глава 3.	ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИЛИКАТНЫХ	
	РАСТВОРОВ И ГЕЛЕЙ С МИНЕРАЛИЗОВАННЫМИ ПОДЗЕМНЫМИ	
	ВОДАМИ	55
3.1.	Основные свойства природных и искусственных силикатных водных	
	растворов	55
3.2.	Структура и свойства силикатных гелей	60
3.3.	Исследование взаимодействия щавелевоалюмосиликатного золя с	
	подземными водами	64
3.4.	Исследование взаимодействия щавелевоалюмосиликатного геля с	
	растворами электролитов	77
3.5.	Формирование техногенных вод на участке завесы	99
Глава 4.	ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОСТИНЪЕКЦИОННЫХ	
	РАСТВОРОВ С ГИПСОМ	107
4.1.	Гипсоносные породы как основание плотины	107
4.2.		109
	Взаимодействие гипса с силикатными растворами.	113
Глава 5.	ВЛИЯНИЕ ПОСТИНЪЕКЦИОННЫХ ПРОЦССОВ НА КАЧЕСТВО	
	ПРОТИВОФИЛЬТРАЦИОННОЙ ЗАВЕСЫ В ГИПСОНОСНЫХ	
	ПОРОДАХ	132
5.1.	1 1 1	132
5.2.	Изменение фильтрационных параметров пород на различных этапах	
	развития техногенно-геохимических систем	134
5.3.	Влияние изменения качества завесы на устойчивость Камской ГЭС	145
выводы.		148
ЛИТЕРАТУ	PA.	151

ВВЕДЕНИЕ

Возрастание масштабов гидротехнического строительства приводят к необходимости освоения территорий, неблагоприятных в инженерно-геологическом отношении, в том числе и при наличии в разрезе растворимых пород, в частности гипса. На территории СССР суммарная площадь пород, содержащих гипс, составляет 5 млн. кв. км (43). Особое внимание к вопросам надежности основания в таких условиях требуется при сооружении гидроузлов. В последние годы проблемы, связанные с наличием в основании гипса, имеют место на действующих и проектируемых плотинах, таких как Камская, Рогунская, Ирганайская, Нижне-Кафирниганская. Зарубежный опыт показывает, что отсутствие надежных мероприятий по защите гипса от растворения может привести к трагическим последствиям.

Наиболее распространенным противофильтрационным мероприятием в основании плотин является завеса. Для защиты гипса от растворения она должна обладать высокой плотностью. При создании таких завес применяется новый эффективный способ - инъекция химических растворов. По прогнозам на период до 1990 г. наибольший объем применения химических растворов ожидается именно в этой области (190).

Инъекция химически активных компонентов обусловливает существенное изменение геохимических параметров природных сред. Это может вызвать химические и физико-химические процессы, влияющие на свойства пород, действие которых после завершения работ может усилить или снизить достигнутый положительный эффект. Изучение этих процессов необходимо для достижения лучших конечных результатов. Именно такая задача выделяется в качестве одной из главных в «Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1981—1985 годы и на период до 1990 года». В настоящее время мало систематических данных о процессах, происходящих после окончания инъекции, отсутствует комплексный подход к их изучению. Практика создания завес методом инъекция показала необходимость оценки влияния указанных процессов на эффективность работы завесы.

Работа выполнена на примере действующей Камской ГЭС, где эта проблема проявилась впервые в полном объеме. Здесь в гипсоносных трещиноватых породах основания плотины производилось доуплотнение теряющей эффективность во времени цементационной завесы щелочным щавелевоалюмосиликатным раствором. В работе рассмотрено влияние изменившейся при этом геохимической обстановки на химическую устойчивость гипса и фильтрационные параметры противофильтрационной завесы я пород основания плотины.

В основу настоящей работы положены исследования, основная часть которых была выполнена автором в 1980—1983 гг. в период обучения в очной аспирантуре геологического факультета МГУ. Работа велась по тематике Проблемной лаборатории по закреплению грунтов.

Автор выражает глубокую признательность научному руководителю, профессору, доктору геолого-минералогических наук С. Д. Воронкевичу за постоянную помощь и внимание к работе.

Автор благодарен сотрудникам кафедры грунтоведения и инженерной геологии 3. А. Кривошеевой, Е. Н. Коломенскому, В. Н. Соколову, В. Г. Шлыкову, Н. А. Румянцевой, Е. В. Свешниковой, которые помогли выполнить специальные исследования, а также сотрудникам кафедр кристаллографии, геохимии, гидрогеологии, оказавшим содействие в выполнения работы. Искренне признателен автор сотрудникам Проблемной лаборатории и в первую очередь Л. А. Евдокимовой, В. И. Сергееву, С. Н. Емельянову, И. П. Тейшовой за советы и помощь в ходе выполнения лабораторных работ. Автор благодарит дирекцию Камской ГЭС за оказанное содействие при сборе материалов. Математические расчеты на ЭВМ производились в проекгновычислительном отделе института «Гидроспецпроект», сотрудникам которого автор выражает благодарность.

Глава 1. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОСТИНЪЕКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

1.1. Современные представления о взаимодействии техногенных растворов с грунтом в ходе инъекции

Инъекционное закрепление грунтов с целью повышения их прочности или снижения водопроницаемости нашло широкое применение в фундаментостроении, горном деле, гидротехническом строительстве. Практически на всех крупных плотинах этот способ применяется для создания противофильтрационных завес, причем для завес глубокого заложения он является единственным (2).

Метод инъекции как специфическая технология нагнетания под давлением различных жидких материалов и веществ (32) впервые был применен в 1802 г. французским инженером Ш. Бериньи для укрепления под водой цементным раствором кирпичной кладки. Во второй половине XIX века инъекция цементных растворов нашла применение для закрепления трещиноватых грунтов при проходке шахтных стволов. В 1907 г. глубинная цементация применена в основании крупного гидротехнического сооружения — плотины Кротон высотой 72 м. В 1887 г. Езерски применил для закрепления грунтов последовательное нагнетание жидкого стекла и хлористого кальция. Метод, где в качестве отвердителя жидкого стекла использовался сернокислый алюминий, был запатентован Франсуа в 1911 г., однако в то время силикатизация не получила широкого распространения ввиду высокой стоимости и несовершенства технологии, С середины 20-х годов XX века инъекция химических растворов широко используется на Наряду с силикатом натрия начинают применять синтетические смолы с разнообразными веществами — отвердителями, добавками (2, 41, 186, 196). Увеличение количества используемых химических реагентов вызвано следующими причинами: поясками путей повышения эффективности закрепления, необходимостью синтеза рецептур специфических типов грунтов, возросшими возможностями химической промышленности и технологии инъекции.

Химические растворы нашли применение при создании противофильтрационных завес в дисперсных породах (2). В СССР впервые такие растворы (силикат натрия с отвердителем - хлористым кальцием) применялись в 1933 г, при создании завесы в песчано-гравелистой толще основания Магнитогорской ГЭС. Таким способом было закреплено 400 м³ грунта (36). В дальнейшем масштабы применения химических растворов существенно возросли. Например, при создании завесы в основании Асуанской плотины общий объем закаченных инъекционных материалов составил 680 000 м³, из них 68 000 м³ приходится на химический алюмосиликатный раствор (32).

В настоящее время в практике гидротехнического строительства накоплен небольшой опыт применения химических растворов для создания противофильтрационных завес в трещиноватых

породах по сравнению с таким традиционным методом как цементация. Использование химических растворов, имеющих большую стоимость, является вынужденной мерой при наличии тонкотрещиноватых пород, цементация которых не дает нужного эффекта. Приведенные в таблице 1.1 примеры показывают высокую эффективность химических растворов, обладающих высокой проникающей способностью. Раствор в ходе инъекции в той или иной степени взаимодействует с породами и подземными водами. Взаимодействие грунта с внедряемыми реагентами продолжается после окончания инъекции и достижения положительного эффекта, что может усилить или, в отдельных случаях, свести его на нет. На важность этого взаимодействия в 1959 г. указывал Е. М. Сергеев (138). В его последующих работах (140), в том числе совместно с С. Д. Воронкевичем и С. С. Морозовым (25), показана необходимость развития геологоминералогического направления в технической мелиорации грунтов, позволяющем сознательно регулировать взаимодействие между грунтом и вносимыми в него веществами. Важным вкладом в эту область явились работы С. Д. Воронкевича (18, 23—35, 68, 134, 135), в которых сформулирован и развивается принцип геохимически оптимальных направлений в области синтеза растворов и гелей для закрепления грунтов. Данная работа рассматривается автором в качестве известного вклада в дальнейшее развитие геолого-минералогического направления.

Взаимодействие раствора с подземными водами и грунтом в ходе инъекции может привести к существенным изменениям свойств инъекционного раствора и повлиять на эффективность закрепления.

В процессе инъекции, благодаря явлению гидродинамической дисперсии, в периферийной части заканчиваемого раствора происходит его разбавление грунтовыми водами. В зоне разбавления раствора его концентрация меняется от исходной до нулевой. Уменьшение концентрации приводит к увеличению времени гелеобразования. С увеличением времени гелеобразования снижается прочность гелей (30, 72). При больших разбавлениях гель не образуется вообще» В работах С. Д. Воронкевича, В. И. Сергеева (23, 29) показана возможность применения решений уравнений тепломассопереноса (170) для расчета изменения концентрации инъекционного раствора в дисперсных грунтах. Ими показано, что в ходе инъекции формируются зоны с различным физическим состоянием раствора и показано, что эффективный радиус закрепления может существенно отличаться от радиуса распространения инъекционного раствора. Для трещиноватых грунтов этот вопрос не разработан.

Таблица 1.1. Применение химических растворов для тампонажа трещиноватых пород в основании плотины

Плотина	Породы основания	Раствор	Остаточное удельное водопоглощение, л/мин	Вид работ	Причины применения химического раствора	Литературный источник
Камская ГЭС (СССР)	мергели, доломиты, гипсы, известняки, аргиллиты, алевролиты	щавелево- алюмосиликатный	0,05—0	производственные	цементационная завеса потеряла эффективность	(18,30)
Перепадная ГЭС-1 (СССР)	песчаники, глины, конгломераты	щавелево- алюмосиликатный	0,0035—0,0017	опытные	породы не подаются цементизации	(30)
Перепадная ГЭС-1 (СССР)	песчаники, глины, конгломераты	ФРЭС	0,016	опытные	породы не подаются цементизации	(48)
Рогунская ГЭС (СССР)	аргиллиты, алевролиты, песчаники, гипс, каменная соль	Эпоксидная смола ТЭГ-1	0,003—0,01 среднее 0,007	опытные	необходима максимальная гидроизоляция соляного оголовка	(34)
Коунас-Форд (США)	граниты	АМ-Э (акриловый мономер и катализаторы)	близкое к 0	производственные	плотность цемзамесы не достаточна	(109)
Кайнджи (Нигерия)	граниты, алевролиты	резерцино- формальдегидная смола	близкое к 0	производственные	цементация не эффективна	(2)
Бу-Ханифиа (Алжир)	трещиноватые песчаники, песчано-глинистые отложения	растворы на основе силиката натрия	-	производственные	-	(60)
Гриб (Алжир)	мергели и песчаники	растворы на основе силиката натрия	снижено на 98,3—99,6%	производственные	-	(60)
Фодда (Алжир)	известняки	силикат натрия и сернокислый алюминий	-	производственные	наличие трещиноватых пород	(60)
Фенгтан (Китай)	песчаники	полиуритановый	-	производственные	повышение качества цемзавесы	(187)
Ченцун (Китай)	брекчии и меланиты	полиуритановый	-	производственные	повышение качества цемзавесы	(187)

При больших скоростях фильтрации подземных вод — более 1000 м/суг., которые имели место например при строительстве Серебрянской ГЭС-2, ДнепроГЭС-2, Печенегского гидроузла и др., разбавление и снос потоком воды инъекционных растворов сильно затруднял тампонирование пород. Для таких случаев были разработаны специальные растворы, например, на основе медно-аммиачного раствора целлюлозы, отвердителем которого является вода. Применение этого раствора позволило снизить скорости фильтрации воды до величин, при которых возможна цементация (149).

Взаимодействие компонентов подземных вод с инъекционным раствором в зоне разбавления может привести к преждевременному гелеобразованию и затруднить продвижение раствора В глубь массива. Исследованиями, проведенными Т. Т. Абрамовой, В. И. Сергеевым, С. Д. Воронкевичем (1, 134), установлено, что при закреплении растворами на основе силиката натрия грунтов, содержащих воды с минерализацией более 5—10 г/л, определяемой солями кальция и магния, в ходе инъекции происходит коагуляция раствора и выпадение хлопьевидного осадка. Для акрилсиликатных растворов содержание хлористых сернокислых щелочноземельных металлов не должно превышать 20 г/л (32, 46).

Известен случай, когда при использовании силикатного раствора отсутствовало его твердение вследствие проникновения загрязненных сточных вод в зону инъекции (192).

Работы ряда исследователей посвящены изучению взаимодействия инъекционного раствора с породами в ходе инъекции. При активном взаимодействии происходит изменение концентрации, состава, соотношения компонентов инъекционного раствора, что во многих случаях нежелательно.

Исследования С. Д. Воронкевича, В. И. Сергеева, В. М. Голоднова и др. (31) показали, что при закреплении песчаных грунтов силикатными растворами явление сорбции, снижающее концентрацию компонентов раствора вдоль радиуса инъекции, приводит к уменьшению прочности закрепления. Сорбция оказывает влияние при содержании в грунте физической глины более 2 % и существенно возрастает при наличии железистых и глинистых пленок, а также монтмориллонита.

С. Д. Воронкевичем и В. Н. Кутергиным (23, 88) исследовались изменения свойств щавелевоалюмосиликатного раствора при пропускании его через колонку, заполненную песками различного состава. Установлено, что после фильтрации резко

меняются свойства раствора и образующегося из него геля, в том числе меняется микроструктура гелей.

Эффект однорастворной силикатизации лессов в большой степени зависит от содержания в них водорастворимых солей (149). При содержании гипса 1—2 % происходит ускорение процесса отверждения силиката. Когда его содержание превышает 5 %, этот процесс настолько интенсифицируется, что происходит резкое уменьшение времени гелеобразования и, следовательно, радиуса закрепления. В работе Т. Г. Шимко (171) отмечается, что присутствие в лессовых грунтах монтмориллонита снижает в процессе инъекции коэффициент фильтрации вследствие набухания этого минерала в щелочной среде.

Р. И. Злочевская, Ф. Е. Волков, С. Д. Воронкевич, В. И. Дивисилова (68) показали, что при воздействии на глинистые и лессовые грунты раствором щелочи происходят необратимые преобразования этих пород, ведущие к повышению их прочности. Исследованиями Р. С. Зиангирова и др. (67) установлено, что хлориднонатриевые техногенные воды, содержащие органические кислоты, при воздействии на глинистые породы вызывают изменение их прочностных и деформационных свойств.

При закреплении карбамидными смолами грунтов, содержащих карбонаты, вследствие взаимодействия с ними отвердителя раствора увеличивается время гелеобразования и происходит снижение прочности закрепления (108). По данным Д. В. Гончаровой и Р. С. Зиангирова (66) добавка 5 % гипса к закрепляемому песку не ухудшает эффекта смолизации. Грунты, содержащие карбонаты, не поддаются закреплению кислыми растворами, так как при их взаимодействии выделяется газовая фаза, что затрудняет продвижение раствора.

Закрепленные грунты продолжают претерпевать изменения и после окончания инъекции. Такие изменения происходят вследствие взаимодействия продуктов искусственной цементации с породами, подземными водами под влиянием процессов, происходящих в самих цементирующих материалах, например, синерезис карбамидной смолы (167).

Методика изучения указанных процессов в большинстве случаев сводится к определению изменения во времени прочностных свойств приготовленных в лабораторных условиях закрепленных грунтов, хранящихся в различных средах (5, 126, 161—163). В отдельных случаях такие исследования проводятся в закрепленных массивах (126, 149).

Влияние минерального состава на свойства закрепленных грунтов рассмотрено в работах В. В. Аскалонова, С. Д. Воронкевича, Л. А. Евдокимовой, С. С. Морозова, Е. Н. Огородниковой, В. Е. Соколовича и др. (8, 23, 27, 32, 107, 113, 149). При силикатизации песчаных грунтов налучший эффект достигается при наличии на частицах гидратированных железистых пленок. Прочность на сжатие закрепленных образцов с такими пленками увеличилась с 3,2 МПа (1 сутки) до 5,9 МПа (28 суток). В то время как у образцов с удаленными пленками соответственно составляет 0,4 и 0,55 МПа (32). С. С. Морозов и Н. Г. Дьячкова (107) при изучении влияния различных минералов на прочность песчаных грунтов, закрепленных карбамидной смолой, отмечают полный распад образцов, закрепленных в водонасыщенном состоянии при содержании кальцита более 1 %.

Е. Н. Огородниковой (113) показано, что произведенная перед закреплением карбамидной смолой обработка порошков различного минерального состава (в том числе и кальцита) раствором гидроокиси железа приводит к увеличению прочности закрепленных образцов во времени.

Исследованию влияния состава подземных вод на свойства закрепленных грунтов посвящен ряд работ. Такие исследования в большинстве случаев основаны на изучении в лабораторных условиях влияния состава контактирующего раствора на прочностные свойства грунта. Установлено, что прочность лессовых и песчаных грунтов, закрепленных силикатными растворами, увеличивается при контакте с растворами солей двух- и трехвалентных металлов (5, 149, 162, 163). Е. С. Чаликовой (161) показано, что песчаные грунты, закрепленные карбамидной смолой, устойчивы в растворах солей и при значениях рН среды в интервале 3—13. Р. С. Зиангиров и Л. В. Гончарова (42) отмечают, что фильтрация воды через закрепленные карбамидной смолой пески в отдельных случаях приводит к уменьшению их коэффициентов фильтрации ввиду частичного набухания геля. В практике цементации грунтов хорошо изучены процессы разупрочнения И разрушения цементного взаимодействии с подземными водами (41). Ряд работ посвящен изучению диффузионного выноса в контактирующий раствор из закрепленных образцов компонентов жидкой фазы гелей. В. Е. Соколович (147) отмечает, что при контакте глинисто-силикатных гелей с дистиллированной водой в нее переходит до 90 % щелочи и до 50 % кремнезема. При этом не происходит разрушение образцов. При силикатизации лёссовых пород добавление к раствору силиката натрия раствора аммиака приводит к интенсификации реакции гелеобразования, что уменьшает вымывание из закрепленного грунта кремневой кислоты (150). В работе Б. А. Ржаницыиа, В. И. Сергеева, Е. В. Степановой (127) показано, что вынос значительного количества щелочи и кремнезема из песчаных грунтов, закрепленных алюмосиликатиым раствором, не приводит к увеличению их коэффициента фильтрации. В. И. Сергеевым и И. П. Тейшовой (137) проводилось изучение выноса в дистиллированную воду компонентов щавелевоалюмосиликатного геля из закрепленных песчаных образцов. Установлено, что в фильтрационный поток переходит 30 % щелочи, 40 % кремнезема и около 50 % оксалат-иона; при этом прочность образцов не снижается.

На интенсивность протекания химических и физико-химических процессов указывает изменение состава поровых растворов лессовидных суглинков после закрепления их силикатным раствором, которое отмечено в работе В. П. Ананьева, Л. П. Шуваловой, А. В. Морозовой (6).

В отдельных случаях проводились натурные наблюдения за изменением состава подземных вод после создания цементационных завес. Например, наблюдалось увеличение щелочности вод в районе цемзавесы Камской ГЭС. По данным М. Б. Петровского и Н. С. Сергеевой (118) из цемзавесы основания Красноярской ГЭС в 1975 г. вынесено 6240 кг СаО.

Влияние процессов, происходящих после инъекции, может сказываться на свойства пород за пределами закрепленного массива. Например, вынос щелочи из тела противофильтрационной завесы в основания Асуанской плотины привел к набуханию глинистой фракции грунта, что вызвало снижение его коэффициентов фильтрации в зоне, расположенной за завесой, и повлекло изменение гидродинамической обстановки (133).

1.2. Определения термина «постинъекционные процессы»

Приведенные примеры показывают необходимость и важность учета взаимодействия химических реагентов, внесенных в грунт, со средой, в которую производится инъекция. Такие процессы протекают на протяжении продолжительного времени после окончания инъекции и могут существенным образом оказать влияние на конечный результат закрепления. Однако в практике закрепления грунтов оценка его результатов, как правило, производится в сравнительно короткие сроки после окончания инъекции, когда в массиве еще не восстановилось нарушенное равновесие и как следствие происходят изменение свойств закрепленных и прилегающих к ним

пород. Как указывал академик Е. М. Сергеев (140), только предвидя эти процессы, можно оценить конечные результаты закрепления.

В настоящее время при исследовании взаимодействия химических реагентов с природной средой в недостаточной степени учитывается геохимическая обстановка в закрепленном массиве. Исследователи, как правило, ограничиваются одним ее параметром (химический состав пород и подземных вод, рН) и значительно реже привлекается большее их число для обоснования с геохимической точки зрения возможности применения того или иного раствора. При таком подходе, не охватывающем геохимическую обстановку в целом, не учитывающем взаимодействия ее компонентов и общей направленности процессов, трудно прогнозировать длительность существования эффекта, полученного при закреплении. При оценке долговечности закрепленного массива необходимо рассматривать природные аналоги поведения интересующих нас веществ в данной геохимической обстановке, то есть практически использовать положение, выдвинутое С. Д. Воронкевичем (23) об эвристической ценности геохимии гипергенных процессов для решения проблем инъекшионного закрепления грунтов. Наряду с изменением геохимических параметров, необходимо учитывать изменение параметров, определяющих массоперенос в массиве, особенно при тампонировании пород. Такие данные в литературе практически отсутствуют.

При изучении взаимодействия инъекционных материалов с породами и подземными водами многими исследователями не уделяется должного внимания механизму химических и физико-химических процессов, приводящих к закреплению грунта. В таком случае трудно или невозможно целенаправленно использовать геохимические особенности того или иного грунта для повышения эффективности закрепления, прогнозировать его поведение после закрепления.

Таким образом, на данном этапе развития инъекционного закрепления грунтов процессы взаимодействия химических реагентов с твердой и жидкой фазой пород в большинстве случаев рассматриваются оторвано от природной и возникающей после закрепления геохимической обстановки. Накопленный к настоящему времени в этой области фактический материал показывает необходимость комплексного изучения геохимических процессов, протекающих при закреплении пород. Подход С. Д. Воронкевича (24) к закрепленным массивам как существенно обособленным целостным техногенно-геохимическим системам с присущими им закономерностями

может служить методической основой для комплексной оценки влияния на свойства пород процессов, протекающих в этих системах.

Взаимодействия в системе инъекционные материалы — грунт начинаются с момента начала инъекционного процесса, который, по определению С. Д. Воронкевича (32), представляет собой принудительное распространение инъекционных растворов в пустотном пространстве пород и связанный с этим процесс пропитывания массива на возможно большее расстояние от точки инъекции. Во времени инъекционный процесс ограничен длительностью действия избыточного давления временем гелеобразования. При движении раствора во время инъекции его свойства меняются. Это вызвано разбавлением раствора, взаимодействием его с породами и подземными водами, процессами в самом растворе, предшествующими его твердению. Вследствие этих процессов меняются плотность, вязкость раствора, агрегатное состояние, химическая активность, время гелеобразования. Раствор в процессе инъекции следует рассматривать как многофазовый, многокомпонентный, высококонцентрированный флюид с переменным химическим составом и изменяющимися физическими свойствами. Таким образом, основным результатом химических и физико-химических процессов взаимодействия грунта и раствора, сопровождающих инъекцию, является изменение технологических характеристик раствора.

Внедрение в массив химических реагентов и образование искусственного цемента вызывает нарушение равновесия в закрепляемом массиве. Это обусловливает протекание химических и физико-химических процессов после окончания инъекции.

Процессы, происходящие при взаимодействии инъецируемых растворов, их компонентов и продуктов искусственной цементации с твердой, жидкой и газообразной составляющими грунта после окончания инъекции и изменяющие его физико-механические и фильтрационные свойства, предлагается называть постинъекционными. Результатом постинъекционных процессов, в отличие от процессов, сопровождающих инъекцию, является изменение свойств закрепленных и окружающих их грунтов.

При изучении взаимодействия техногенных материалов с грунтом можно выделить две стадии: 1 — инъекционную и 2 — постинъекционную. На первой стадии в массив поступает инъекционный раствор, что нарушает существующее равновесие в массиве. Эта стадия заканчивается после прекращения действия основных технологических параметров — избыточного давления и гелеообразованяя. Продолжительность ее не более нескольких часов. Следующая за ней вторая стадия

продолжается до тех пор, пока в массиве не устанавливается новое равновесие. Длительность этого процесса измеряется годами. Процессы, происходящие на первой стадии, в достаточной степени технологически контролируемы (давление, время гелеобразования, концентрация раствора). На второй стадии процессы стихийны. На первой стадии происходит интенсивное смешивание в массиве жидкой фазы под действием избыточного давления, для второй стадии характерен затрудненный водообмен, то есть массив в процессе инъекции модно рассматривать как динамическую систему, а в постинъекционный период как термодинамическую.

Таким образом, постинъекционная стадия является важной с точки зрения оценки конечных результатов закрепления. Однако для изучения постинъекционных процессов необходимо рассматривать во многом обуславливающие их процессы, сопровождающие инъекцию. Эти процессы едины по своей химической и физико-химической сути, непрерывно следуют одни за другими.

Постинъекционные процессы представляют собой комплекс разнообразных гетерогенных химических и физико-химических реакций и процессов, протекающих в закрепленном массиве. Гетерогенная реакция включает в себя несколько этапов: подвод вещества в сферу реакции, химическое взаимодействие и отвод продуктов реакция. Таким образом, постинъекционные процессы следует рассматривать как совокупность процессов, имеющих как химическую так и физическую природу.

Важными характеристиками постинъекционных процессов являются их направленность и продолжительность. Под направленностью понимается снижение или усиление во времени положительного эффекта, полученного при закреплении грунта. Продолжительность постинъекционных процессов следует ставить в соответствие с проектным сроком службы закрепленного массива. В случае отрицательной направленности постинъекционных процессов время снижения положительного эффекта должно быть на много больше срока службы закрепленного При наличии быстро протекающих постинъекционных процессов, усиливающих положительный эффект, можно проводить закрепление грунтов, существенно снизив количество инъекционных материалов. постинъекционных процессов необходимо оценить их интенсивность и результат воздействия и область массива, в которой они будут протекать. Знание закономерностей постинъекционных процессов позволит оценить:

- 1) конечный результат закрепления;
- 2) долговечность закрепленного массива;

- 3) целесообразность применения того или иного раствора в конкретной инженерно-геологической обстановке;
- 4) возможность целенаправленного использования постинъекционных процессов для повышения эффективности применения раствора;
 - 5) воздействие инъекционного закрепления на окружающую среду.

1.3. Факторы, определяющие интенсивность постинъекционных процессов

Протекание постинъекционных процессов обусловлено нарушением равновесия в закрепленном массиве, которое вызвало внедрением в него значительных количеств веществ, не свойственных природной обстановке, и изменением миграционных параметров среды. Интенсивность постинъекционных процессов определяется химической и физико-химической активностью вносимых в грунт веществ и компонентов массива — пород, подземных вод и газов, условиями массопереноса, давлением, температурой.

Основной объем инъекционных работ, в особенности с применением химических растворов, приходится на осадочные породы зоны гипергенеза, реже закреплению подвергаются магматические и метаморфические породы, которые в естественном состоянии, как правило, обладают приемлемыми инженерногеологическими свойствами. Для зоны гипергенеза уже на небольшой глубине характерны незначительные колебания температуры и давления (79), поэтому роль этих факторов не рассматривается. Объектом закрепления являются в основном химически активные породы, свойства которых наиболее чувствительны к изменению параметров среды. Закрепление таких пород направлено на придание им устойчивости к изменению равновесия под влиянием инженерной деятельности человека. Для химически активных пород, которые в той или иной степени растворимы, присущи подземные воды со значительной минерализацией, которые будут принимать участие в постинъекционных процессах. Наличие в закрепленном массиве таких газов, как сероводород, метан и др. может также стать причиной различных геохимических Ha процессов. закрепленный массив, вероятно, оказывают воздействие микробиологические процессы, которые стимулируются введением в грунт инъекционных материалов, содержащих органические вещества (14).

Способность инъекционных растворов улучшать свойства грунтов основана на химических и физико-химических реакциях, протекающих в сравнительно короткое

время, что достигается применением реагентов, обладающих значительной активностью. Таким образом, закрепленный массив состоит из активных в той или иной степени компонентов.

На скорость постинъекционных процессов оказывает влияние интенсивность миграции вещества в массиве, которая во многом зависит от преобладающего механизма массопереноса: конвективного или диффузионного (65). От скорости миграции зависит интенсивность поступления вещества в сферу и из сферы реакции. Она может являться лимитирующей стадией постинъекционных процессов, то есть определять их общую интенсивность. Рассмотрим подробнее перечисленные факторы.

Химическая и физико-химическая активность пород определяется активностью составляющих их минералов. При закреплении пород основное значение будет иметь химическая активность минералов по отношению к инъекционному раствору и подземным водам, измененным в результате закрепления. Процессы, возникающие на контакте породы с продуктами твердения, будут играть существенно меньшую роль, так как реакции между твердыми веществами происходят чрезвычайно медленно.

Интенсивность процессов на границе раздела жидкость — минерал зависят от таких характеристик твердой фазы, как растворимость, скорость растворения. Об активности минерала дает представление его растворимость, связанная с величиной энергии кристаллической решетки (141). В случае протекания реакция в жидкой фазе растворимость характеризует максимальное количество вещества, способного перейти в раствор, то есть вступить в реакцию. Интенсивность этого процесса определяется скоростью растворения минерала. Поэтому, при прочих равных условиях минералы с большей скоростью растворения будут обладать большей химической активностью. Скорость растворения минералов оказывает большое влияние на общую скорость природных гетерогенных химических реакций, многих так как лимитирующей стадией во многих процессах (40). При оценке химической активности минерала необходимо учитывать, к какому типу относятся процесс его растворения: Минералы, диффузионному, кинетическому или промежуточному (65).растворяющиеся по кинетическому типу, имеют малые абсолютные значения скорости растворения (кварц, ангидрит) в отличие от минералов, растворяющихся по диффузионному типу (галит, гипс, кальцит). Например, растворимость кварца и кальцита в дистиллированной воде примерно одинакова (около 10 г/л), однако скорость растворения кварца настолько мала, что его можно считать практически нерастворимым и достаточно химически инертным.

Для осадочных пород без жестких кристаллических связей при наличии в них глинистых минералов показателями активности, которые учитываются при инъекционном закреплении, могут служить емкость поглощения и сорбционная емкость (31), показывающая максимальное количество компонентов раствора, поглощенное грунтом при движении через его поровое пространство. Сорбционная емкость является суммарной характеристикой всех процессов (адсорбции, абсорбции, химического воздействия, кинетической коагуляции и др.), которые переводят компоненты раствора в твердую фазу.

Химическая активность подземных вод. Для характеристики активности подземных вод используются такие показатели, как концентрация отдельных компонентов, общая минерализация, ионная сила раствора, активная концентрация ионов, водородный показатель, окислительно-восстановительный потенциал. Химическая и физико-химическая активность материалов, вносимых в грунт, складывается из активности инъекционного раствора, продуктов твердения и неотвержденных компонентов раствора. Неотвержденные компоненты инъекционного раствора, смешанные с подземными водами, получили название постинъекционных растворов. Такие растворы отличаются OT инъекционных более низкой концентрацией, наличием в составе компонентов подземных вод и продуктов реакции инъекционного раствора породами И подземными водами. Активность инъекционных и постинъекционных растворов характеризуется теми же показателями, что и активность подземных вод. Эти показателя по своим значениям могут существенно отличаться от природных. Например, концентрация инъекционных растворов превышает в сотни и тысячи раз концентрации природных растворов, ведущих к литификации пород, что является одной из причин несравнимо меньшей скорости природных процессов. Водородный показатель инъекционных растворов колеблется в широких пределах от 4 (синтетические смолы) до 12 растворы на основе силиката натрия), в то время как значения рН подземных вод обычно составляют 6,0— 8,5.

Многие инъекционные растворы обладают способностью к образованию комплексных соединений, так как содержат в своем составе как элементы-комплексообразователи (алюминий, железо, хром), так и леганды (оксалат-ион). Образование комплексных соединении с компонентами подземных вод нарушает равновесие в системе минерал — подземные воды и способствует разложению минерала вследствие отвода продуктов реакции от поверхности растворения.

Растворимость твердой фазы увеличивается с увеличением концентрации легандов и элементов-комплексообразователей, а также возрастает прямо пропорционально увеличению констант устойчивости комплексных соединений, образуемых компонентами твердой фазы в растворе (82).

Важную роль при оценке химической активности жидкой фазы будет играть миграционная способность техногенных элементов и соединений. Химическая и физико-химическая активность продуктов твердения инъекционных растворов наряду с реакционной способностью обусловлена их строением, возникающим в процессе структурообразования. Различают четыре основных механизма структурообразования: взаимопрорастание кристаллов, поликонденсация, полимеризация и коагуляция (32). Образующиеся при этом вещества состоят из двух элементов: пространственной структуры и жидкости, заполняющей пустотное пространство. Состав жидкости формируется за счет компонентов раствора, не вовлеченных в реакцию, продуктов обменных реакций И веществ, выделяющихся поликонденсации. Активность продуктов твердения определяется активностью твердой и жидкой фазы. При оценке активности жидкой фазы следует учитывать фильтрационные и диффузионные параметры продуктов твердения, которые будут определять интенсивность поступления вещества в сферу реакции.

Для исследования постинъекционных процессов в закрепленном массиве выделялись бинарные системы, в которых существуют наиболее контрастные геохимические условия. Такой подход к изучению сложных и многообразных процессов, на наш взгляд, является методически целесообразным. Рассмотрим особенности таких систем на примере тампонажного закрепления пород гелеобразующими растворами.

Система инъекционный раствор — подземные воды. При инъекции в массиве возникает зона, где концентрация раствора меняется от исходной до нулевой. Компоненты подземных вод в этой зоне могут как способствовать, гак и препятствовать гелеобразованию раствора. В результате гидродинамической дисперсии раствора и химических процессов в зоне разбавления меняется состав подземных вод, что приводит к формированию постинъекционных растворов. Такие растворы могут обладать агрессивностью по отношению к породам.

Система гель — подземные воды. Эту систему можно рассматривали как трехкомпонентную: скелет геля — интермицеллярная жидкость геля — подземные воды. В ней существуют условия для встречной диффузия компонентов подземных

вод и интермицеллярной жидкости. В том случае, если эти компоненты взаимодействуют между собой, реакция может протекать: в подземных водах, в интермицеллярном пространстве геля, на поверхности скелета геля. При этом меняются состав и свойства геля и состав подземных вод.

Система породы — постинъекционные растворы. При контакте породы с раствором происходят различные процессы: адсорбция, ионный обмен, химические реакции. Для пород с жесткими кристаллическими связями первые два процесса незначительны. Химические реакции породы с растворами могут идти как с образованием, так я без образования новой фазы. К реакциям без образования твердой фазы относятся взаимодействие между многими окислами и гидроокислами с кислотам (4). Такие реакции являются нежелательными в массиве. Реакции, происходящие с образованием новой твердой фазы, могут идти как с увеличением, так я с уменьшением суммарного объема твердой фазы и, следовательно, повлиять на фильтрационные свойства пород. В этой системе изменения будет претерпевать не только порода, но и раствор. Взаимодействие с породой может в отдельных случаях вызвать отверждение непрореагировавших компонентов раствора.

Система гель — порода. В этой системе наиболее активные процессы могут протекать при взаимодействии жидкой фазы геля с породой. Твердая фаза гелей обычно достаточно инертна.

После выделения бинарных систем изучались на основе лабораторных и натурных наблюдений качественные и количественные закономерности процессов, протекающих в них, я оценивалось воздействие этих процессов на свойства закрепленного массива. В закрепленном массиве изучались изменения условий массопереноса и геохимических параметров во времени, а также изменение наиболее важных с инженерно-геологической точки зрения свойств пород под воздействием постинъекционных процессов. При тампонирования пород таким свойством может служить коэффициент фильтрации пород. Конечным результатом изучения постинъекционных процессов является типизация геохимических условий с точки зрения выбора оптимального инъекционного раствора. В данной работе рассмотрено воздействие силикатных растворов на такую активную геохимическую систему, какой являются гипсоносные породы.

1.4. Цели я задачи исследования

Постинъекционные процессы значительной степени определяют В эффективность закрепления стабильность массивов пород И достигнутого положительного эффекта. Эти показатели имеют особую важность противофильтрационных завес, созданных с целью защиты от растворения растворимых пород в основания плотин. В этом случае снижение эффективности завесы во времени может отрицательно повлиять на безопасность эксплуатации сооружения.

Противофильтрационные завесы, рассматриваемые как закрепленные участки в основании плотин, имеют следующие особенности:

- 1) длина завесы во много раз превышает ширину, то есть в плане она может рассматриваться как линейный элемент, обладающий низкой водопроницаемостью;
- 2) завеса существует в области высоких гидравлических градиентов, вызванных ее созданием;
- 3) геохимические условия техногенной среды района завесы существенно отличаются от окружающей ее природной среды;
- 4) после создания завесы происходит изменение интенсивности массопереноса вещества в массиве.

Для обеспечения надежной работы завеса должна отвечать следующим требованиям:

- 1) обладать высокой плотностью и быть достаточно однородной навеем протяжении;
 - 2) обладать устойчивостью к гидродинамическому воздействию потока;
 - 3) обладать химической устойчивостью и долговечностью.

Указанные особенности обстановки обуславливают В районе завесы разнообразные интенсивные постинъекционные Требования, процессы. предъявляемые к завесам, определяют большую значимость этих процессов при оценке надежности работы завесы. Таким образом, представляется целесообразным с практической я методической точки зрения изучать постинъекционные процессы, возникающие после создания противофильтрационных завес.

При наличии растворимых пород в основании плотин постинъекционные процессы могут повлиять на их сохранность, поскольку, во-первых, эти породы подвергаются воздействию постинъекционных растворов; во-вторых, эти процессы определяют долговечность завесы и, следовательно, эффективность защиты пород от растворения.

Убедительным примером объекта, где оценка влияния постинъекционных процессов сохранность растворимых на пород является практической необходимостью, служит Камская ГЭС, основание которой слагают трещиноватые карбонатные гипсоносные породы. Здесь в условиях действующего сооружения производилось инъекционное доуплотнение малоэффективной цементационной завесы щавелевоалюмосиликатным раствором. Применение щелочного силикатного раствора трещиноватых гипсоносных породах не имеет аналогов практике гидротехнического строительства. В связи с этим встал вопрос о сохранности гипса и вообще о целесообразности такого мероприятия (149).

В связи с изложенным **цель работы** заключалась в изучении направленности, характера и интенсивности постинъекционных процессов, возникших при изменении геохимической обстановки в результате применения силикатных растворов и их влияния на химическую устойчивость гипса и тампонажного геля в связи с оценкой качества и долговечности завесы. Для достижения названной цели в работе поставлены следующие задачи:

- 1. Исследовать химические я физико-химические закономерности образования постинъекционных растворов при уплотнении силикатными растворами гипсоносных скальных массивов с минерализованными подземными водами. Эта задача включает:
 - изучение процессов, происходящих при смешивании силикатного раствора с подземными водами;
 - выявление роли диффузиии компонентов жидкой фазы геля в формировании постднъекционных растворов;
 - анализ изменений химического состава подземных вод в районе противофильтрационной завесы.
- 2. Исследовать химическую устойчивость гелей в теле завесы при их взаимодействии с минерализованными подземными водами.
- 3. Исследовать механизм взаимодействия кремнеземсодержащих постинъекционных растворов с гипсом с целью оценки его химической устойчивости.
- 4. Дать количественную оценку влияния формирования и развития во времени специфической техногенно-геохимической обстановки на фильтрационные параметры пород и завесы.

Выбор Камской ГЭС в качестве объекта для изучения постинъекционных процессов обусловлен следующими причинами:

- высокой химической активностью гипса, залегающего в основании этой плотины, и силикатных растворов, применяемых при создании завесы, что обусловливает активное проявление постинъекционных процессов;
- наличием данных многолетних режимных гидрохимических и гидродинамических наблюдений и данных по инженерно- геологическому строению основания плотин, что позволяет проследить возникновение и изменение во времени техногенно-геохимической обстановки после создания завесы, оценить изменение фильтрационных параметров пород;
- большой практической значимостью результатов по оценке химической устойчивости гипса и фильтрационных параметров пород в условиях действующей плотины.

При инженерно-геологической характеристике пород основания Камской ГЭС использовались материалы изысканий для строительства института Гидропроект. Для уточнения литологических особенностей пород и форм нахождения в них гипса на сканирующем электронном микроскопе изучено 10 образцов, а также просмотрено 10 шлифов.

Изучение изменения гидродинамических и гидрохимических условий в основании плотины производилось на основе фондовых материалов и анализе данных режимных наблюдений, производимых Гидроцехом Камской ГЭС. Приведен ряд контрольных анализов вод.

Закономерности формирования техногенных вод в районе завесы изучались путем приготовления смесей ЩАС золя с растворами электролитов и подземными водами и изучения изменения их химического состава во времени. Для экспериментов использованы 5—6 соотношений золь — разбавитель и 8 разбавителей, то есть проведено 45 опытов продолжительностью до 8 месяцев.

Проведено изучение изменения химического состава при контакте растворов с гелем (18 опытов) продолжительностью 120—144 суток. Состав и структура гелей после контакта с растворами и гелей, образовавшихся из смесей золя с растворами, изучались на рентгеновском дифрактометре, многоканальном рентгеновском спектрометре, дериватографе, сканирующем и просвечивающем электронных микроскопах и анализаторе структур. Изучено изменение состава различных растворов при взаимодействии с гипсом (6 опытов продолжительностью 6 месяцев). Для исследования влияния постинъекционных растворов на гипс в динамических условиях

сконструирована автоматическая фильтрационная установка, на которой проведено 17 опытов с различными растворам продолжительностью от часа до 48 суток. Состав и строение новообразований на гипс изучались на сканирующем электронном микроскопе и рентгеновском дифракгометре. Проведены 4 опыта по изучению процессов при контакте геля с породами продолжительностью 6 месяцев. Химические анализы растворов производились по методикам, разработанным в Проблемной лаборатории МГУ.

Оценка изменения коэффициентов фильтрации пород основания Камской ГЭС производилась путем обратных расчетов по программе, составленной в Проблемной лаборатории МГУ на ЕС ЭВМ 1022. Произведено более 200 расчетов, занимающих 7 мин. машинного времени каждый.

Глава 2. ИНЖЕНЕРНО-ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАЙОНА СТВОРА КАМСКОЙ ГЭС

2.1. Инженерно-геологическая характеристика района

Камская ГЭС построена в 1954 году ниже впадения в р. Кама р. Чусовой и в настоящее время находится в черте г. Перми. Расчетный напор плотины 21 м, ее длина 2,5 км. Водосливная бетонная гидроэлектростанция длиной около 400 м расположена в русле реки около ее крутого правого берега.

Район приурочен к восточной окраине Восточно-Европейской платформы, граничащей с Предуральским краевым прогибом. Створ плотины находится в северной части синклинали, разделяющей Краснокамско-Полазнинский вал и Лобановскую валообразную зону. Ось синклинали погружается на запад — юго-запад. На участке плотины породы падают моноклинально вниз по течению реки (рис. 2.1.).

В зону влияния сооружения входят шешминский (P_2 ss) и соликамский (P_2 sl) горизонты уфимского яруса верхней перми, залегающие на иренском горизонте кунгурского яруса нижней перми (P_1 ir). Эти отложения завершают толщу палеозойских отложений мощностью 1800—2300 м (III). Четвертичные отложения в основании бетонной плотины отсутствуют и в настоящей работе не рассматриваются.

Шешминский горизонт сложен фациально изменчивыми песчаниками, алевролитами, аргиллитами, которые ниже сменяются породами Соликамского горизонта — известняками, мергелями, доломитами с линзами гипса. Иренский горизонт состоит из гипсо-ангидритовых и известняково-доломитовых пачек и является региональным водоупором. Самой верхней является лунежская пачка гипсов и ангидритов.

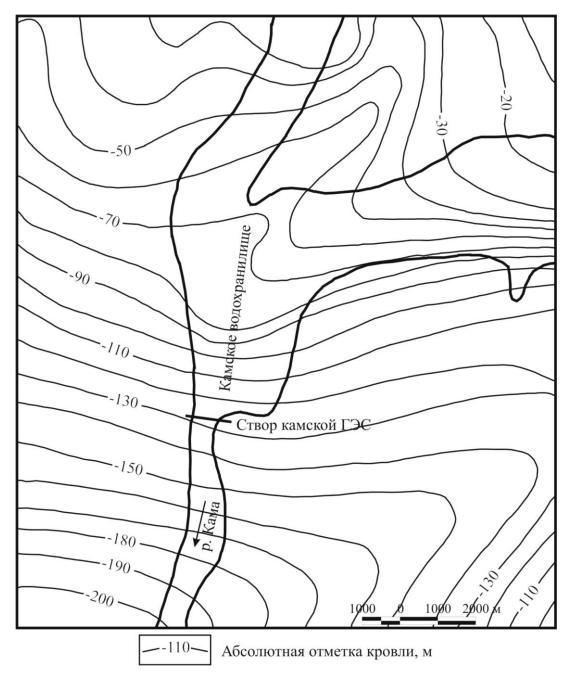


Рис. 2.1. Схематическая структурная карта по кровле артинского яруса (P_1 аг) района Камской ГЭС.

В пермском Приуралье пермские карбонатно-сульфатные отложения, в основном иренского горизонта, закарстованы. Развитие карста определяется условиями залегания карстующихся пород в разрезе. В районе створа плотины эти отложения перекрыты некарстующимися слабоводопроницаемыми в вертикальном направлении породами, что препятствует развитию карста.

В северном направления происходит поднятие кровли пород иренского горизонта и в районе Чусовского мыса Камского водохранилища в 400—500 м от створа плотины они залегают на небольшой глубине. До создания водохранилища в

нижней части крутого камского берега под отложениями Соликамского горизонта обнажались гипсы иренского горизонта. Чуковской мыс с активным карстом входит в состав Полазнинско-Шалашнинского карстового района (96). После создания водохранилища отмечалась активизация карста. Здесь развиты многочисленные воронки, котловины, карстовые овраги, рвы, колодцы и пещеры.

Проявлялся карст ниже русел рек в зоне подрусловой циркуляции. Вблизи устья р. Чусовой в гипсах лунежской пачки были вскрыты полости с вертикальным поперечником до 7,6 м в интервале глубин 13—38 м (44, 97).

Литологическая характеристика пород основания Камской ГЭС дана А. А. Турцевым (157, 158), А. М. Кузнецовым (84, 85), Д. П. Прочуханом и др. (125), Г. К. Маменко (98, 99) и др. в связи с инженерно-геологическими изысканиями для строительства плотины. Для уточнения литологии и в частности гипсоносности пород, находящихся в зоне ведения инъекционных работ, автором были изучены наиболее характерные образцы керна инъекционных и контрольных скважин. Образцы исследовались в шлифах, под сканирующим электронным микроскопом (Квикскан-107), рентгенометрически, производился их химический анализ.

Основанием бетонной плотины служат следующие породы, описание которых дается сверху вниз.

Непосредственно под плотиной залегают песчаники, алевролиты, аргиллиты, известняки шешминского горизонта мощностью 5—10 м. Наиболее распространены аргиллиты (местное название ваппы), реже — алевролиты. Известняки и песчаники имеют подчиненное значение в разрезе (рис. 2.2.). Аргиллиты серого, зеленоватого, коричневого и темно-коричневого цвета, легко разрушаются при потере естественной влажности по криволинейным поверхностям. При участии 3. А. Созыкиной производилось петрографическое изучение шлифов, описание которых приведено ниже.

Алевритистый известковистый аргиллит. Структура породы алевро-пелитовая с размером алевритовых частиц 0,01—0,05 мм. Алевритовая примесь составляет 10—20 % породы, располагается в ней беспорядочно, таблитчатые зерна обычно взаимно-параллельно. Алевритовая примесь представлена табличками плагиоклазов, частично замещенных карбонатом, остроугольными обломками кварца, глауконитом, чешуйками гидрослюды, мусковита, гидробиотита. Известковая примесь (10—15 %) распределена в породе беспорядочно в виде отдельных зерен. Основная масса породы

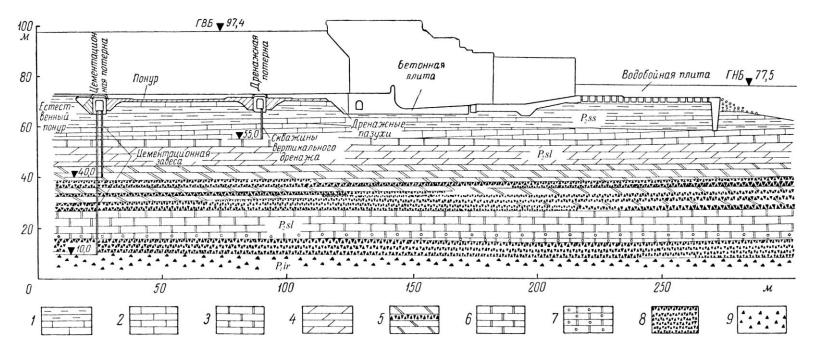


Рис. 2.2. Геологический разрез основания Камской ГЭС [89]. P_2 ss — шешминский горизонт: 1 — аргиллиты, алевролиты с прослоями известняков; P_2 sl — соликамский горизонт: 2 — известняки, 3 — доломиты, 4 — мергели, 5 — мергели и доломиты с прослоями и линзами гипса, 6 — доломиты, 7 — доломиты глинистые; P_1 ir — иренский горизонт: 8 — гипсы, 9 — ангидриты.

(60—70 %) представлена глиной бурого цвета, вероятно глауконит-хлоритового состава с примесью мелкозернистого карбоната.

Алевролит известково-глинистый. Структура породы пелито-алевритовая с размером обломочных зерен от 0,05 до 0,1 мм (крупный алеврит). Порода состоит на 40-50% из обломков, сцементированных карбонатно-глинистым, базальным цементом. Обломки представлены округлыми зернами глауконита, таблитчатыми зернами полевого шпата (плагиоклазы), часто значительно разрушенными и замещенными частично карбонатом. В качестве обломков отмечается также кварц, реже мусковит, хлорит, гидромусковит, обломки кремнистых пород, гидробиотит. Аутигенная примесь представлена карбонатом, составляющим до 10—20 % породы и пиритом. Глинистый цемент микрочешуйчатый. Текстура породы беспорядочная.

Ниже по разрезу залегают преимущественно карбонатные породы соликамского горизонта мощностью 40—45 м. В процессе изысканий они были разделены на 6 пластов. Это разделение носит несколько условный характер ввиду фациальной изменчивости горизонта. Наиболее детально будут охарактеризованы 4 верхних пласта, так как они являются объектом закрепления.

Первый пласт мощностью 4—5 м представлен плитчатыми известняками. Известняк коричнево-серый, окремнелый. Изучение шлифов показало, что порода представляет мелкозернистую плотную массу с редкими вкраплениями агрегатов более крупных кристаллов кальцита. Местами встречаются выделения кальцита в форме раковин. Изредка попадаются кристаллики дисперсного гипса и мельчайшие зерна пирита. Известняк пронизан редкими, но сравнительно крупными порами. Пласт содержит прослои доломита, гипса.

Второй пласт светло-серых доломитов мощностью 2,5—3,5 м содержит прослои доломитовых и известковых мергелей, гипса. Доломит в шлифе представляет однородную мелкозернистую массу, пронизанную кристалликами дисперсного гипса. Глинистое вещество отсутствует. Встречаются тонкие прожилки гипса. Структура мергеля микрозернистая (доломит), пелитовая. В мергеле отмечается обильная органика, редкие чешуйки мусковита, мелкие зерна гипса, также подчеркивающие слоистость. Текстура породы слоистая.

Третий пласт известковистых и доломитовых мергелей мощностью 6—8 м содержит прослои гипса толщиной до 1 см. Мергель как показало изучение в шлифах имеет микрозернистую алевролитовую структуру. В качестве примесей в нем

отмечаются алевритовые зерна кварца, глауконита, чешуйки мусковита, включения гипса.

Четвертый пласт переслаивающихся глинистых доломитов, мергелей с прослоями и линзами гипса имеет мощность 11—19 м. Приведем описание шлифа породы, которая представляет переслаивание доломито-известкового мергеля с известковистым алевролитом. Структура микрозернисто-алевропелитовая алевропелитовая (известковистый алевролит). Мергель состоит из кальцита (30— 40 %), доломита (10—20 %) глинистой (30—40 %) я алевритовой (10—15 %) примесей. Зерна кальцита и доломита имеют размер от 0,006 до 0,018 мм. Алевритовая примесь представлена глауконитом, полевым шпатом, кварцем, мусковитом. Отдельные пластические зерна замещаются монокристаллами карбоната. В качестве аутигенного минерала довольно часто встречается пирит, особенно на границе пород. Контакт пород от резкого до постепенного. Мергель, обогащаясь алевритовой примесью, переходит в алевролит, состоящий из пластического материала (40—50 %) и доломит-кальцитового цемента базального или порового типа. Обломочный материал (0,05—0,1 м) состоит из округлых светло-зеленых, буровато-зеленых зерен глауконита, угловатых зерен кварца, таблитчатых полевых шпатов, чешуйчатых гидрослюд, гидрохлоритов. Часто встречается аутигенный пирит, возможно по глаукониту. Структура породы слоистая.

Пятый пласт глинистых доломитов, темно-серых, тонкослоистых с мощностью около 9 м. Доломиты характеризуются наличием пор размером до 1 мм, которые иногда заполнены доломитовой мукой, гипсом.

Шестой пласт. Полосчатые доломиты мощностью около 3,5 м, содержат дисперсный гипс.

Залегающие ниже ангидриты лунежской пачки иренского горизонта являются водоупором. В долине р. Камы ангидриты в кровле подверглись гидратации и превратились в гипс.

Гипсоносность пород. Исследованию гипсоносности пород основания Камской ГЭС посвящены работы А. М. Кузнецова (84, 85) и других исследователей (158). В дополнение к литературным материалам было проведено изучение керна скважин под сканирующим электронным микроскопом.

Различие форм гипса в основании плотины связано с его различной генетической природой. Согласно имеющимся представлениям (85), накопление сульфата кальция в процессе седиментогенеза на рассматриваемой площади

происходило циклически. Выделено четыре цикла, характеризующиеся сменой карбонатных отложений сульфатными, сопровождавшейся увеличением солености бассейна от нормальной до очень высокой. Для последнего цикла, к которому относятся породы соликамского горизонта, характерны глинисто-карбонатные отложения, накопление которых происходило в сильно опресненном бассейне. Периодические изменения солености бассейна приводили к ритмичному отложению осадков, что обусловило их слоистость, наблюдаемую визуально и при просмотре шлифов. Как считает А. А. Турцев (158), кристаллизация гипса в виде гнезд и в дисперсной форме происходила одновременно с кристаллизацией карбонатов и отложением глинистого вещества.

Наряду с сингенетическим отложением сульфатов кальция в данной толще, по мнению А. М. Кузнецова (85), формировались прослои волокнистого гипса (селенита) в результате диффузии сульфатов в богатые кальцием илистые массы. Волокнистые кристаллы гипса росли параллельно друг другу в вертикальном направлении. Изучение гипса под сканирующим микроскопом показало, что волокна гипса имеют горизонтально-слоистое строение (рис. 2.3.), что можно объяснить ритмическим поступлением вещества.

Подчиненное распространение в породах Соликамского горизонта имеют тонкие секущие прожилки вторичного гипса, заполнившего трещины вследствие кристаллизации из пересыщенных сульфатом кальция водных растворов.

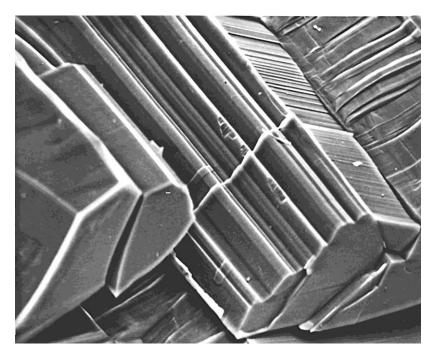


Рис. 2.3. Микростроение волокна гипса-селенита. Увеличение 1000 раз.

Породы основания ГЭС имеют неодинаковую загипсованность по вертикали. Наименее загипсованы отложения шешминского горизонта (до1,3 %) (табл. 2.1, рис. 2.4). Гипс, как правило, находится в рассеянном (дисперсном) состоянии и невидим невооруженным глазом. Под электронным микроскопом в аргиллите (рис. 2.5) и алевролите гипс наблюдается в виде удлиненных кристаллов плохой сохранности. Реже он встречается в виде кристаллов размером до нескольких сантиметров. На рис. 2.5 показан такой кристалл и его фрагмент.

Таблица 2.1. Содержание гипса в породах основания Камской ГЭС (99)

Пласт	Мощность, м	Форма распространения гипса	Среднее содержание гипса в % по весу	
Аргиллиты и алевролиты	5—7	дисперсный, отдельные кристаллы до 5 м	1,3	
Известняки плитчатые	4—5	дисперсный	2,0	
Доломиты	2,5—3	мелкие включения, прослои до 0,5 м	15,9	
Мергели известковистые	6—8	дисперсный, заполнитель трещин	3,1	
Гипсоносные мергели и доломиты	11—19	прослои, линзы суммарной мощности около 9,5 м	35,2	
Доломиты глинистые	9,0	дисперсный	4,9	
Доломиты 3,5		дисперсный	12,6	
Гипс	5,0	-	100	
Ангидрит	115	-	-	

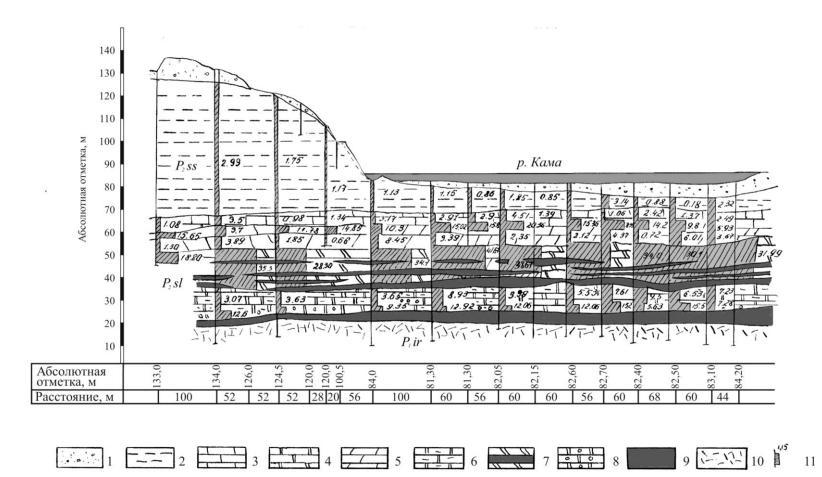


Рис. 2.4. Гипсоносность пород по створу Камской плотины (по данным изысканий для строительства). 1 — песчано-галечные отложения русла и надпойменной террасы, 2 — аргиллиты, алевролиты с прослоями известняков, 3 — известняки, 4 — доломиты, 5 — мергели, 6 — доломиты, 7 — мергели и доломиты с прослоями и линзами гипса, 8 — доломиты, 9 — гипсы, 10 — ангидриты, 11 — среднее содержание гипса в %.

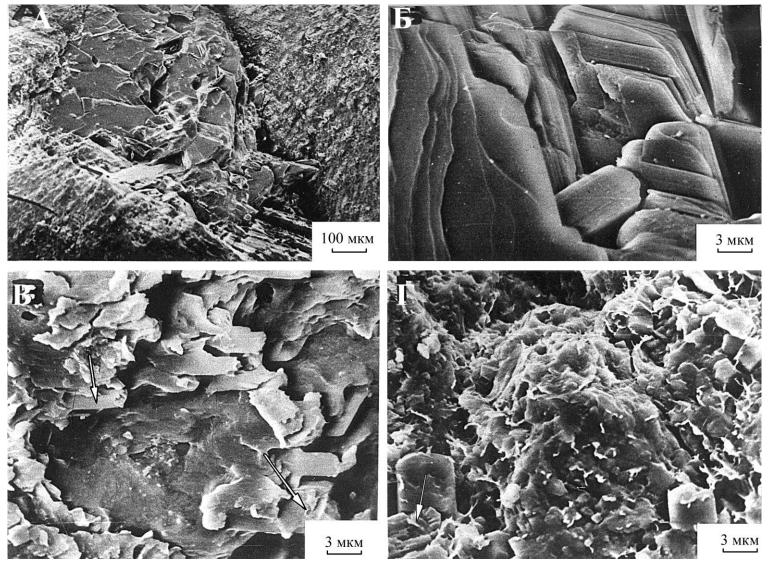


Рис. 2.5. Гипс в породах шешминского горизонта: а, б — кристалл в аргиллите, дисперсный гипс; в — в аргиллите; г — в алевролите (показан стрелками). Скол перпендикулярный напластованию

В сульфатно-карбонатной толще в целом наблюдается увеличение содержания сульфата кальция вниз по разрезу (рис. 2.6). Наибольшее количество гипса приурочено к доломитам, где среднее его содержание составляет 15 %, наименьшее — к мергелям (3 %) (85).

Наиболее распространенными являются прослои волокнистого гипса (рис. 2.3) мощностью от долей миллиметра до 0,5 м. Количество их значительно, например, на 10 см керна насчитывается до 50 слоев. Мощность слоев выдержана на значительном расстоянии. Контакт гипса с вмещающими породами ровный (рис. 2.7 а), при раскалывании по нему образуются гладкие поверхности.

Рассеянный гипс встречается в различных формах: от микроскопических кристаллов и их сростков (рис. 2.7 б, в) до гнезд и линз, образованных беспорядочно ориентированными кристаллами с примесью вмещающих пород (рис. 2.7 г).

Трещиноватость пород. Породы на участке створа плотины характеризуются неоднородной трещиноватостью. На фоне тектонической трещиноватости получили развитие трещины, связанные с гидратацией ангидрита (157), а также разгрузкой пород вследствие речной эрозии. Определенную роль на характер трещиноватости оказали влияние как процессы растворения гипса, так и отложение этого минерала в трещинах.

Трещиноватость пород в период инженерно-геологических изысканий для строительства изучалась в горных выработках и с помощью опытно-фильтрационных работ — откачек и нагнетаний. Установлено, что в породах шешминского горизонта развиты крутопадающие трещины, простирающиеся параллельно направлению длины реки. Наиболее трещиноваты песчаники и известняки, в меньшей степени более глинистые разности пород, в которых развиты волосяные трещины. Вниз по разрезу трещиноватость затухает.

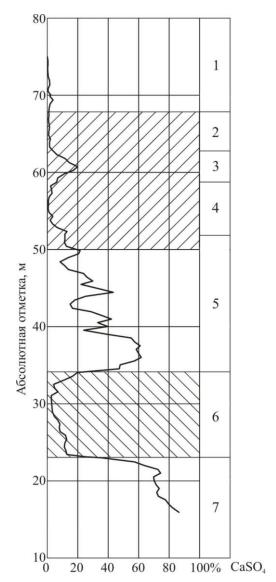


Рис. 2.6. Содержание сульфата кальция в породах основания Камской ГЭС. 1 — песчано-глинистые отложения шешминского горизонта; 2—6 — отложения соликамского горизонта: 2 — плитчатые известняки, 3 — доломиты, 4 — известковистые мергели, 5 — гипсоносные мергели и доломиты, 6 — глинистые доломиты; 7 — гипсы и ангидриты иренского горизонта. Штриховкой показаны водоносные горизонты [85].

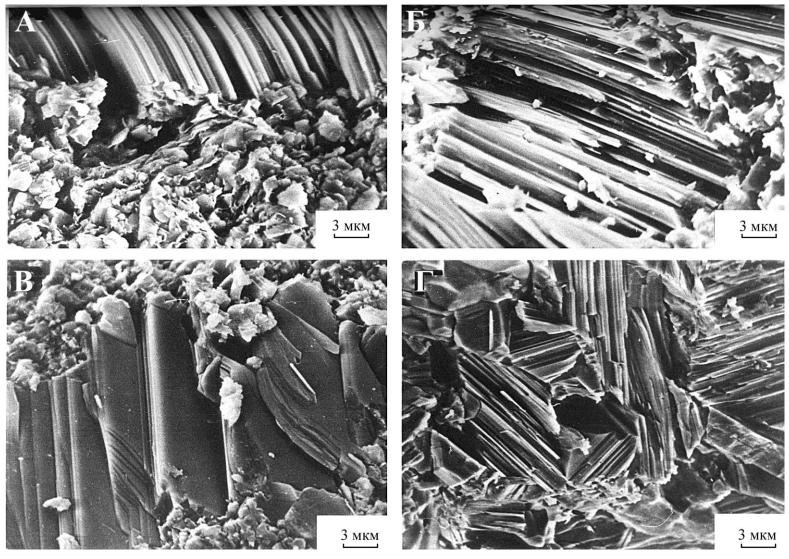


Рис. 2.7. Гипс в породах соликамского горизонта: а — контакт гипса-селенита с доломитовым мергелем, б, в — включения гипса в доломитовом известняке, г — гнездо гипса в доломитовом мергеле; а, г — перпендикулярный, б, в — параллельный напластованию скол

Породы Соликамского горизонта разбиты трещинами, простирающимися в меридиональном направлении. Для этой толщи характерны локальные участки с высокой степенью трещиноватости. Трещиноватость уменьшается по направлению погружения пластов пород и в сторону бортов долины. Следует отметить, что в обоих горизонтах встречена горизонтальная трещиноватость (98).

Гидрогеологическая обстановка, существовавшая в естественных условиях, в значительной степени изменилась после строительства ГЭС и в процессе ее эксплуатации. Поэтому при рассмотрении гидрогеологической обстановки целесообразно выделить три этапа: 1 — до создания водохранилища (1954 г.); 2 — с 1954 г. до конца 70-х годов, характеризующийся изменением гидродинамической обстановки и недостаточно эффективной работой противофильтрационных устройств в новых условиях; 3 — с начала 80-х годов, когда отмечается изменение гидрогеологических условий после доуплотнения цемзавесы силикатным раствором. В данном разделе будет рассмотрена обстановка, существовавшая в естественных условиях (первый этап). Два других этапа будут освещены в разделе 2.2.2 настоящей главы и в главе 5.

Гидрогеологические условия рассмотрены в работах А. Е. Орадовской, В. П. Зверева, Г. К. Маменко (64, 98, 116). В основании ГЭС выделены три водоносных горизонта: шешминский, верхнесоликамский и нижнесоликамский. Пологопадающие в сторону нижнего бьефа пласты пород выклиниваются и последовательно обнажаются в верхнем бьефе. Район выклинивания пород шешминского и Соликамского горизонтов площадью около 7 км, расположенный в 0,5 км от створа плотины, является областью питания верхнесоликамского и нижнесоликамского водоносных горизонтов. Горизонты являются напорными, уровни подземных вод в них были на 2—3 м выше уровня реки, вследствие чего происходила разгрузка этих вод в долину реки. Такой тип разгрузки относится к субаквальной (183). По мере погружения пород происходит снижение их трещиноватости и водоносности. Подземные воды оказываются в своеобразном мешке, открытом на участке выхода пород и практически закрытом в нижнем бьефе (116).

Шешминский водоносный горизонт приурочен к менее глинистым разностям шешминских отложений. Водоупорными породами служит слой аргиллитов, залегающих в нижней части разреза. Мощность этого слоя колеблется в пределах 1,5—3,5 м (98). В естественных условиях этот горизонт имел напор, который устанавливался на уровне реки. Породы горизонта характеризуются резкой

фильтрационной анизотропией. Они хорошо проницаемы по направлению вдоль реки, менее проницаемы — поперек нее и весьма трудно проницаемы в вертикальном направлении. Фильтрационные характеристики толщи даны в таблице 2.2.

Таблица 2.2 Фильтрационные свойства пород основания Камской ГЭС (98)

Пласт	Средняя глубина залегания	Удельное водог л/ми	Средний коэффициент		
Timaci	кровли пласта, м	максимальное	среднее	фильтрации, м/сут	
Аргиллиты и алевролиты	0	-	-	0,5—1	
Известняки плитчатые	6	1,25	0,09	0,3	
Доломиты	10	0,78	0,2	0,3	
Мергели известковистые	13	0,91	0,3	0,6	
Гипсоносные мергели и доломиты	20	0,14	0,01	0,009	
Доломиты глинистые	37	0,56	0,02	0,3	
Доломиты полосчатые	46	-	-	0,02	
Гипс	50	0,0 0,0		0,0	
Ангидрит	55	0,0	0,0	0,0	

Воды этого горизонта имели сульфатно-кальциевый и сульфатно-натриевый состав с минерализацией 0,3—0,4 г/л в верхней части и 4—7 г/л в нижней части.

Верхнесоликамский водоносный горизонт формируется в пластах плитчатых известняков, доломитов и известковистых мергелей. Горизонт напорный, водоупорной кровлей служат шешминские отложения, водоупорной подошвой — пласт гипсоносных мергелей и доломитов мощностью 11—19 м. Эти породы водоупорны только в районе створа плотины на протяжении 1,5—2 км. В верхнем и нижнем бъефе верхнесоликамский горизонт сливается с нижнесоликамским.

Горизонт имеет неоднородную водообильность. Гидравлическое опробование показало, что на отдельных участках значения удельных водопоглощений во много раз превышают среднее (табл. 2.2). По данным моделирования на сеточном электроинтеграторе (33) в основании бетонной плотины выделены 12 блоков с проводимостью в пределах от 0,2 до 28,4 мг/сут. С неоднородной обводненностью и существованием зон сосредоточенной фильтрации связано резкое изменение химического состава подземных вод на сравнительно небольшом участке. Здесь были встречены гидрокарбонатные, сульфатные и хлоридные воды с минерализацией от 1,3 до 87 г/л.

Нижнесоликамский горизонт, формирующийся в пластах глинистых и полосчатых доломитов, также напорный. Положение уровней в этом вышележащем горизонте были на 1—3 м выше уровня реки. Водоупорная кровля горизонта — гипсоносные мергели и доломиты, водоупорная подошва — мощная толща гипсов и ангидритов. Горизонт также имеет неоднородное строение. Коэффициенты фильтрации изменяются от 0 до 1,15 м/сут. По химическому составу воды представляют собой сероводородные рассолы, насыщенные сернокислыми солями кальция и магния, с высокой концентрацией хлоридов кальция и магния. В водах отмечается бром до 360 мг/л, йод до 25 мг/л, аммоний, азотнометановые газы. В формировании химического состава этих вод принимали участие рассолы, мигрирующие по трещинам из более глубоких палеозойских пород (116).

Температура верхнесоликамского и нижнесоликамского водоносных горизонтов практически постоянна и составляет 6—7°. Температура вод шешминского горизонта колеблется в пределах 3—13°.

2.2. Необходимость проведения дополнительных мероприятий по защите гипса от растворения

2.2.1. Эффективность работы противофильтрационных устройств

При проектировании Камской ГЭС рассматривались различные варианты защиты гипсоносных пород от растворения. Одним из вариантов была долговечная мерзлотная завеса толщиной 10 м и заглубленная до водоупорных гипсов и ангидритов (156). Предлагалось также обрабатывать гипс различными соединениями с целью создания на его поверхности нерастворимых пленок (13,63), отсыпать соли в начале водонепроницаемого контура сооружения (116).

Учитывая особенности гидрогеологических условий в районе створа, целесообразными были признаны такие мероприятия, которые позволили бы максимально сохранять естественную гидрохимическую обстановку после наполнения водохранилища. Для этой цели были созданы водонепроницаемый понур в верхнем бьефе протяженностью 110м, цементационная завеса в начале понура и вертикальный глубинный дренаж примерно в его середине.

Цементационная завеса состоит из трех частей: правобережной длиной 200 м, русловой и левобережной длиной 70 м, выполненной вдоль устья. Русловая завеса трехрядная, расстояние между скважинами по верхнему и низовому рядам 2 м, по

среднему ряду 1 м, расстояние между рядами 1 м. Завеса создана до пласта водоупорных гипсоносных мергелей и доломитов, скважины верхнего ряда через каждые 4 м доведены до кровли ангидритов. Цементация производилась сверху вниз при давлении 1—10 атм, при этом израсходовано 7500 т цемента. В 1960—1961 гг. сделана дополнительная цементация на русловом участке. Для цементации использовался сульфатостойкий и частично портландский цемент, при дополнительной цементации в него добавлялось до 30 % глины.

Вертикальный глубинный дренаж состоит из одного ряда скважин глубиной около 15 м, расположенных через 5 м. Скважины заполнены гравийно-галечным материалом и соединены общим водоотводящим коллектором.

Завеса предназначалась для снижения фильтрации пресных вод из водохранилища. Предполагалось, что профильтровавшиеся через завесу воды, ненасыщенные сульфатом кальция, будут перехватываться дренажом. Оба эти мероприятия в сочетании с понуром должны были снизить напоры в шешминском и верхнесоликамском водоносных горизонтах и обеспечить условия для разгрузки неагрессивных к гипсу вод из нижележащих горизонтов. По расчетам агрессивные к гипсу подземные воды не должны были достигать загипсованной толщи (101).

По проекту плотность руслового участка завесы по удельному водопоглощению определена в 0,01 л/м. В процессе работы выяснялось, что такой плотности достигнуть не удастся и была установлена контрольная плотность — 0,05 л/мин. Однако, на отдельных участках не удалось достигнуть такой плотности даже после повторной цементации. Эго обстоятельство связано с тем, что цементные суспензионные растворы не могут проникать в трещины с раскрытием менее 0,1 мм. Созданная завеса не смогла обеспечить проектное значение напора, определенное в 27 %. Со временем завеса теряла свою эффективность.

На отдельных участках в верхнесоликамском водоносном горизонте, для которого характерно высокое содержание гипса, гашение напора на завесе упало с 20 % в 1961 г. до 1 % в 1973 г. В некоторых пьезометрах в районе завесы возросли удельные дебиты. Контрольные скважины, пробуренные в 1968 г. в теле цемзавесы, показали, что водопроницаемость плитчатых известняков, по данным гидроопробования, возросла с 0,058 до 0,4 л/мин, в пласте доломитов составила 0,1—0,24 л/мин, в пласте известковистых мергелей — 0,155 л/мин (17, 53, 76).

Таким образом, практика показала, что в условиях Камской ГЭС создание завесы только с применением цементного раствора неэффективно, так как не удается создать достаточной плотности завесы и с течением времени плотность завесы падает.

С 1961 г. производилось включение дренажа на сроки от нескольких часов до 224 дней в году. При работе дренажа происходит снижение уровней во всех водоносных горизонтах, причем в верхнесоликамском и шешминском оно достигает 6—7 м. Вследствие этого снижается противодавление и повышается коэффициент устойчивости сооружения. Однако главная цель — перехват опресненных вод — при работе дренажа не была достигнута. Возникли опасения, что появившиеся признаки растворения гипса в той или иной степени связаны с увеличением фильтрационного расхода в породах основания, вызванного работой дренажа. Поэтому было принято решение законсервировать дренаж.

2.2.2. Изменение гидрогеологических условий после создания плотины

После строительства плотины в основании Камской ГЭС произошли существенные изменения гидродинамических и гидрохимических условий, которые вызваны рядом факторов. Создание водохранилища вызвало изменение напоров подземных вод и фильтрацию из него пресных вод в основании сооружения. Определенное влияние оказали периодическое включение дренажа, уменьшение во времени эффективности цемзавесы, внедрение в массив большого количества цементного отжима при создании завесы, течи в потернах и др.

Контроль за изменением гидрогеологической обстановки с целью оценки сохранности гипса в основании сооружения производится с помощью сети пьезометров и скважин, заложенных в трех водоносных горизонтах. С 1955 г. гидроцехом Камской ГЭС осуществляется наблюдение за химическим составом воды, уровнями и дебитом скважин. Анализ материалов наблюдений позволяет проследить определенные изменения, произошедшие за время эксплуатации ГЭС.

В шешминском водоносном горизонте после строительства плотины в результате создания напора область разгрузки вод нижележащих горизонтов сместилась в сторону нижнего бъефа. Началось опреснение подземных вод, которое особенно интенсивно проявилось в районе правого берега. На некоторых участках величина сухого остатка снизилась с 2—3 г/л в 1958 г. до 0,2—0,5 г/л в 1973 г.,

содержание сульфат-иона существенно уменьшилось, содержание гидрокарбонатного иона увеличилось.

В верхнесоликамском водоносном горизонте после наполнения водохранилища уровни возросла и превышают естественный уровень на 3—6 м. В пределах верховой части понура напоры в этом горизонте ниже, чем в шешминском. Верхнесоликамский водоносный горизонт получает питание на этом участке как за счет минерализованных вод, разгружающихся из нижнесоликамского водоносного горизонта, так и опресненных вод нижележащего горизонта (116).

В первые годы эксплуатации ГЭС в основании понура сформировались участки с опресненными подземными водами, недонасыщенными по гипсу, причем конфигурация их практически не меняется. По данным отдельных скважин минерализация вод снизилась с 2—4 до 0,5—1 г/л и появились гидрокарбонатные воды. Распространение вод различной минерализации вдоль оси завесы перед ее доуплотнением показано на рис. 2.8. Увеличилась водопроницаемость пород на отдельных участках. Так, пьезометр 225 в 1961 г. скважины в 8 м от этого пьезометра в плитчатых известняках имел место провал инструмента на несколько сантиметров. Величина коэффициента фильтрации оценена в 3,5 м/сут (17.).

В нижнесоликамском водоносном горизонте существенных изменений не произошло.

К настоящему времени водоносные горизонты продолжают существовать раздельно как по гидрохимическому, так и по напорному режиму; химический состав вод показан на рис. 2.9 и 2.10. Наибольший напор под зданием ГЭС имеет нижнесоликамский водоносный горизонт, наименьший — шешминский, то есть разгрузка подземных вод осуществляется в русло реки. Уровни всех водоносных горизонтов реагируют на колебания уровня верхнего бьефа.

Через три года после строительства ГЭС в подземных водах отмечено появление щелочных вод с рН до 12. Для многих скважин характерно периодическое повышение щелочности. Щелочные воды находятся главным образом вблизи цементационной потерны. По мнению А. М. Кузнецова, появление таких вод связано с внедрением в массив цементного отжима объемом примерно 62000 м³ с рН=12—13. Однако длительное существование щелочных вод, по-видимому, связанное с другими процессами, например, с коррозией цементного камня тела завесы.

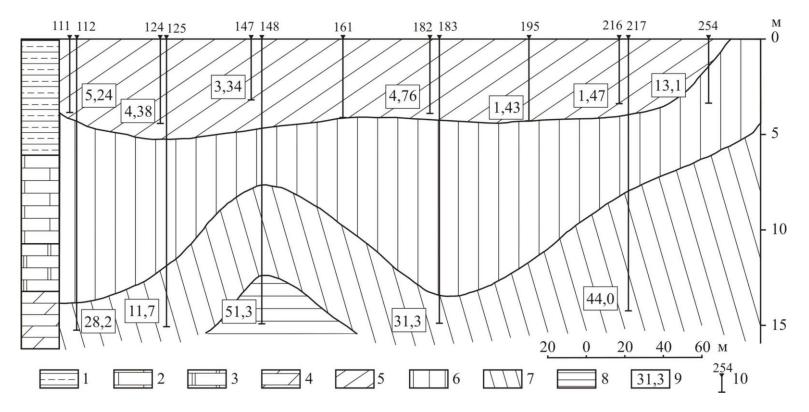


Рис. 2.8. Схематический гидрохимический профиль вдоль оси завесы до её уплотнения силикатным раствором (1974 г.).1 — песчаники, аргиллиты и алевролиты (шешминский горизонт); 2 — известняки; 3 — доломиты; 4 — мергели (2—4 — соликамский горизонт); Минерализация подземных вод, г/л: 5 — менее 1, 6 — 1—5, 7 — 5—10, 8 — более 10; 9 — сумма содержания кальция и магния в мг-экв/л; 10 — пьезометр и его номер

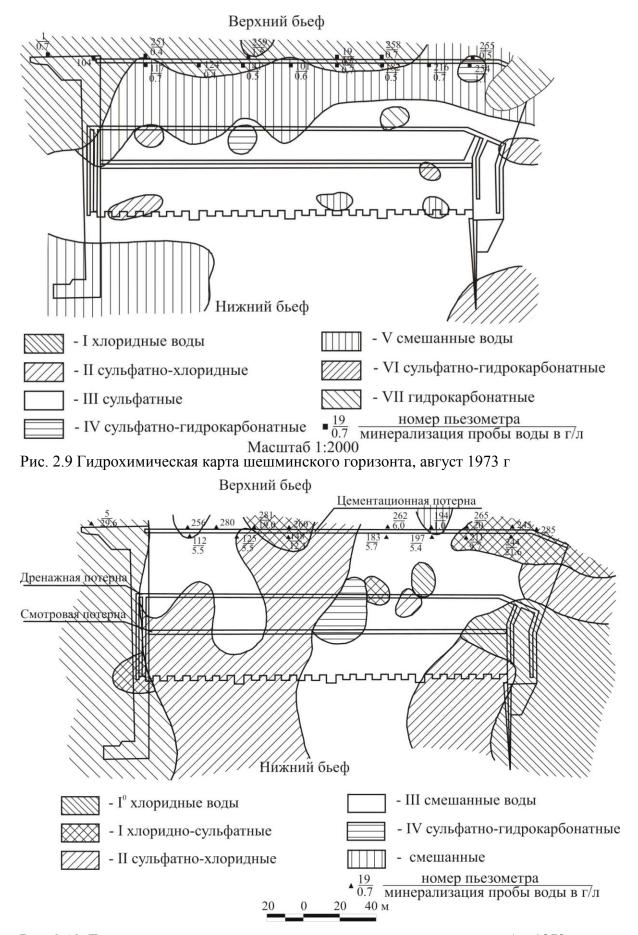


Рис. 2.10. Гидрохимическая карта верхнесоликамского горизонта, октябрь 1973 г.

С 1958 г. в пьезометрах всех водоносных горизонтов отмечены газопроявления. В состав газов входят: метан — от 3 до 86 %, азот — 8—91 %, сероводород и углекислый газ — 0,1—18 %, тяжелые углеводороды-до 2 %, водород — до 0,6 %. Как считает А. М. Кузнецов (86), газы имеют биогенное происхождение.

2.3 Доуплотнение цементационной завесы щавелевоалюмосиликатным раствором и схематизация постинъекционных условий

Данные режимных, гидрохимических и гидродинамических наблюдений показывают, что в основании ГЭС развиваются процессы опреснения подземных вод, происходит выщелачивание и растворение гипсоносных пород. Эти процессы протекают достаточно медленно и пока не сказываются на работе сооружения. Предусмотренные проектом противофильтрационные мероприятия — цемзавеса и дренаж — оказались малоэффективными. Снижение во времени плотности завесы и изменение фильтрационных параметров толщи К увеличению привели противодавления и снижению устойчивости плотины. В первой секции в 1974 году коэффициент устойчивости вплотную приблизился к минимально допустимому значению. В создавшихся условиях встал вопрос об уплотнении цемзавесы. Для этой предложен разработанный в Проблемной лаборатории Геологического факультета МГУ С. Д. Воронкевичем и Л. А. Евдокимовой гелеообразующий щавелевоалюмосиликатный (ЩАС) раствор. Использование силикатного раствора для тампонирования трещиноватых грунтов в основании плотины осуществлено впервые в отечественной практике (18, 30).

Тампонажный эффект данного раствора достигается за счет образования геля из коллоидного раствора (золя) после его внедрения в массив путем инъекции. Раствор готовится из двух составляющих: силиката натрия (жидкого стекла) плотностью 1,19 г/см³ и комплексного отвердителя. Отвердитель представляет собой водный раствор сернокислого алюминия (50 г/л) и щавелевой кислоты (50 г/л). Время гелеобразования можно изменять соотношением жидкого стекла и отвердителя от нескольких минут до нескольких часов. Для производства инъекций используют соотношение 100:46, при котором время гелеобразования составляет 1,5 часа. Такое время технологически удобно. Плотность ЩАС раствора 1,14—1,15 г/см³, начальная вязкость 1,5—1,7 сП, причем она остается практически постоянной в течение более половины периода до момента гелеобразования. Такая низкая вязкость обеспечивает

высокую проникающую способность раствора. В интервале температур 10—30° время гелеобразования раствора практически не меняется. Гель ЩАС раствора, благодаря высокой адгезии, устойчив воздействию напора подземных вод в трещинах, оставшихся после цементации во всех литологических разностях пород (136). Некоторые другие свойства раствора рассмотрены в ряде работ (18, 30).

Доуплотнению, начатому в конце 1974 г., подверглась русловая часть цемзавесы протяженностью 465 м. Созданы две боковые завесы протяженностью 100 м каждая, таким образом завеса имеет П-образную форму. Инъекционные скважины расположены в один ряд, расстояние между ними 1,5 м, глубина 26 м, то есть они заглублены на несколько метров в водоупор верхнесоликамского водоносного горизонта. Скважины обрабатываются в три очереди путем уменьшения расстояния между ними до проектного. Инъекцирование ведется нисходящими зонами мощностью 3—7 м при давлении 5—15 кг/см². На участках с удельным водопоглощением более 0,1 л/мин предварительно проводилась цементация. При выполнении работ русловая завеса разбита на три участка. После завершения работ на участке разбуривались контрольные скважины, удельные водопоглощения в которых характеризовали достигнутую плотность завесы.

Для оценки изменения плотности завесы после проведения инъекционных работ были построены профили водопроницаемости пород вдоль оси завесы для двух законченных К настоящему времени участков (рис. 2.11, 2.12). Профиль водопроницаемости пород до доуплотнения завесы строится по величинам удельных определенных ПО скважинам первой очереди. водопоглощений, Профиль водопроницаемости пород после доуплотнения завесы — по контрольный скважинам. Технологическая работ предусматривала схема ведения дополнительные инъекционные скважины в том случае, если удельное водопоглощение по данным контрольных скважин превышало 0,01 л/мин. После выполнения дополнительных работ водопроницаемость пород не определялась и, следовательно, она не нашла отражения на профиле. Таким образом, на профиле показана плотность завесы, достигнутая после выполнения работ при проектном шаге скважин 1,5 м, то есть без учета эффекта, полученного за счет дополнительных работ.

В период перед доуплотнением завесы наибольшей водопроницаемостью обладали породы шешминского горизонта и плитчатые известняки Соликамского горизонта (рис.2.11). Залегающие ниже доломиты и мергели имели значения удельных водопоглощений в 4—10 раз ниже. После доуплотнения завесы ЩАС раствором

произошло уменьшение значений удельных водопоглощений (рис. 2.11). В верхних зонах, сложенных породами шешминского горизонта и плитчатыми известняками, среднее удельное водопоглощение составляет 0,005 л/мин, в нижних зонах 0,002 л/мин. В нижних зонах сформировались участки, где, по данным контрольных скважин, удельное водопоглощение не фиксируется (менее 0,0002 л/мин).

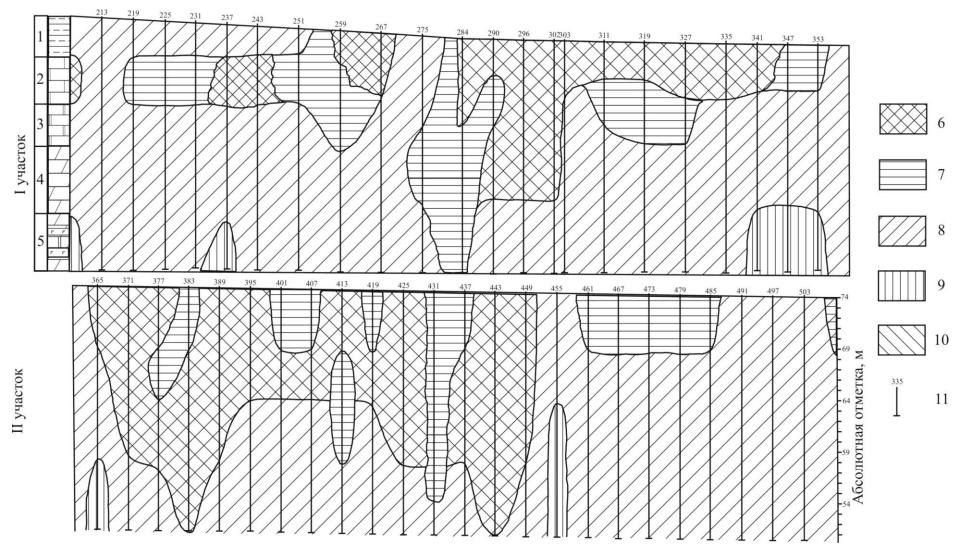


Рис. 2.11. Профиль водопоглощений вдоль оси завесы до её уплотнения. 1 — аргиллиты, алевролиты, 2 — известняки, 3 — мергели, 4 — мергели, 5 — переслаивание мергелей, доломитов, гипса; удельные водопоглощения, π/π л/мин., 6 — 0,01; 7 — 0,01—0,05; 8 — 0,005—0,001; 9 — 0,001—0,0002; 10 — 0,0002; 11 — скважина и ее номер.

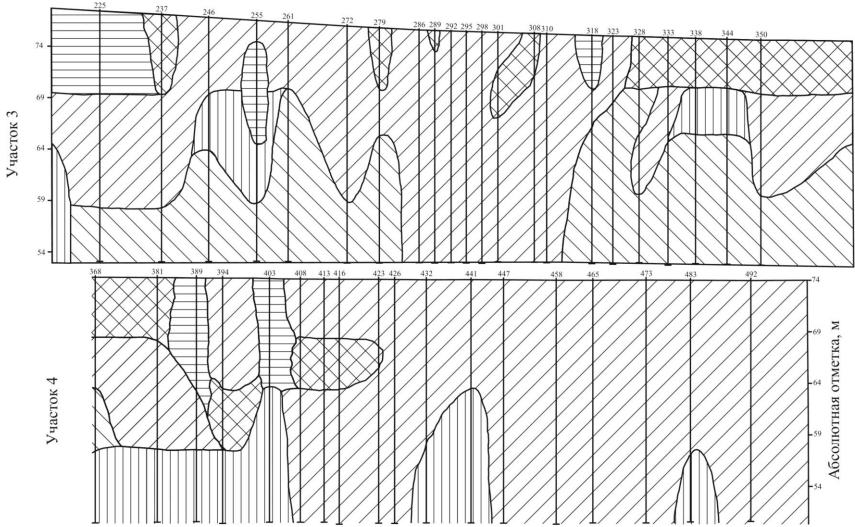


Рис. 2.12. Профиль водопоглощений вдоль оси завесы после её уплотнения ЩАС раствором. Условные обозначения на рис. 2.11.

Наличие остаточной проницаемости показывает, что в теле завесы затампонированы не все трещины. Коэффициент фильтрации завесы, оцениваемый величиной $4,5\cdot10^{-3}$ м/сут (33), что существенно больше, чем коэффициент фильтрации нетрещиноватых пород (10^{-8} — 10^{-10} м/сут) и ЩАС геля ($2,3\cdot10^{-6}$ м/сут) (56). Причины остаточной проницаемости могут быть разные: наличие трещин, не пересекающих инъекционные скважины, наличие тупиковых трещин (166), куда не проникает инъекционный раствор, отсутствие смыкания геля между соседними скважинами и др.

В результате проведенных работ возросли перепады напора на завесе и коэффициент устойчивости сооружения. По данным службы наблюдения Камской ГЭС, гашение напора на русловой части завесы к 6 июля 1981 г. возросло по сравнению с 18 июля 1974 г. (до начала работ) в шешминском горизонте (в % к общему напору):

```
В 1 секции с 24 до 40,
```

во 2 секция с 6 до 27,

в 3 секции с 12 до 29,

верхнесоликамском водоносном горизонте:

в 1 секции с 10 до 30,

во 2 секции с 5 до 11,

в 3 секции с 6 до 23.

В этот же период увеличился коэффициент устойчивости плотины сдвиг:

в 1 секции с 1,30 до 1,46,

во 2 секции с 1,45 до 1,53,

в 3 секции с 1,35 до 1,51,

в 4 секции с 1,51 до 1,65.

Следует отметить, что после завершения инъекционных работ наблюдается увеличение во времени указанных показателей.

Изучение постинъекционных процессов, как было предложено в разделе 1.3, целесообразно начинать с выделения в массиве бинарных систем, в которых интенсивно протекают процессы, влияющие на свойства пород.

Основными признаками, с помощью которых характеризуются выделенные системы, явились вещественный состав их компонентов и режим массопереноса в массиве. Наиболее химически активным компонентом пород основания плотины является гипс. Этот минерал обладает наибольшей растворимостью и скоростью растворения по сравнению с другими породами: доломитами, мергелями,

известняками. По данным исследований, проведенных в проблемной лаборатории МГУ С. Д. Воронкевичем, Л. А. Евдокимовой, Е. Н. Огородниковой, Н. А. Ларионовой (28, 35), а также по данным других авторов (7, 39), карбонатные породы достаточно инертны по отношению к щелочным кремнеземсодержащим растворам. Активность химического взаимодействия оксалата натрия с карбонатами существенно ниже, чем с гипсом (35).

В ходе инъекционного процесса, благодаря гидродинамической дисперсии, в периферийной части закачиваемого раствора происходит постоянное смешивание вводимого в трещинное пространство раствора с подземными водами (20, 23, 29, 72), то есть возникает динамическая система инъекционный раствор — подземные воды. Основными факторами, от которых зависит величина зоны разбавления, являются ширина раскрытия трещин и их геометрия, скорость движения подземных вод и параметры, характеризующие инъекционный процесс — давление, продолжительность инъекции, вязкость и плотность раствора.

После создания завесы происходит изменение гидродинамического решила в массиве и характера массопереноса. Для оценки преобладающего типа переноса вещества — конвективного или диффузионного — можно использовать критерий Пекле (Pe), представляющий безразмерную величину VL/D , где V — действительная скорость фильтрации, D — коэффициент молекулярной диффузии, L — характерный линейный размер, в пределах которого происходит изменение концентрации рассматриваемого соединения (65). Рассеяние вещества в направлении фильтрации при Pe > 10 определяется только конвекцией; при Pe < $5 \cdot 10^{-2}$ — только молекулярной диффузией, при $5 \cdot 10^{-2}$ < Pe < 10 — смешанный массоперенос.

Применяя критерий Пекле, оценим преобладающий тип массопереноса через различные среды, образующие противофильтрационную завесу Камкой ГЭС (табл. 2.3).

Таблица 2.3 Типы массопереноса вещества в теле противофильтрационной завесы основания Камской ГЭС

Среда	Скорости движения подземных вод, см/с	Коэффициент диффузии, см ² /с	L, cm Pe		Тип массопереноса	
Незатампонированные трещины	6·10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	20^{3}	$6 \cdot 10^2$	конвективный	
Гель	10 ⁻⁷	5·10 ⁻⁶	10 ⁻⁴	2.10-6	диффузионный	
Породы с жесткими кристаллическими решетками	10 ⁻¹¹ —10 ⁻⁹	10 ⁻⁷ —10 ⁻⁸	10 ⁻⁵	10 ⁻⁸ —10 ⁻⁷	диффузионный	

Для расчета использовались параметры из работы С. Н. Емельянова (56), других исследователей (80, 90) и автора. Величина параметра L для остаточных трещин может быть принята равной мощности зоны, где инъекции возникли градиенты концентраций, то есть сумме мощностей завесы и зоны разбавления (около 10 м). Для порового пространства геля и пород L принимается равным расстоянию между их частицами (65).

Проведенный расчет показывает (табл. 2.3), что в закрепленном массиве существуют два типа массопереноса. В незатампонированных трещинах в теле завесы преобладающим является конвективный перенос растворенных веществ. Из этого следует, что постинъекционные растворы будут достаточно быстро мигрировать по направлению потока и могут вступать во взаимодействие с породами за пределами завесы.

В поровом пространстве гелей и пород преобладает диффузионный перенос. По сравнению с переносом вещества через остаточные незатампонированные трещины, имеющем конвективный характер, массоперенос реакционноспособных веществ через норовое пространство пород с жесткими кристаллическими связями будет незначительный (90) и в данной работе рассматриваться не будет.

Диффузия в неподвижной среде по направлению к нормали поверхности, через которую происходит перенос вещества (одномерная диффузия), при постоянной температуре подчиняется известному закону Фика. В том случае, если диффундирующее вещество вступает в химическую реакцию, то закон переноса вещества имеет сложные зависимости, рассмотренные в ряде работ (40, 129).

Задача о фильтрации смеси веществ, которую представляют собой постинъекционные растворы, с учетом химического взаимодействия со средой, очень сложна и в общем виде в настоящее время не решена (40). Поэтому в настоящей работе закономерности постинъекционных процессов рассматриваются на качественном уровне.

Принимая во внимание сказанное, в массиве после создания завесы выделены следующие системы.

Гель — подземные воды. Такая система возникает в частично затампонированных трещинах (рис. $2.13 a_1$) и в периферийных частях завесы (a_2). Подземные воды в этой системе могут интенсивно перемещаться относительно поверхности геля (a_1), а также возможны случаи, когда такое движение будет

незначительно (а₃ и а₂). Диффузионный перенос растворенного вещества в поровом пространстве гелей обусловлен различием состава и концентрацией интермицеллярной жидкости геля и подземных вод. Активное протекание встречной диффузии компонентов интермицеллярной жидкости геля и подземных вод вызвано следующими причинами: 1) высоким значением коэффициента диффузии в гелях, сопоставимым с таковым в сплошной водной среде (табл. 2.3); 2) высокими градиентами концентраций (энергетической основы диффузии), которые поддерживаются, благодаря отводу веществ движущимися подземными водами, а также химическим реакциям как в геле, так и в подземных водах, переводящим диффундирующие компоненты в твердую фазу.

Постинъекционные растворы — гипс. Постинъекционные растворы могут воздействовать на гипс как в теле завесы (рис. $2.13~\delta_1$), так и за ее пределами (рис. $2.13~\delta_2$). Перенос жидкой фазы в этой системе определяется остаточными скоростями фильтрации, однако, в теле завесы и ее периферийных частях могут существовать застойные зоны.

В системе гель-гипс (рис. 2.13 в) перенос вещества осуществляется за счет диффузии в интермицеллярной жидкости геля. Процессы взаимодействия в ней наименее активны по сравнению с другими системами.

Выделенные системы послужили основой для проведения лабораторных исследований и интерпретации их результатов.

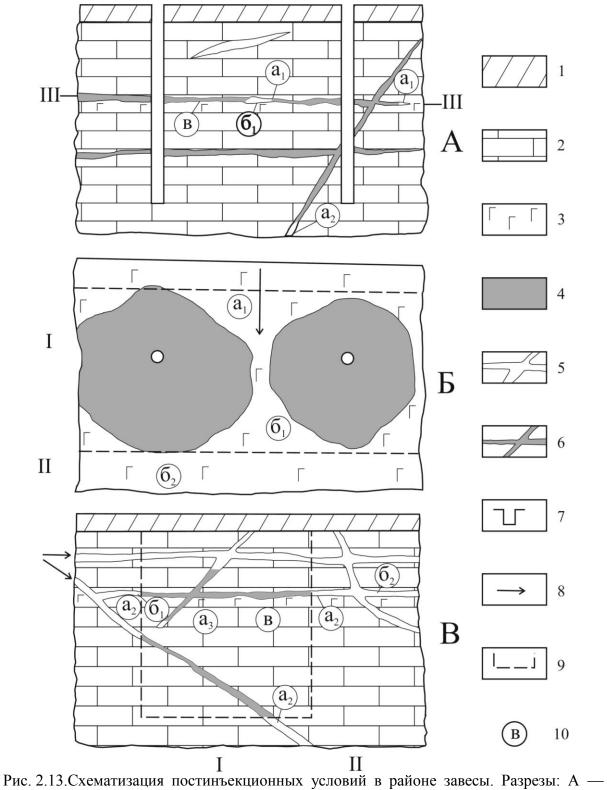


Рис. 2.13. Схематизация постинъекционных условий в районе завесы. Разрезы: А — вдоль оси завесы, В — поперек оси завесы; Б — план (по линии III — III). 1 — бетон, 2 — карбонатные породы, 3 — гипс, 4 — гель; трещины: 5 — незаполненные гелем, 6 — заполненные гелем; 7 — инъекционные скважины, 8 — направление движения подземных вод, 9 — контур завесы, 10 — выделенные бинарные системы (пояснения в тексте); I — тело завесы, II — зона распространения постинъекционных растворов.

Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИЛИКАТНЫХ РАСТВОРОВ И ГЕЛЕЙ С МИНЕРАЛИЗОВАННЫМИ ПОДЗЕМНЫМИ ВОДАМИ

3.1. Основные свойства природных и искусственных силикатных водных растворов

Характер постинъекционных процессов во многом определяется составом используемых инъекционных растворов. Применяемые для закрепления грунтов силикатные растворы содержат кремнезем в различных (формах: от ионов до коллоидных частиц, что обусловлено специфическими свойствами кремнекислоты, и в первую очередь, ее склонностью к полимеризации. Различные формы кремнезема обладают неодинаковой химической активностью. На свойства растворов при наличии в них коллоидной составляющей влияет временной фактор. О сложности силикатных водных систем говорит и тот факт, что несмотря на многочисленные исследования этих систем в различных областях химии, геологии, физики, биологии, существуют неразрешенные принципиальные вопросы, как например, причины недонасыщенности морских вод кремнеземом (152).

При изучении постииъекционных процессов в массивах, закрепленных силикатными растворами, прежде всего необходимо учитывать следующие особенности силикатных водных систем: 1) условия существования различных форм кремнекислоты и их химическую активность; 2) условия осаждения кремнезема; 3) химическую устойчивость осажденного кремнезема.

В закрепленном массиве присутствуют как высококонцентрированные силикатные растворы (на стадии инъекции), так и растворы с концентрацией кремнезема, близкой к природной. Поэтому при рассмотрении указанных вопросов необходимо учитывать закономерности миграции и осаждения кремнезема в природных условиях, а также процессы в искусственных силикатных растворах.

Жидкое стекло (силикат натрия), применяемое для закрепления грунтов, - это водный раствор, состоящий из соединений, близких к мегасиликату, оргосиликату, дисиликату, трисиликату натрия, представляющих собой полимерные ионы. Водородный показатель жидкого стекла 13—14. В водной среде при нейтрализации щелочи до значений рН 10,7 происходит гидролиз и деполимеризация силикатов натрия до кремневой кислоты. В определенных условиях кремневая кислота может образовывать объемные полимеры (гели) (41, 58).

Кремневая кислота в водных растворах находится в различных формах: в виде коллоидных частиц, образованных агрегатами молекул, макромолекул, а также в донных формах различной сложности. Между указанными формами существует состояние равновесия, которое меняется в зависимости от химических и физических условий. Структуры и степень полимеризации кремнезема в настоящее время однозначно не установлены. Основными факторами, влияющими на соотношение форм кремнезема в растворе являются: рН среды, концентрация кремнезема, наличие в растворе других электролитов, время существования раствора. Температура вплоть до 250° существенного влияния не оказывает (130).

При растворении кремнезема, независимо от его модификации, при значениях водородного показателя ниже 8 в раствор переходит кремнезем в форме молекул мономерной кремневой кислоты, образующих истинные растворы. Кремневая кислота незначительно диссоциирует в растворе и по своей силе слабее, чем угольная. При увеличении значений рН раствора происходят диссоциация кремневой кислоты и образование устойчивых ионных форм. В интервале значений рН от 8 до 14 преобладающей является определенная форма кремнезема, а растворы представляют смеси этих различных форм (105).

При старении или снижении рН силикатных растворов происходит постепенный переход от молекулярно-дисперсного состояния к коллоидному. Установлено, что при этом процессе образуются относительно устойчивые частицы с определенным молекулярным весом (например, 8260, 32870), которые могут существовать продолжительное время (174). При полимеризации кремневой кислоты в растворе всегда остается некоторое ее количество в молекулярной форме, равное растворимости аморфного кремнезема (105). Растворимость кремнезема зависит от того, в какой форме находится твердая фаза. При обычных условиях растворимость аморфного кремнезема составляет, по данным разных авторов, от 0 до 120 мг/л. Растворимость кристаллических модификаций кремнезема оценивается величинами 6-22 мг/л (49, 83). С увеличением температуры и рН среды, начиная с 8, растворимость всех форм кремнезема растает.

По данным большинства исследователей, преобладающей формой кремнезема в природных водах является молекулярно-диспергированный кремнезем в форме кремневой кислоты H_2SiO_4 . Кремнезем попадает в воды в результате континентального выветривания, вулканической деятельности или непосредственного растворения силикатов. В современных речных водах содержание кремнезема

достигает 10—20 мг/л, в морских — 0.02—3 мг/л (152). Те и другие воды являются недонасыщенными по кремнезему. Содержание кремнезема в подземных водах связано с геотеконическими условиями. Г. В. Богомолов и др. (15) выделяют платформенные области, для которых характерны воды с невысоким содержанием кремнезема — до 20—40 мг/л (в зоне активного водообмена в большинстве случаев до 20 мг/л) и геосинклинальные области, отличающиеся выходами термальных и углекислых источников со значительным количеством кремнезема: 100—500 мг/л. Основными факторами, определяющими содержание кремнезема в подземных водах, являются минерализация, температура и рН. М. Г. Валяшко (21) отмечает, что кремнекислота играет значительную роль в формировании сухого остатка вод с минерализацией менее 1 г/л. Роль кремнезема снижается при наличии в воде солей кальция и магния, поскольку с этими катионами он образует труднорастворимые соединения. Влияние температуры и рН на концентрацию кремнезема в подземных водах обусловлено тем, что с повышением этих параметров повышается растворимость кремнезема. Например, в Калифорнии в водах источника из вулканических пород с рН 11,6 содержание кремнезема достигает 5,2 г/л (15).

Инъекция в массив силикатных растворов вызывает различные физикохимические процессы, которые по своей природе сопоставимы с природными процессами хемогенной миграции и осаждения кремнезема. Осаждение кремнезема распространенный геохимический процесс, который играет существенную роль в литогенезе. Он может вызываться различными причинами: изменением рН среды, охлаждением, испарением, химическими реакциями, коагуляцией, сорбцией, а также жизнедеятельностью некоторых организмов. Для данного исследования наиболее важны закономерности осаждения кремнезема при изменении рН среды под действием растворов электролитов и при взаимодействии с породами.

Уменьшение водородного показателя среды приводит к снижению растворимости кремнезема, создает условия для полимеризации и, следовательно, его осаждения. В зоне гипергенеза широко известны процессы осаждения кремнезема из щелочных содовых вод при подкислении среды углекислым газом. Осаждение под действием электролитов проявляется при слиянии пресных речных и соленых морских вод. Осадителями кремнезема в этом случае являются ионы алюминия, железа, марганца, кальция и магния (70). Хемогенное осаждение кремнезема происходит глубоководных частях океана. Например, в красных глубоководных глинах Индийского океана обнаружено значительное содержание аморфных кремнеземо-

железистых комплексов. Комплексы образуют частицы размером 2—1,5 мкм, которые составляют до 70 % абиогенной фракции красных глин (181).

Источником кремнезема на дне современных и древних морей нередко служат выходы термальных вод вулканического происхождения. Примером сингенетического осаждения кремнезема таких источников морскими водами могут служить кремнисто-карбонатные породы докембрия Сибирской платформы. Здесь среди карбонатных пород залегают кварцево-халцедоновые породы (до 10%) в виде линз и прослоев, нередко имеющие следы колломорфных структур, в которых иногда сохранены следы течения геля (71).

Осадителями кремнезема являются такие некоторые природные органические вещества: кислоты, фенолы, целлюлоза и др. Наличие в подземных водах этих веществ ведет к снижению концентрации кремнезема (19, 49, 104).

Кремнезем может осаждаться при взаимодействии с различными минералами: карбонатами, гипсом и др. Примером такого процесса служит окремнение известняков и доломитов (55, 83). Хемогенные новообразования гелей кремнекислоты, по мнению И. Г. Коробановой и Н. П. Затенацкой (81), играют важную роль в природном процессе цементации глинистых и других пород.

Коагуляция кремнезема под действием растворов электролитов в лабораторных условиях исследовалась рядом авторов (1, 71, 114, 134), при этом получены порой противоречивые и трудновоспроизводимые результаты. Это связано, во-первых, с медленным течением процессов (десятки и даже сотни лет) в силикатных системах особенно в области малых концентраций; во-вторых с возможностью протекания самопроизвольных процессов и метастабильностью формирующихся соединений; втретьих, с наличием в растворах разнообразных форм кремнезема, обладающих различной реакционной способностью. Например, существуют три формы продуктов поликонденсации ортокремневой кислоты, которые отличаются друг от друга по реакции с молибденовой кислотой и желатиной (164). Выявление подобных форм, установление их количественного соотношения крайне затруднено.

При взаимодействии с электролитами в силикатных растворах происходят два типа реакций: физико-химические с коллоидной частью и химические с истинно растворенным кремнеземом, что может привести к осаждению кремнезема.

В коллоидных растворах существует два ряда процессов, приводящих к его осаждению, — седиментация и коагуляция. Под седиментацией понимается выделение дисперсной фазы путем ее оседания под действием гравитационных сил, под

коагуляцией — укрупнение частиц дисперсной фазы в результате слипания или слияния частиц. Последний процесс может происходить как под действием коагуляторов, так и самопроизвольно, поскольку он сопровождается уменьшением величины поверхности частиц.

Коагуляторами силикатных золей, частицы которых в щелочных условиях отрицательно, могут заряжены служить катионы растворов электролитов. Коагулирующее действие катионов возрастает с увеличением их валентности. При электролитов порог коагуляция не коагуляции смесью всегда оказывается промежуточным между порогами коагуляции ЭТИХ электролитов. Часто коагулирующая способность одного электролита снижается при прибавлении к нему другого. При смешивании разнозаряженных золей может происходить их взаимная коагуляция. Примером может служить коагуляция золей кремнезема под действием золой алюминия. Рассмотрим влияние различных солей, формирующих подземные воды, на осаждение различных форм кремнезема.

Соли одновалентных металлов. По данным В. А. Ковды (77), сульфаты, хлориды и нитраты натрия не вызывают осаждения ионов кремнезема из разбавленных растворов и уменьшают связывание его с ионами кальция и магния. Аналогичные данные получены Ю. П. Казанским и др. (71) также и для бикарбоната натрия. Есть указание на то, что в присутствии солей натрия растворимость кремнезема повышается (39). Соли натрия уменьшают устойчивость коллоидного кремнезема и вызывают его коагуляцию, что подтверждено опытами по его осаждению хлористым натрием (174).

Соли двухвалентных металлов (кальция и магния). Катионы кальция и магния вызывают коагуляцию коллоидного кремнезема. В процессе коагуляции эти ионы не вступают в химическую реакцию с коллоидным кремнеземом, в результате чего образуется чистый аморфный осадок или гель кремнезема. Ионные формы кремнезема реагируют с катионами кальция и магния с образованием аморфных гидросиликатов этих металлов. Начальная концентрация кремнезема, при которой происходят осаждение ионом кальция — 100 мг/л, ионом магния — 60—70 мг/л, поэтому в смесях солей этих катионов кремнезем связывается преимущественно с магнием (21). Свойства солей кальция и магния осаждать кремнезем используется в технической мелиорации грунтов. Эти соли применяются в качестве отвердителей растворов силиката натрия (9, 32, 126).

Соли трехвалентных металлов. Ионы алюминия, железа осаждают кремнезем как в коллоидной, так и в ионной формах. Окамото и др. (114) указывают, что для

осаждения коллоидного кремнезема достаточно микроколичеств алюминия, а для того, чтобы осадить молекулярно диспергированный кремнезем, необходимо значительно большее количество иона. Установлено, что 1 мг алюминия осаждает около 40 мг коллоидного кремнезема. Гидроокислы, соли железа и кремнезем оказывают взаимное осаждающее действие друг на друга. В зависимости от соотношения их концентраций может выпадать то один, то другой компонент (39, 144). Мюллер указывает, что пять молекул кремнезема сорбируют одну молекулу железа (37). Исследование феррисиликатных систем, проведенное Е. И. Соколовой и др. (144) с целью изучения условий образования железных руд, показали, что в этих системах формируются близкие к аморфным ферсиликаты с четким стехиометрическим соотношением компонентов, что говорит о некоторой упорядоченности их структуры.

Анионы, входящие в состав подземных вод, как правило не взаимодействуют с кремнеземом, однако в определенных условиях могут образовывать с кремнеземом соединения. Ю. С. Черкинский и И. С. Князькова (165) установили, что в разбавленных водных растворах ион хлора образует комплексное соединение с кремнекислородным катионом, обладающее некоторой устойчивостью. Существуют указания, что даже при тщательной очистке гидрозоля кремнезема от сульфат-ионов в золе присутствует 2—3 молекулы сульфата на 1000 молекул кремнезема (174).

3.2. Структура и свойства силикатных гелей

Гелеобразование является одним из видов коагуляции, при котором образуются но дискретные частицы, а вся масса коллоида, связывая растворитель, переходят в своеобразное полужидкое-полутвердое состояние. Образование геля заключается не только в коагуляции, но и в поликонденсации кремневой кислоты (110). При добавлении в раствор силиката натрия отвердителей, которыми могут служить кислоты и двух- или многовалентных металлов, за счет коагуляции происходит укрупнение коллоидных частиц и конденсация ионных форм кремнекислоты в более сложные комплексы. С образованием крупных частиц раствор становится гетерогенным, происходит сцепление частиц в гроздья и цепи в местах их наименьшей гидрофильности. В золе по мере увеличения агрегации частиц появляется структурная сетка и происходит застудневание всей массы (110). Трактовка механизма гелеобразования на молекулярном уровне в настоящее время неоднозначна и подробно рассмотрена рядом авторов (30, 59, 142).

Сформировавшийся гель состоит из двух существенно обособленных элементов: скелета и интермицеллярной жидкости. Ажурный скелет геля составляют структурные элементы угловатой формы с большим количеством контактов. В свежеприготовленном геле на каждую молекулу кремнезема приходится около 300 молекул воды, из которых меньшая часть связана с молекулами кремнезема, а большая часть заключена между структурными элементами. Вода на поверхности частиц удерживается адсорбционными силами. Во внутренней структуре геля находится 4% воды, химически связанной с ядром частиц геля. При уменьшении количества воды меняются механические свойства геля. При содержании 30—40 молекул воды на одну молекулу кремнекислоты гель легко режется ножом, при 20 — он плотный и тутой, при 10 — рассыпчатый, при 6 — после размалывания образует тонкозернистый порошок (174).

Интермицеллярная жидкость геля формируется из неотвержденного силиката натрия и компонентов отвердителя, не участвующих в реакции гелеобразования. При промывке геля можно в принципе заполнить все его интермицеллярное пространство дистиллированной водой или другим раствором, не взаимодействующим с гелем, при этом прочностные свойства геля существенно не меняются (30). После образования геля в нем самопроизвольно протекают различные процессы, которые получили общее название — старение геля. Эти процессы приводят к перестройке структуры геля с общей тенденцией укрупнения структурных единиц. К таким процессам относятся вторичное гелеобразование интермицеллярной жидкости, синерезис, переконденсация, т.е. растворение более мелких частиц и осаждение кремнезема на более крупных структурных элементах (3, 59).

При отверждении силиката натрия солями кальция, магния, алюминия и др. образуются кальцийсиликатные, магнийсиликатные, алюмосиликатные гели, в которых наряду с однородными силаксановыми связями формируются смешанные кальцийсиликсановые, магнийсиликсановне, алюмосилаксановые связи. Силикатные, магний- и кальцийсиликатные гели рентгеноаморфны (47, 142). Состав и концентрация отвердителя влияет на структуру гелей (16). Формирование алюмосиликатных гелей из смеси силиката натрия с растворами солей алюминия происходит в довольно широкой области соотношения составов смесей. Гелеобразование не происходит при больших соотношениях кремния и алюминия, а из сильнощелочных растворов с небольшим содержанием кремнезема и глинозема (58). При соотношения кремния и алюминия

выше 4,8 гели рентгеноаморфны, а при более низком обнаруживают высокую степень кристалличности (61).

При взаимодействии гелей с растворами электролитов, содержащих кальций и магний, происходит хемосорбция этих катионов и синтез на поверхности скелета геля аморфных труднорастворимых кальций-магниевых силикатов. Синтез подобных соединений описывает ряд авторов. А. С. Плачиндой и др. (121) получены Са замещенные силикатные гели при взаимодействии силикатного геля с растворами гидроокиси кальция, причем поглощение кальция эквивалентно содержанию групп ОН на поверхности скелета. В. Е. Белоусова и др. (11) исследовали процесс хемосорбции двухвалентного никеля гелем кремнекислоты. Особенно велика скорость хемосорбции в первые минуты опыта. Поглощение силикатным гелем ионов кальция было доказано экспериментами с использованием меченых атомов (54). Гелем поглощено 88 % ионов кальция из 0,01 н раствора хлористого кальция. Другой особенностью геля является то, что он не поглощает сульфат-ион. Г. Е. Дмитрдевский и др. (51) отмечают, что магний сорбируется намного активнее, чем кальций, причем растворимость в щелочах формирующихся при этом кальций-магний силикатных гелей в 5 раз меньше по сравнению с чистым силикатным гелем. Это хорошо согласуется с выводом Пантера о том, что гелем сорбируются те элементы, которые образуют с его каркасом труднорастворимые соединения (169).

Наличие в геле жидкой фазы создает благоприятные условия для диффузии в гель веществ из контактирующего раствора. Скорости диффузии ионов в гелях сопоставимы со скоростями их движения в сплошных водных растворах (табл. 2.3). При контакте геля с раствором электролита, состав которого отличен от состава интермицеллярной жидкости, начинается встречная диффузия ионов из раствора в гель и наоборот. В этом случае, если движущиеся навстречу друг другу ионы вступают в реакцию с образованием труднорастворимых соединений, в гелях формируются кристаллы, которые в большинстве случаев имеют правильную форму.

Причины образования кристаллов правильной и четкой формы обусловлены рядом особенностей гелей (37, 175): 1) в гелях отсутствуют конвекционные потоки, поэтому растворенное вещество к кристаллу доставляется только за счет диффузии; 2) сам гель не образует центры кристаллизации, подавляет зародышеобразование кристаллов, поэтому формирующиеся немногочисленные кристаллы могут быть довольно крупными; 3) гель ввиду эластичности не препятствует росту кристаллов и практически не оказывает давления на их грани. Скорость роста кристаллов зависит от

ряда факторов, главными из которых являются: плотность геля, исходные концентрации реагирующих веществ, температура, длина пути реагирующих веществ и др. (93). Указанные свойства гелеобразных сред используются в минералогии для выращивания кристаллов. Размеры кристаллов колеблются от долей миллиметра до 2—3 см. Для выращивания кристаллов чаще всего применяют силикатные гели. Кристаллы, выращенные в алюмосиликатных гелях, загрязнены алюминием (37).

При выращивании кристаллов применяют различные методики (37, 93, 188, 195), которые можно свести к трем схемам (рис. 3.1). Рассмотрим эти схемы на примере условий роста кристаллов оксалата кальция. 1. Растворы, содержащие реагирующие компоненты (оксалат-ион и ион кальция) находятся в различных коленах U — образной трубки, нижняя часть которой заполнена гелем. Диффундируя в гель во встречном направлении, ионы взаимодействуют между собой. В результате чего в нижней части трубки образуются кристаллы оксалата кальция (рис. 3.1 а). 2. Один из реагентов (например, оксалат-ион) находится в интермицеллярной жидкости геля, а другой ион (кальций) Диффундирует из раствора, контактирующего с гелем (рис. 3.1 б). 3. Источником реагентов служит твердая растворимая соль (например, гипс), внедренная в гель, и контактирующий с гелем раствор (рис. 3,1 в). Образование кристаллов при выращивании их по схеме б (рис. 3,1) происходит в пределах чередующихся слоев в результате так называемых ритмических реакций Лизеганга (169). Рост кристаллов в лабораторных условиях происходит довольно быстро: от 2—3 до нескольких десятков суток. По мнению ряда исследователей (37, 159, 169), ритмические реакции в природных гелеобразных средах являются причиной полосчатости агатов, некоторых руд и др.

Состав и свойства ЩАС геля. ЩАС гель готовится путем добавления в жидкое стекло комплексного отвердителя. Состав и соотношение исходных компонентов для приготовления геля даны в разделе 2.3. После сливания растворов отвердитель частично нейтрализует щелочь, и образуется золь кремнекислоты. В результате гидролиза сернокислого алюминия образуются комплексные соединения алюминия с гидроксильной группой, имеющие значительный положительный заряд, которые взаимодействуют с кремнекислотой с образованием алюмосиликатных комплексов. После того, как полностью расходуется буферная емкость отвердителя, начинается непрерывный гидролиз сернокислого алюминия, что ведет к поликонденсации кремневой кислоты и образованию алюмосиликатных комплексов (30, 32). Возможно часть алюминия в комплексном отвердителе связала в растворимый оксалатный

комплекс Al $(C_2O_4)_3^{3-}$ (62, 102). Разрушение этого комплекса в результате гидролиза приводят к постепенному поступлению алюминия в сферу реакции гелеобразования. В пользу данного предположения говорит тот факт, что при приливании к комплексному отвердителю растворов солей кальция, выпадение оксалата кальция происходит не мгновенно, а спустя некоторое время, необходимое для разрушения алюмооксалатного комплекса.

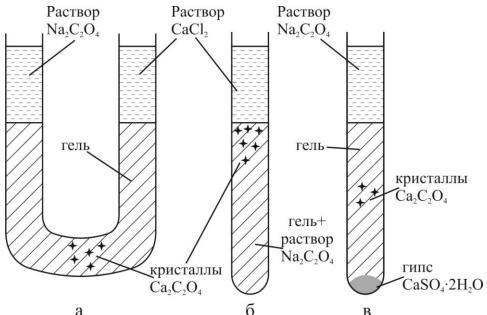


Рис. 3.1 Основные схемы, применяемые при выращивании кристаллов в гелях (на примере оксалата кальция)

В состав интермицеллярной жидкости ЩАС входят сульфат натрия (около 12 г/л), оксалат натрия (17,5 г/л). Содержание кремнезема в форме силикат-ионов составляет около 40 г/л. С неотверлщенным силикатом натрия связано до 33 г/л гидроокиси натрия (35). Алюминий в интермицеллярной жидкости отсутствует, так как при принятых соотношениях исходных компонентов он полностью входит в состав скелета геля. При промывании геля дистиллированной водой указанные компоненты выносятся в раствор, при этом прочность гелей не изменяется. Скелет геля практически нерастворим в воде (30). При подводном хранении в процессе старения объем ЩАС геля не меняется.

3.3. Исследования взаимодействия ЩАС золя с подземными водами

Как отмечалось в главе 2, в процессе инъекции формируется зона, ЩАС золь смешивается с подземными водами. В этой зоне протекают различные химические и

физико-химические процессы, которые во многом определяют состав формирующихся постинъекционных растворов, а также могут повлиять на проницаемость пород вследствие осаждения твердой фазы.

Изучение закономерностей процессов, происходящих при смешивании ЩАС золя с подземными водами, в лабораторных условиях производилось путем приготовления смесей золя с растворами электролитов в различных соотношениях, исходя из того, что в зоне разбавления инъекционный раствор имеет концентрацию от исходной до нулевой. В приготовленных смесях исследовались: 1) изменение их химического состава во времени; 2) особенности гелеобразования; 3) состав и микростроение формирующихся гелей.

ЩАС золь разбавлялся растворами индивидуальных солей и подземными водами верхнесоликамского водоносного горизонта, так как в пределах этого горизонта залегают гипсоносные породы, постинъекционные процессы в которых представляют наибольший интерес. Золь готовился в соответствии с рецептурой, применяемой для инъекции в основании Камской ГЭС. Время гелеобразования — 1,5 часа — в условиях опыта достигалось при соотношении силиката натрия и отвердителя 100:42, Для разбавления золя применялись: 1) растворы солей с концентрацией, характерной для вод верхнесоликамского горизонта, г/л: $CaSO_4 - 2,2$; MgSO₄ — 1,5; MgCl₂ — 1,2; NaCl — 8,8; 2) вода из скважин №№ 118, 2256, 248 основания Камской ГЭС (верхнесоликамский водоносный горизонт), отвечающая различным типам (см. гл. 2); химический анализ вод, выполненный совместно с Л. А. Евдокимовой, показал следующее, г/л: соответственно: Са — 1,17; 0,23, 0,42; Мд — 0,85, 0,04, 0,20; Na — 9,81, 0,41, 1,04; Cl — 13,4, 0,24, 0,38; SO₄ — 8,42, 1,44, 3,26; HCO_3 — 0,01, 0,17, 0,17; CO_3 — 0,02, нет, нет; в водах из скважин 118 и 248 качественно определено железо, в воде из скв. 118 наблюдался осадок черного цвета; 3) дистиллированная вода.

Количество добавляемого в растворы золя в % от общего объема раствора составляло 5, 10, 20, 30, 50, 75. При большем количестве золя в растворе быстро происходило образование геля. Приготовленные смеси объемом 0,5 л помещались в герметично закрывающиеся колбы для исключения взаимодействия щелочи раствора с углекислым газом воздуха. Через определенные сроки (от часа до 8 месяцев) растворы анализировались. Рассмотрим изменения, происходящие в смесях.

Золь — дистиллированная вода. Разбавление золя существенно влияет на время гелеобразования. При разбавлении золя 3:1, 1:1, 1:2,3 время гелеобразования

составляет соответственно 3,3 часа, 1 сутки и 12 суток. При разбавлении 1:4 более объемный гель вообще не образуется, происходит помутнение раствора и выпадение небольшого количества хлопьев (менее 1 % от объема за время опыта). Изучение хлопьев из смеси с разбавлением 1:4 на просвечиваемом электронном микроскопе показало, что первоначально в растворе выпадают относительно небольшие частицы, которые образуют рыхлые агрегаты со сквозными отверстиями и неровными краями (рис. 3.2 а, 10 суток хранения). Дальнейшая коагуляция мелких частиц приводит к образованию плотных агрегатов округлой формы (рис. 3.26, 100 суток хранения). Разбавление золя приводит к уменьшению его водородного показателя, причем наиболее интенсивно в области небольших разбавлений — до 1:100 и при разбавлениях больше 1:800 (рис. 3.3). Определения производились на приборе рН-340.

Золь — раствор NaCl. Время гелеобразования в этих смесях меньше, чем при разбавления золя дистиллированной водой (табл. 3.1).

Таблица 3.1 Время гелеобразования в различных смесях при соотношении золя и разбавителя 3:1

Разбавитель золя	Неразбавленный золь	Дистиллированная вода	NaCl	$\mathrm{CaSO_4}$	$ m MgSO_4$	${ m MgCl}_2$	Вода из скв. 2256	Вода из скв. 248	Вода из скв. 118
Время гелеобразования, мин	90	200	120	80	145	135	120	150	30

Отмечено образование геля и при разбавлениях 1:4, 1:9, при этом объем гелей составил соответственно 70 % и 50 % от объема раствора. В растворах наблюдалось выпадение хлопьевидного осадка при смешивании с раствором хлористого натрия.

Золь — раствор CaSO₄. В этих смесях также происходит сокращение времени гелеобразоваидя по сравнению с опытами с дистиллированной водой (табл. 3.1). Наблюдаемый визуально характер гелеобразования в данных смесях подобен предыдущим, с той лишь разницей, что объем образующегося геля несколько меньший. Например, при разбавлении 1:4 через месяц он составил 20 % от объема раствора. Наличие в растворе кальция приводит к значительному снижению концентрации кремнезема и оксалат-иона, что можно объяснить их взаимодействием с образованием твердой фазы. При низких исходных концентрациях кальция он не

обнаружен в растворе уже через один час после начала опыта (табл. 3.2). При разбавлении золя 1;19 после резкого снижения концентрации кальция в течение первого часа присутствие этого катиона в небольшом количестве отмечено на более длительных сроках.

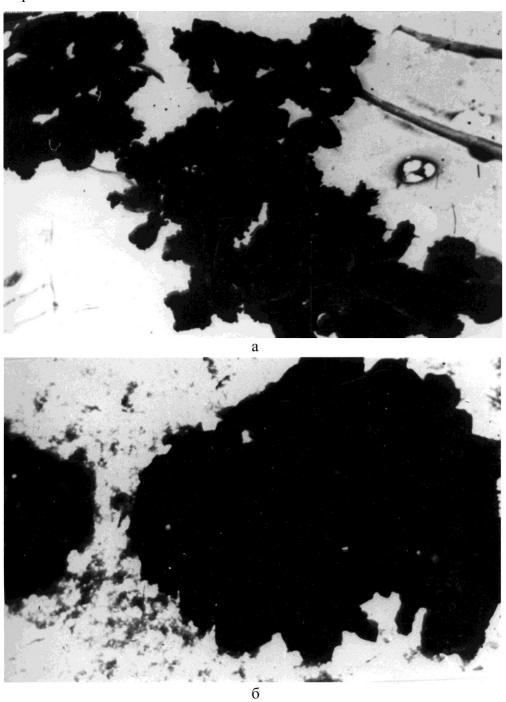


Рис. 3.2. Частицы, образовавшиеся в ЩАС золе, разбавленном в 4 раза: а — через 10 суток, б — через 100 суток. Увеличение 5000 раз.

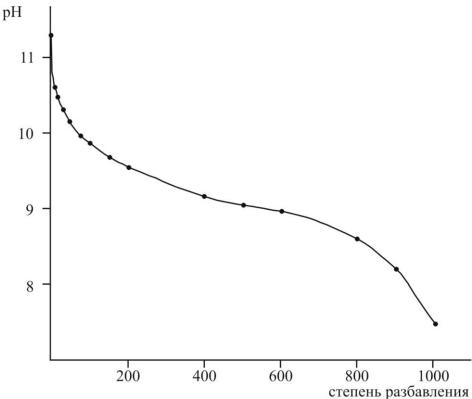


Рис. 3.3. Изменение водородного показателя ЩАС золя при разбавлении его дистиллированной водой.

Золь — раствор MgSO₄, золь — раствор MgCl₂. Особенности процессов, происходящих в этих системах, вызваны наличием ионов магния в смесях. Этот ион, как и кальций, довольно быстро исчезает из раствора, при этом снижается концентрация кремнезема и, в меньшей степени, оксалат-иона. После того, как прореагировал весь магний, содержание других компонентов раствора в целом стабилизируется. Изменение во времени концентрации компонентов смеси золь — раствор сернокислого магния показано в табл. 3.2. Для раствора хлористого магния получены подобные результаты.

Золь — вода из скважин 2256, 248, 118. В этих смесях также происходит уменьшение во времени как компонентов золя, так и ионов кальция и магния, причем с увеличением минерализации разбавителя им процесс протекает интенсивнее (табл. 3.3). Время гелеобразования при разбавлении золя водой из скважины 118, имеющей самую высокую минерализацию, значительно меньше, чем при разбавлении другими электролитами и даже меньше, чем у неразбавленного золя (табл. 3.1). При смешивании природных вод и золя при всех соотношениях выпадает хлопьевидный осадок. Наибольшее его количество (80 % от объема) образовалось в опыте с водой из скважины 118 при соотношении 1:9. С течением времени в колбах образуется объемный гель, нижняя часть которого включает в себя хлопьевидный осадок.

Проведенные исследования показывают, что на процесс гелеобразования существенное влияние оказывают состав и концентрация электролита, которым разбавляется золь. Общей тенденцией в изученных смесях будет взаимное уменьшение концентраций как кальция и магния — компонентов разбавителя, так и компонентов золя — кремнезема и оксалат-иона. Уменьшение концентрации кальция связано с различными процессами. Во-первых, он взаимодействует с оксалат-ионом с образованием труднорастворимого оксалата кальция, во-вторых, реагирует с ионными; формами силикатов, что ведет к образованию гидросиликатов кальция, в-третьих, в растворах с высокой щелочностью возможно образование промежуточного соединения — гидроокиси кальция. Уменьшение концентрации магния вызвано двумя последними процессами. Кроме указанных процессов в растворе происходит осаждение коллоидного кремнезема под действием растворов электролитов. Совместное существование некоторое время в растворе оксалат-иона и иона кальция можно объяснить тем, что оксалат-ион образует с алюминием растворимый комплекс (102), который препятствует мгновенной реакции с кальцием.

Состав гелей и их микростроение. Гели, образующиеся при разбавлении золя растворами электролитов, имеют специфические особенности, для выявления которых был изучен их состав и структура.

Состав твердой фазы гелей изучался на многоканальном рентгеновском спектрометре СРМ-18. Перед анализом гели отмывались дистиллированной водой для того, чтобы в анализируемое вещество не попали компоненты интермицеллярной жидкости геля. Состав и соотношение разбавителя ЩАС раствора даны в табл. 3.4. При наличии в разбавителе ионов кальция и магния они участвуют в формировании твердой фразы геля, содержание одновалентных ионов натрия и калия уменьшается. Данная зависимость более выражена при больших разбавлениях золя. Ионы кальция и магния увеличивают степень мобилизации кремнезема (разбавление 1:1).

Рентгенометрическое исследование показало, что все гели рентгеноаморфны независимо от состава и соотношения разбавителя. Их рентгенограммы имеют идентичный характер с широким галопиком с максимумом в области 20—29°. Признаки кристаллизации не обнаружены при хранении образцов в водной среде в течение 1,5 года.

Изменение во времени химического состава смесей ЩАС золя с растворами солей

	FISMCHCI	лис во вр	емени хиг		оль — ра		,	SOIM C	раствор	Jamin Co.	ПСИ		
Соотно	ошение золь/раствор		1:4					:9			1:	19	
Определяемые компоненты, мг·экв/л		SiO ₂	$C_2O_4^{2-}$	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SiO ₂	$C_2O_4^{2-}$	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SiO ₂	$C_2O_4^{2-}$	Ca ²⁺	Mg ²⁺
	0	1706	65,6	23,6	-	853	32,8	26,8	_	426	16,4	28,2	-
	1 час	1599	44,5	нет	-	476	20,2	нет	-	142	-	3,2	-
	2 часа	1371	44,5	нет	-	476	22,3	нет	-	142	7,6	1,9	-
	1 сут.	1261	44,0	нет	-	-	-	-	-	142	5,0	1,2	-
	7 сут.	595	44,5	нет	-	419	22,3	нет	-	161	4,0	1,2	-
	1,5 мес.		гелеобраз	ование		342	20,2	нет	-	152	-	0,6	-
ITa	3 мес.						гелеобра	азовани	e	152	4,0	следы	-
опыта	8 мес.									122	4,0	следы	-
										Bcei	го проре	агировал	10, %
начала										67	76	100	-
ОТ Н				Сме	сь золь	— раст	вор MgS	O_4					
O R	0	1706	65,8	-	20,4	853	32,8	-	22,9	426	16,4	-	24,4
Время	1 час	1690	45,5	-	0,13	773	23,8	-	2,16	320	7,4	-	4,0
Вр	2 часа	1606	40,3	-	нет	-	23,8	-	0,50	320	5,1	-	-
	1 сут.	1606	40,1	-	нет	760	20,1	-	следы	320	5,1	-	0,6
	7 сут.	-	40,1	-	нет	760	20,1	-	нет	273	5,1	-	нет
	1 мес.	1606	40,3	-	нет	706	20,1	-	нет	273	-	-	нет
	4 мес.		гелеобраз	ование		706	20,1	-	нет	60	-	-	нет
										Bcei	го проре	агировал	10, %
										86	69	-	100

Таблица 3.2

Таблица 3.3 Изменение во времени химического состава смесей ЩАС золя с водами верхнесоликамского горизонта

	Смесь золь — вода из скв. 2256												
С	Соотношение золь/раствор 1:4				1:9				1:	19			
Oı	Определяемые компоненты, мг·экв/л		$C_2O_4^{2-}$	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SiO ₂	$C_2O_4^{2-}$	Ca ²⁺	Mg^{2+}	SiO ₂	$C_2O_4^{2-}$	Ca ²⁺	Mg ²⁺
	0	1706	65,6	9,36	2,64	835	32,8	10,53	2,97	426	16,4	11,12	3,14
	1 час	-	50,7	нет	1,6	631	25,0	нет	2,5	160	7,5	0,1	2,5
	2 часа	1326	50,7	нет	нет	560	25,0	нет	1,6	120	7,5	нет	нет
	1 сут.	1320	45,5	нет	нет	-	27,0	нет	нет	120	7,5	нет	нет
	7 сут.		гелеобразо	вание		606	25,0	нет	нет	106	7,5	нет	нет
	1 мес.]	гелеобра	азовани	e	120	4,5	нет	нет
Па	3 мес.									126	4,5	нет	нет
опыта	6 мес.									100	-	нет	нет
										Всег	о прореа	агирова	ло, %
начала										77	73	100	100
T H2			См	есь зол	ь — вод	а из скі	з. 248						
Время от	0	1706	65,6	16,9	13,0	854	32,8	19,1	14,6	426	16,4	20,1	15,4
ем	1 час	1360	-	нет	нет	546	24,0	нет	нет	206	4,0	5,0	-
Bp	2 часа	1296	50,7	нет	нет	466	24,0	нет	нет	120	4,0	нет	5,8
	1 сут.	1271	40,3	нет	нет	466	24,0	нет	нет	120	4,0	нет	2,5
	7 сут.		гелеобразо	вание		426	21,0	нет	нет	126	4,0	нет	1,1
	1 мес.		•]	гелеобра	азовани	e	66,0	4,0	нет	0,4
	3 мес.						1			66,0	3,0	нет	нет
										Всег	о прорег	агирова.	ло, %
										86	69	-	100

Таблица 3.4 Химический состав твердой фазы гелей

Разбавитель	изация еля, г/л	пение —- тель	Химический состав, %						
п п п п п п п п п п п п п п п п п п п	Минерализация разбавителя, г/л	Соотношение золь — разбавитель	Na ₂ O	MgO	CaO	SiO ₂			
Исходный гель	-	-	7,3	0,4	0,2	64,0			
H ₂ O	-	1:1	7,7	0,4	0,2	65,0			
NaCl	8,8	1:1	7,8	0,4	0,2	66,1			
$MgCl_2$	1,2	1:1	7,5	0,7	0,2	69,0			
$MgSO_4$	1,5	1:1	7,3	0,8	0,2	70,5			
CaSO ₄	2,2	1:1	6,3	0,5	1,4	68,4			
CaSO ₄	2,2	1:19	5,9	0,5	2,3	52,1			
Вода из скв. 225б	2,5	1:1	6,5	0,6	1,2	69,7			
Вода из скв. 248	5,5	1:1	6,7	0,6	1,0	72,2			
Вода из скв. 118	33,7	1:1	5,5	0,7	1,4	63,8			
Вода из скв. 118	33,7	1:4	4,8	0,9	1,7	63,1			

Термический анализ гелей, выполненный отмытых при участии 3. А. Кривошеевой, показал, что при низкой минерализации разбавителя независимо от его состава гель содержит одинаковое количество воды близкой по характеру связей. По термограммам фиксируются две формы воды: первая удаляется при температуре 65—70°, вторая — при температуре 115—120°. При более высокой минерализации разбавителя общее содержание воды в геле увеличивается и присутствуют более прочносвязанные формы воды. При разбавлении золя раствором хлористого натрия преобладает вода, удаляемая при температуре 100°, и небольшое количество — при 120° и 135°. В том случае, когда разбавителем является вода из скважины 118, термограмма показывает малое содержание воды, удаляющейся при температуре 100°, и преобладающую форму воды, удаляющуюся при температуре 130—140°. На термограммах геля, полученного разбавлением золя раствором хлористого натрия и водой из скважины 118, содержащей большое количество этой соли, на кривой ДТА 460—480°, обнаруживается экзотермический пик области температур

свидетельствующий об изменении структуры геля в сторону ее уплотнения без изменения в составе вещества.

Исследование структуры гелей, выполненное совместно с Е. Н. Коломенским, производилось при помощи сканирующего электронного микроскопа КВИКСКАН-107. Гели, приготовленные при соотношении золя и разбавителя 1:1, замораживались жидким азотом и подвергались субламиционной сушке в вакууме по методике, разработанной В. И. Осиповым и В. Н. Соколовым (117). Подобная операция, по мнению Гениша (37), не нарушает структуру геля. Как показали исследования, гели имеют существенно различное микростроение в зависимости от состава разбавителя (рис. 3.4). Для выяснения структурных особенностей гелей был проведен количественный анализ электронно-микроскопических снимков на анализаторе структур марки Лейте.

Для анализа структур гелей применялась так называемая булевская схема (78). Гель, полученный при разбавлении золя дистиллированной водой, имеет однородную по всему объему структуру, о чем свидетельствует почти полное совпадение распределения структурных элементов с булевской схемой (рис. 3.5). Некоторые отклонения функции распределения пересечения пор P(l) (где l — диаметр пор) от булевской схемы наблюдаются для гелей, разбавителем в которых был раствор хлористого натрия, что очевидно связано с дополнительным коагулирующим действием этой соли (рис. 3.4 б). Наиболее существенные отклонения от булевской схемы имеют гели, полученные при разбавлении золя растворами, содержащими двухвалентные ионы кальция и магния (рис. 3.5), что указывает на формирование более массивной структуры геля с меньшим количеством крупных пор. Отметим, что угол наклона кривой относительно горизонтальной оси, который характеризует количество пор на единицу площади, прямо пропорционален степени мобилизации кремнезема в процессе гелеобразования (рис. 3.5, табл. 3.4). Таким образом, интенсивная коагуляция приводит к образованию более массивных структур. Структурные изменения вызваны наличием в золе кальция и магния, которые активно влияют на процесс гелеобразования и частично входят в состав скелета геля. Гели приобретают полосчатую структуру (рис. 3.5 в, г, е) существенно отличную от изотропной структуры геля без добавок солей (рис. 3.4 а).

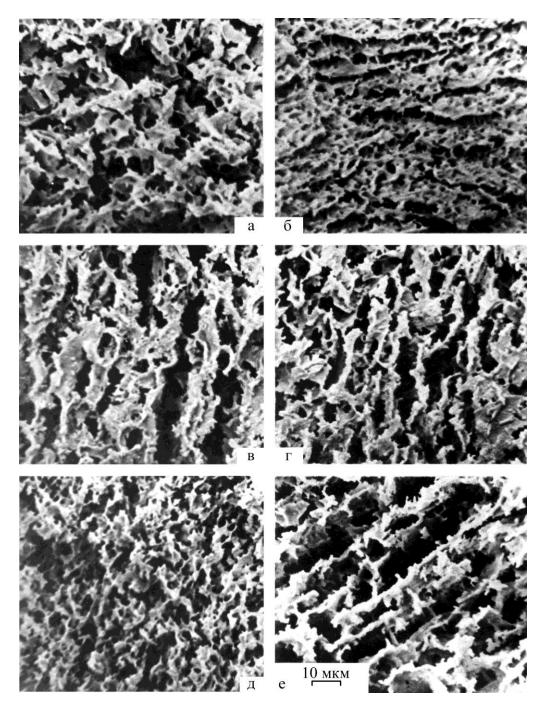
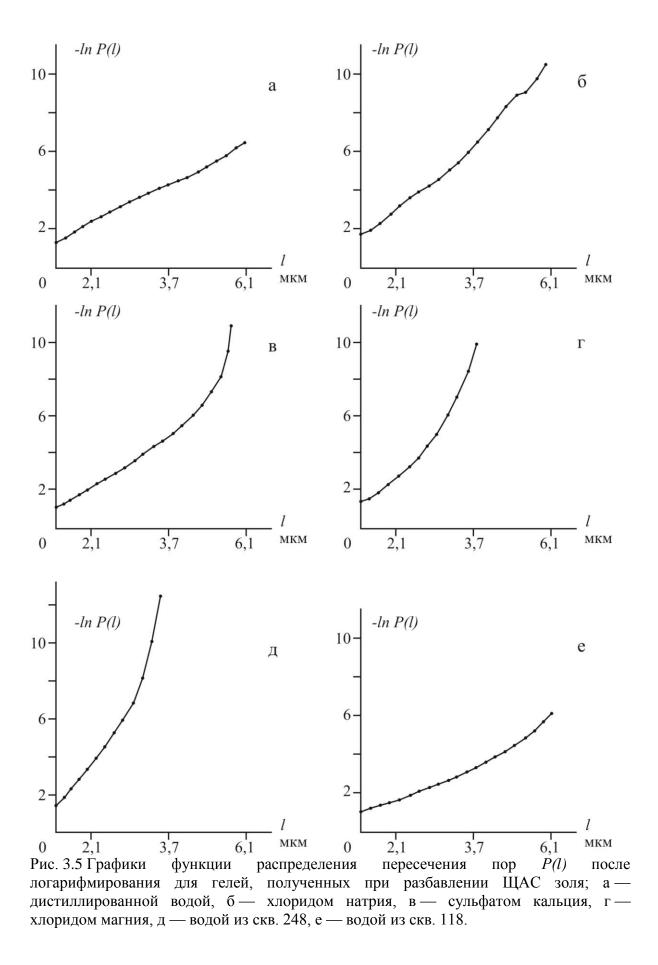


Рис. 3.4. Микростроение гелей, полученных из ЩАС золя, разбавленного различными электролитами: а — дистиллированной водой, б — хлоридом натрия, в — сульфатом кальция, г — хлоридом магния, д — водой из скв. 248, е — водой из скв. 118. Увеличение одинаковое на всех снимках.



Результаты структурных исследований показывают, что добавление в золь различных по составу и минерализации электролитов приводит к формированию гелей с различной структурой. Таблица 3.5 дает представление о наиболее важных структурных особенностях гелей. Например, при разбавлении золя водой из скважины 248 происходит образование геля с ажурной, мелкопористой структурой с высокими значениями удельного периметра и закрытым характером пористости.

Таблица 3.5 Структурные характеристики гелей

Разбавитель золя	Удельный периметр пор	Средний линейный размер пор	Число связности пор
H_2O	0,19	9,5	153
NaCl	0,26	7,0	284
CaSO ₄	0,19	9,4	146
MgCl ₂	0,20	7,2	150
Вода из скв. 248	0,25	6,1	255
Вода из скв. 118	0,13	12,3	81

Добавление в золь воды с высокой минерализацией (скв. 118) обуславливает формирование полосчатой, крупнопористой структуры с низкими значениями удельного периметра пор, связанных между собой в систему каналов.

Проведенные исследования показывают, что при смешивании ЩАС раствора и растворов электролитов на гелеобразование действуют два фактора, один из которых замедляет, другой ускоряет этот процесс. К первому фактору относится разбавление золя, то есть уменьшение концентрации реагирующих растворов, в результате чего увеличивается резко время гелеобразования. Это ведет к уменьшению прочности формирующихся гелей (30,72), а при больших разбавлениях они не образуются вообще.

Второй фактор — коагулирующая способность катионов. Дополнительными коагуляторами являются двухвалентные катионы кальция и магния. Кроме коагулирующего действия эти катионы при взаимодействии с силикатом в щелочных условиях ведут к формированию адсорбционно-конденсационных новообразований (148). Следует отметить, что в состав твердой фазы гелей входят компоненты разбавителя, причем, с увеличением разбавления их количество возрастает. С повышением минерализации растворов и содержания в них кальция и магния гелеобразование происходит при значительном разбавлении раствора, что в условиях

закрепляемого массива может увеличить тампонажный эффект ЩАС рецептуры. Добавление в золь катионов кальция и магния приводит к тому, что в процессе гелеобразования происходит формирование упорядоченных структур.

3.4. Исследование взаимодействия ЩАС геля с растворами электролитов

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. (раздел 3.2), играют существенную роль в преобразовании свойств как гелей, так и растворов. В технической мелиорация 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 (30, 127, 137) показано, что при контакте геля с дистиллированной или слабоминерализованной водой в раствор может перейти значительная часть силиката интермицеллярной жидкости геля (60—75 % 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 (135). В некоторых работах положительную есть указания на роль электролитов, закрепленными образцами. В. П. Ананъев контактирующих И др. (5) экспериментально установили, что с увеличением минерализации подземных вод уменьшается выщелачивание кремнезема из силикатизированных лессовых грунтов. С. Е. Чаликова и Е. В. Степанова (163) показали, что воздействие солеи магния на силикатизированные песчаные образцы увеличивают 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 геле образные среды являются благоприятными для роста кристаллов.

В главе 2 было показано, что после окончания инъекции в теле и на периферии противофильтрационной завесы Камской ГЭС ЩАС гель будет контактировать с минерализованными подземными водами. Для изучения процессов в возникающей при

этом системе гель — подземные воды (рис. 2.13) в лабораторных условиях производилось: 1) исследование диффузии компонентов интермицеллярной жидкости ЩАС геля в растворы солей и природные воды; 2) исследование изменения состава иструктуры гелей при диффузии в гель компонентов контактирующих растворов 3) оценка возможности роста кристаллов в ЩАС геле.

Исследования проводились в два этапа. На первом этапе исследовались 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 различных 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: 1) вода из скважин 118, 2256, 248 в основании Камской ГЭС, состав которой отражает различные типы подземных вод (данные о их химическом составе приведены в разделе 3.3); 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. Концентрации растворов приведены в таблице 3.6. 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 и пробирки, изучался на сканирующем электронном микроскопе КВИКСАН-107, 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 определены кремнезем, щелочь, оксалатион (табл. 3.6), диффундирующие из геля. Электронно-микроскопическое изучение геля показало, что он имеет довольно однородную ячеистую структуру (рис. 3.6 б). По сравнению со свежеприготовленным гелем (рис. 3.6 а) в исследуемом геле произошло существенное укрупнение размеров структурных элементов скелета и пор. Оба геля рентгеноаморфны.

Таблица 3.6. Изменение состава, контактирующего с гелем раствора

	Сток,	изация,	Концентрация, мг-экв/л								
Раствор			Ca ²⁺		${ m Mg}^{2+}$						
Таствор	сутки		исход	конеч	исход	конеч	OH-	SiO_2	$C_2O_4^{2-}$		
		1/31	ная	ная	ная	ная					
H_2O	97	ı	1	ı	1	-	270	1710	80,0		
Na ₂ SO ₄	144	14,2	1	ı	1	-	292	1558	84,4		
NaCl	160	9,1	-	-	-	-	310	1820	81,5		
MgSO ₄	144	1,53	-	-	25,4	нет	195	1460	74,3		
MgCl ₂	144	25,0	-	-	525	125	нет	нет	20,3		
CaSO ₄	97	1,21	17,8	нет	-	-	270	1460	33,4		
CaCl ₂	144	18,5	333	93	-	-	нет	нет	следы		
FeSO4	160	2,8	-	-	-	-	270	1650	81,5		
$Fe_2(SO_4)_3$	160	5,6	-	-	-	-	160	360	70,4		
Скв. 225б	97	2,53	11,7	нет	3,3	нет	260	1510	6,8		
Скв. 248	97	5,48	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		

Растворы NaSO₄ и NaCl. Концентрации диффундировавших в раствор компонентов близки к их концентрациям в опыте с дистиллированной водой, содержание кремнезема несколько ниже (табл. 3.6). Гели рентгеноаморфны и обладают более плотным микростроением по сравнению со свежеприготовленным.

Раствор MgSO₄. В растворе определены кремнезем, щелочь, оксалат-ион, ион магния отсутствует. В нижней части раствора через 10 суток образовался новый гель, объем которого к концу опыта достиг 46 % объема исходного геля. Новый гель полупрозрачный, менее плотный. Между старым и новым гелем выделяется четкая поверхность раздела в виде белого слоя толщиной около 0,5 мм. Электронномикроскопическое исследование нового геля показало, что он отличается как от исходного геля (рис. 3.6 а), так и от свежеприготовленного геля (рис. 3.6 в). Его структурные элементы имеют большие размеры, более уплощенные, иногда со сквозными отверстиями (рис. 3.6 г). Гель менее плотный по сравнению с исходным, структура его более упорядоченная, на отдельных участках можно наблюдать полосчатость. Сходный гель имеет также более плотную структуру по сравнению сосвежеприготовленными. Гели рентгеноаморфны.

Раствор MgCl₂. В растворе уменьшилась концентрация магния на 400 мг-экв/л, кремнезем и щелочь отсутствуют полностью (табл. 3.6). Концентрация оксалат-ионов в 4 раза меньше, чем в опыте с дистиллированной водой. Через три дня после начала опыта верхняя часть геля на глубину 1,5 см приобрела более белый цвет. К концу опыта изменение цвета распространилось до глубины 3 см. Изменились механические свойства геля. Он превратился в тело, обладающее некоторой хрупкостью. Требуется

значительное усилие, чтобы внедрить в такой гель стеклянную палочку, при этом он рассыпается на куски. Под электронным микроскопом гель представляет практически однородную массу, образованную мельчайшими структурными элементами, плотно прилегающими друг к другу (рис. 3.6 д). В геле произошло образование кристаллов и оолитов дигидрата оксалата магния, определенных рентгенографически по линиям с d=(4,89, 3,17, 2,38, 2,04, 1,86)·10⁻¹⁰м. Размер кристаллов и оолитов достигает 1 мм (рис. 3.7). Кристаллы и оолиты неравномерно распределены по объему геля. Они концентрируются в слоях толщиной 2—3 мм, так называемых кольцах Лизеганга, которые чередуются со слоями чистого геля. Слои выделяются по более светлому тону, проявляющемуся при высыхании геля на воздухе.

Раствор CaSO₄. В растворе определены кремнезем, щелочь, оксалат-ион, отсутствует ион кальция. Изучение микростроения геля показало, что его структурные элементы укрупнились и приобрели округлую форму (рис. 3.6 e). Их поверхность покрыта новообразованиями (рис. 3,8б), что делает ее более шероховатой по сравнению с гелем в опыте с дистиллированной водой (рис. 3.8 a). Рентгенографически в вернем слое геля определены кристаллы оксалата кальция $CaC_2O_4 \cdot 2,25$ H_2O по линиям с d = (6,18,4,43,2,77,2,40,2,24,1,95,1,90) 10^{-10} м.

Раствор CaCl₂. В этом растворе отсутствуют кремнезем, щелочь, оксалат-ион, концентрация кальция снизилась на 240 мг-экв/л. Микростроение геля, его внешний вид и механический состав близки к гелю, взаимодействующему с раствором хлористого магния. В геле образовалось большое количество кристаллов оксалата кальция размером до 0,2 мм (рис. 3.9 а). Кристаллы представляют собой сростки в виде четырехугольных звезд (рис. 3.9 б). Вокруг кристалла в геле образуется небольшая полость (рис. 3.9 в). Кроме оксалата кальция в геле обнаружено небольшое количество кристаллов гипса (рис. 3.9 г).

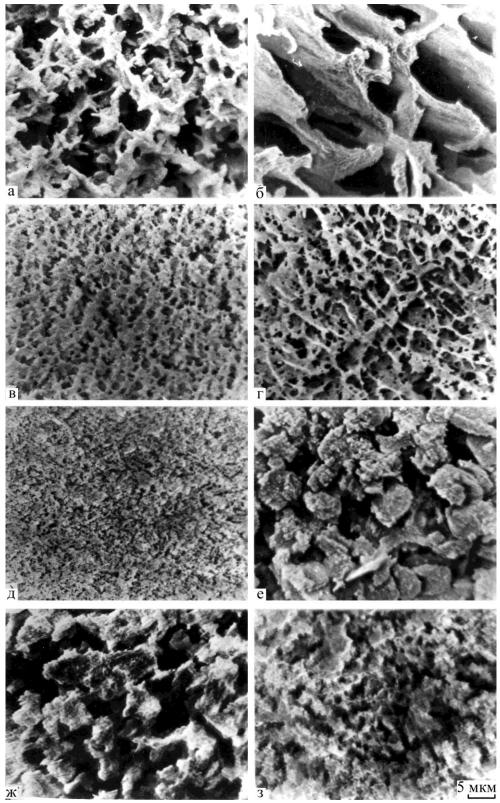
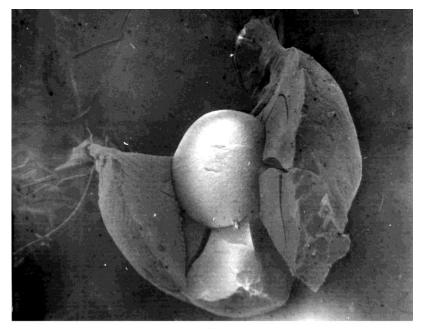


Рис. 3.6. Микростроение гелей а — свежеприготовленный гель; гели после взаимодействия: б — с дистиллированной водой; с растворами в — MgSO₄, д — MgCl, е — CaSO₄, ж — с водой из скв. 248, з — с водой из скв. 118; г — гель, образовавшийся в растворе MgSO₄. Увеличение одинаковое на всех снимках.



a.



б.

Рис. 3.7. Оолит (а) и кристаллы (б) оксалата магния, образовавшиеся в геле при его взаимодействии с раствором хлористого магния. Увеличение: а — 120, б — 80.

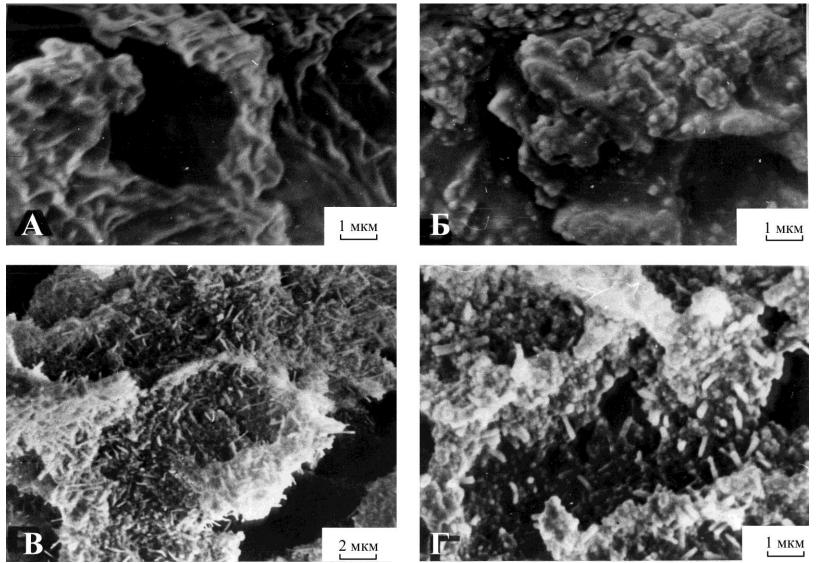


Рис. 3.8. Микростроение поверхности структурных элементов геля после взаимодействия: а — с дистиллированной водой, б — с раствором сернокислого кальция; с водой из скв. в — 225, г — 248

Раствор FeSO₄. Сразу после приливания к гелю раствора началось выпадение зеленовато-черного осадка, раствор в нижней части помутнел. Через сутки осадок покрылся бурыми хлопьями. К концу опыта толщина осадка достигла 2 мм, он превратился в гелеобразную массу с белой полоской посередине (рис. 3.10 а).

Раствор $Fe_2(SO_4)_3$. В этом опыте отмечено интенсивное выпадение осадка, после чего в растворе сформировался гель, представляющий собой чередование бурых, белых и серо-белых полос различных оттенков, объем которого составил около 40 % от исходного геля. На рис. 3.10 б показана неоднородная структура нового геля.

Вода из скважины 2256. В этом растворе после взаимодействия с гелем отсутствуют ионы кальция и магния, обнаружены ОН⁻, SiO₂, C₂O₄²⁻, причем концентрация последнего чрезвычайно мала (табл. 3.6). Произошло образование нового геля в нижней части раствора, объем которого составил 24 % от исходного. Микростроение геля аналогично гелям из опытов с растворами сернокислого кальция и сернокислого магния. Поверхность скелета геля покрыта микроскопическими игольчатыми кристаллами (рис. 3.8 в).

Вода из скважины 248. В целом картина в данном опыте аналогична описанной в предыдущем (рис. 3.6, 3.8). 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 скв. 118. В этом растворе практически отсутствуют как ионы кальция и магния, так и OH^- , SiO_2 , $C_2O_4^{2-}$. 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 правильной октаэдрической формы, a также разнообразных довольно поликристаллических образований размером до 0,1 мм (рис. 3.11). Кристаллы кальция $CaC_2O_4 \cdot 2,25H_2O$, определенные по представляют оксалат рентгенограммы с $d = (6,20, 4,42, 2,77, 2,40, 2,24, 1,90) \cdot 10^{-10}$ м. Гель, расположенный ниже плотного слоя, по структуре похож на гели в опытах с растворами солей кальция и магния невысокой концентрации (рис. 3.6).

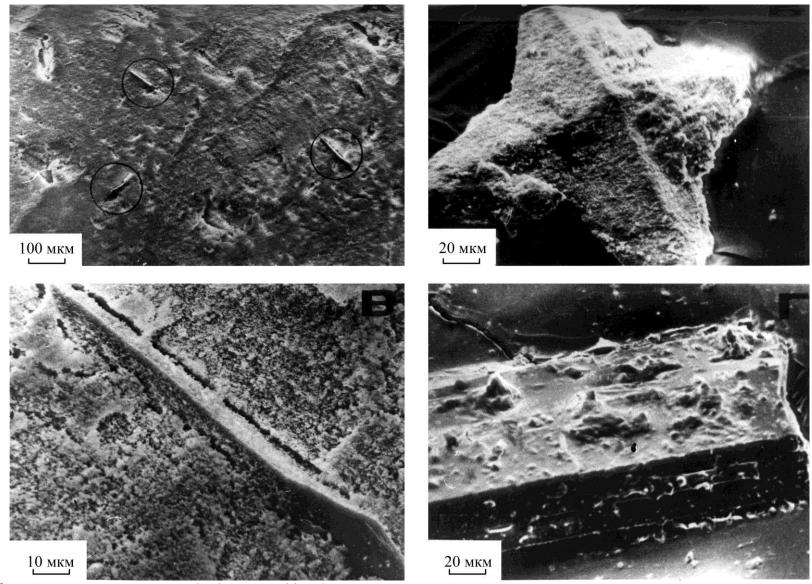
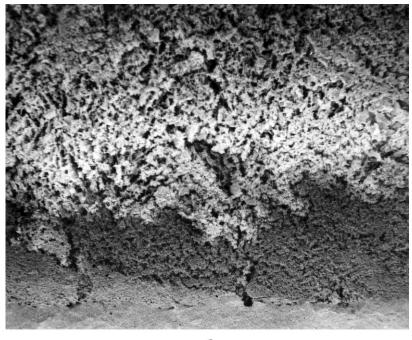


Рис. 3.9. Кристаллы оксалата кальция (а-в) и гипса (г), образовавшиеся в геле при его контакте с раствором хлористого кальция



a.

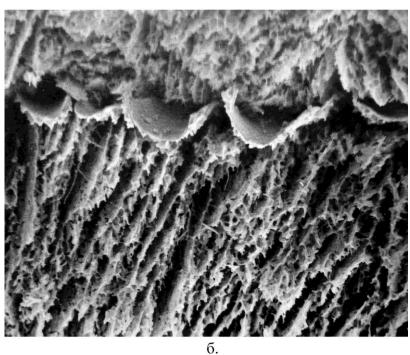


Рис. 3.10. Микростроение гелей, сформировавшихся в растворах солей железа: а — $FeSO_4$, б — $Fe_2(SO_4)_3$. Увеличение: а — 120 раз, б — 300 раз.

Для изучения возможности роста кристаллов в других гелях, применяемых для закрепления грунтов, были проведены опыты с рецептурой на основе эпоксидной смолы ТЭГ-1, разработанной в Проблемной лаборатории МГУ для гидроизоляции пласта каменной соли в основании Рогунской ГЭС (34). В процессе приготовления раствора эпоксидная смола разводилась не дистиллированной водой, как это предусмотрено в данной рецептуре, а растворами углекислого и сернокислого натрия, что не сказалось на времени гелеобразования и свойствах геля. Приготовленный раствор помещался в пробирки, а после образования геля пробирки 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 накачалось образование «пушистых» кристаллических агрегатов гипса размером до 3 мм. Подобные кристаллы, по данным Нобукази (191), образуются в тех случаях, когда сульфат-ион находится в жидкой фазе идя и возникают в результате наложения многочисленных пластинчатых кристаллов и иксообразных двойников. В опыте с гелем, насыщенным углекислым натрием, образовалось большое количество оолитов и крисаллов CaCO₃ (рис. 3.12). Гель из прозрачного превратился в белый. Образование кристаллов произошло и в опытах с природными водами. Следует отметить, что возможность роста кристаллов существует и в других гелеобразных веществах, например, в полиакриламиде, бентоните (191). Для исследования изменения химического состава контактирующих растворов во времени была поставлена серия опытов, в которых 50 мл геля, приготовленного в бутылке диаметром 6,5 см, заливались 450 мл различных растворов. Применялись следующие растворы: хлористый натрий, сернокислый кальций, хлористый магний с концентрациями такими же, как и в предыдущей серии опытов, воды из скважин 225б, 248, дистиллированная вода. Бутылки герметизировались и хранились при комнатной температуре. Через 1, 2, 3, 7, 30, 120 суток производился химический анализ растворов. Для анализа отбиралось минимально возможное количество раствора. Перед анализом растворы перемешивались. Отмечены следующие изменения в исследуемых растворах.

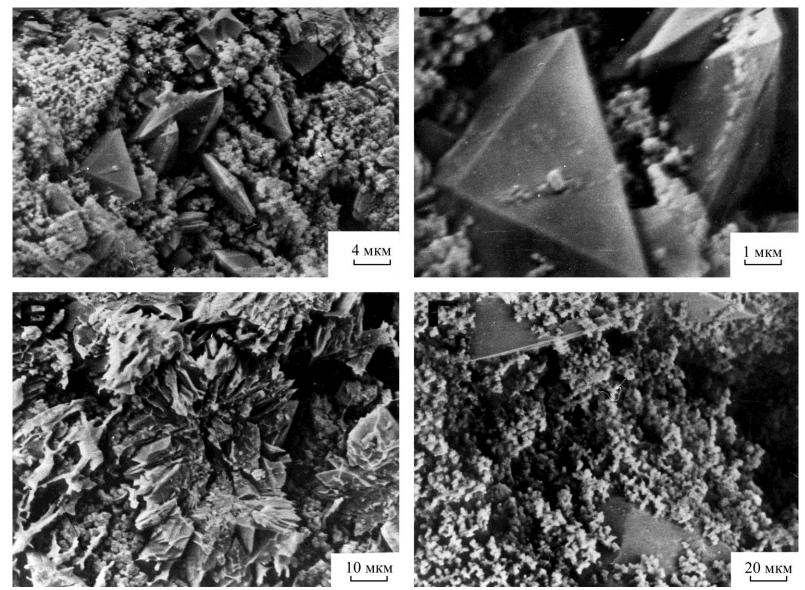


Рис. 3.11. Кристаллы оксалата кальция, образовавшиеся в геле при его контакте с водой из скв. 118

Дистиллированная вода. В растворе определены щелочь, кремнезем, оксалатион, содержание которых увеличивается во времени (рис. 3,13а). Насыщение раствора оксалат-ионом и гидроксильной группой произошло на седьмые сутки. Насыщение раствора кремнеземом происходит значительно медленнее. Видимых изменений в растворе и геле нет.

Раствор NaCl. Насыщение раствора происходит практически также в опыте с дистиллированной водой (рис. 3.13 б).

Раствор CaSO₄,. Наличие иона кальция существенно влияет на процессы, происходящие в растворе. Вскоре после начала опыта в растворе образуются мелкие белые хлопья. Через двое суток объем, занимаемый хлопьями, примерно равен объему исходного геля. Концентрация кальция ко вторым суткам падает до 0, после чего в растворе появляется оксалат-ион (рис. 3.14 а). Появление в растворе кремнезема и гидроксильной группы происходит после некоторого снижения концентрации иона кальция. Верхняя часть геля на глубине 1—2 мм становится более белой.

Концентрированный раствор MgCl₂ В этом опыте силикат и гидроксильная группа в растворе не обнаружены на всех сроках. Насыщение раствора оксалат-иоиом происходит также, как в опыте с дистиллированной водой (рис. 3.14 б). Концентрация иона магния в растворе уменьшилась с 525 до 422 мг-экв/л к 120 суткам. Через сутки после начала опыта верхняя часть геля приобрела более белый цвет на глубину 0,8 мм. Через 7 суток — на глубину 1,5 см, через 120 суток — по всему объему геля. Раствор прозрачный, без хлопьев.

Вода из скв. 2256. В растворе произошло выпадение хлопьевидного осадка также, как в опыте с раствором сернокислого кальция, но несколько в большем количестве. Наблюдается постепенное снижение в растворе концентрации ионов кальция и магния и полное их отсутствие на седьмые сутки, после чего в растворе появляется оксалат-ион (рис. 3.15 а). Выход в раствор кремнезема и щелочи в присутствии кальция и магния существенно замедлен. Верхний слой геля толщиной 1 мм более белый.

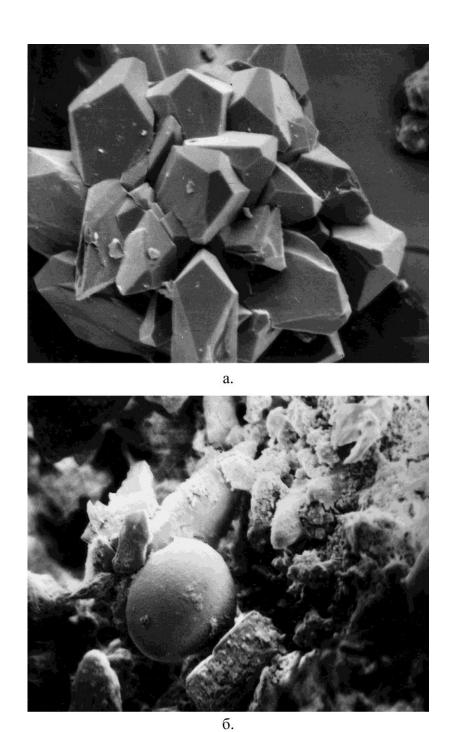
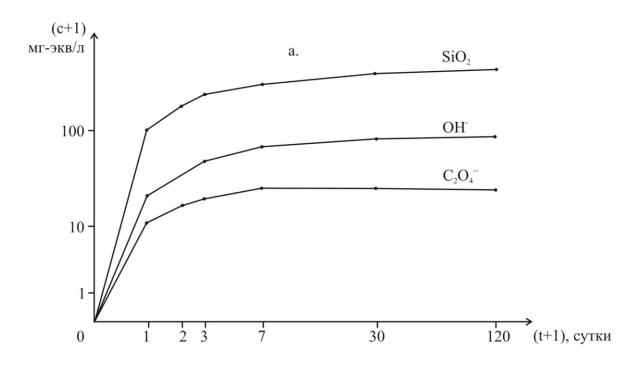


Рис.3.12. Кристаллы (а) и оолит (б) $CaCO_3$, выращенные в геле эпоксидной смолы. Увеличение: а — 850 раз, б — 500 раз.



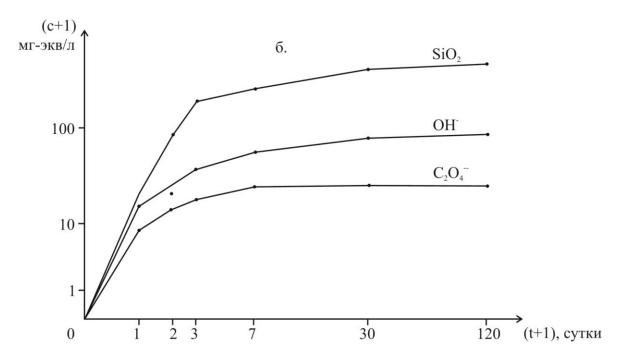
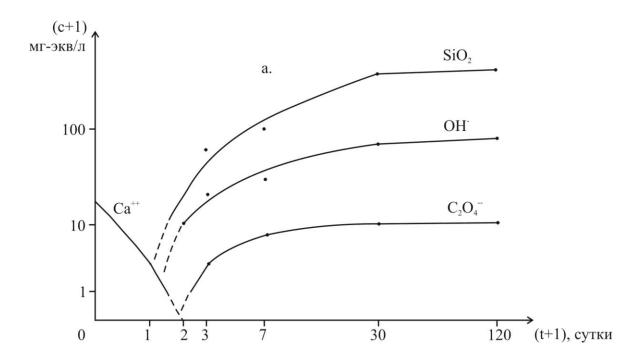


Рис. 3.13. Изменение при контакте с гелем концентрации компонентов: а — в дистиллированной воде, б — в растворе хлористого натрия.



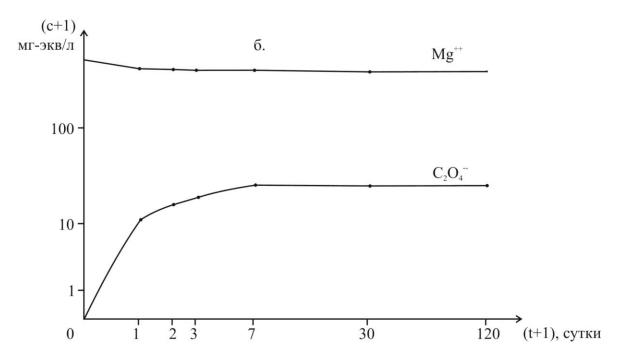
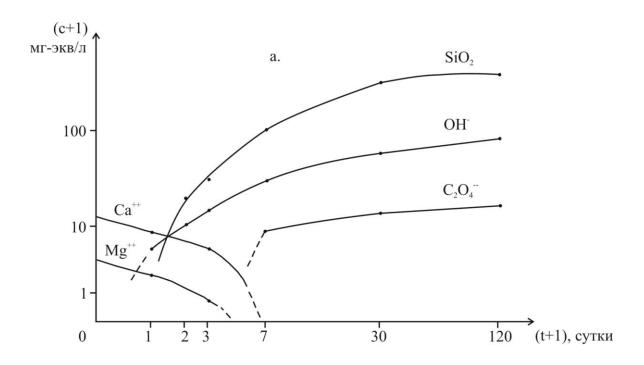
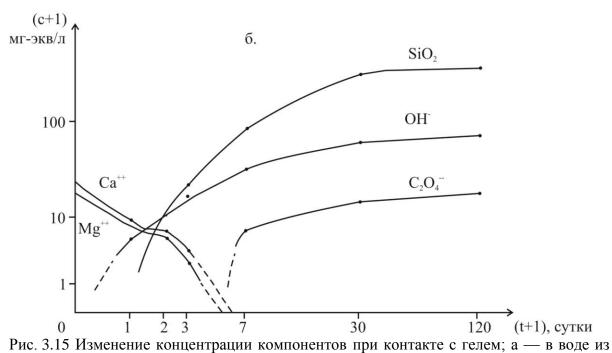


Рис. 3.14 Изменение концентрации компонентов при контакте с гелем: а — в растворе сернокислого кальция, б — в , в растворе хлористого магния.





Вода из скв. 248. В целом картина аналогична опыту с водой из скв. 2256 (рис. 3.15 б). Особенностью является буроватый цвет выпавших в осадок хлопьев геля, что связано с наличием в воде ионов железа.

Анализ химического состава скелета гелей, выполненный на рентгеновском спектрометре, показал, что часть кальция и магния из раствора переходит в твердую фазу гелей. Большое количество этих элементов содержится в хлопьевидном осадке, формирующемся при избытке кальция и магния в растворе (табл. 3.7).

Рентгенометрическое изучение гелей и хлопьев показало, что они рентгеноаморфны.

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. 3.16). В лоток, разделенный на секции размером 2,3х0,5х3,2 см, заливался ЩАС золь. После гелеобразования в лоток из сосуда Мариотта 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 соответствовал составу исходного. 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 (№ I) и растворами сернокислого кальция с концентрацией 1,1 г/л (№ 2) и 1,4 г/л (№ 3). Суммарное количество компонентов иитермицеллярной жидкости, перешедшее в растворы сернокислого кальция, в несколько раз ниже, чем в дистиллированную воду (табл. 3.8). Во время опыта в растворе отмечалось некоторое снижение концентрации кальция.

Таблица 3.7 Химический состав твердой фазы гелей

Контактирующий	Минерализация	Характеристика геля		Химический состав, %					
раствор	раствора, г/л	Характеристика теля	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. 2256	2,5	гель	7,6	0,5	0,5	71,5			
Вода из Скв. 2230		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			
вода из СКВ. 248		хлопья в растворе	5,8	3,4	13,0	51,2			

В опыте 3 в растворе на поверхности геля первоначально образовались хлопья, а затем объемный гель. В конце опыта новый гель представлял собой корку, прочность которой значительно выше, чем у исходного геля. В образовавшемся геле по данным рентгенографического исследования определен оксалат кальция по линиям с d. = [6,18, 4,41, 2,77)10⁻¹⁰м. В опыте 2 гелеобразование в растворе шло интенсивнее. Новый гель заполнил верхние части секций и образовал сплошной покров (рис. 3.16). Образующаяся новая твердая фаза не сносится потоком. Проведенные опыты дают представление о количестве диффундирующих компонентов в раствор сернокислого кальция. Диффузионный вынос щелочи, кремнезема, оксалат-иона в такие растворы существенно ограничен.

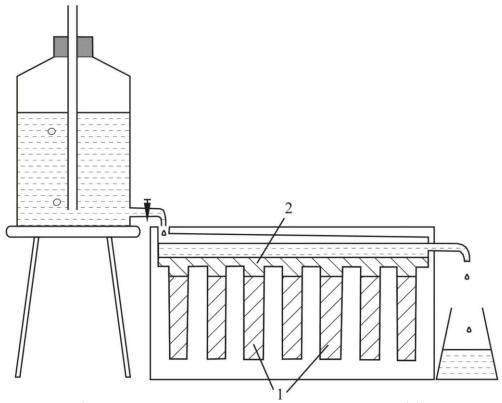


Рис. 3.16. Схема фильтрационной установки для изучения диффузионного выхода компонентов жидкой фазы геля в раствор. 1 — исходный гель, 2 — гель, образовавшийся в растворе.

Таблица 3.8 Суммарный выход в раствор компонентов ЩАС геля

№ опыта	Раствор	Концентрация, г/л	Время опыта, сут.	Перешло в раствор, % к общему количеству в геле			
ОПВП		1/31	cy1.	SiO ₂	OH-	$C_2O_4^{2-}$	
1	Дистиллированная вода	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	

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: 1) диффузия компонентов жидкой фазы геля в раствор и их осаждение; 2) физико-химические процессы внутри геля; 3) 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 (32, 59). 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, так как эти компоненты осаждаются внутри геля. В растворы, содержащие кальций и магний в меньшем количестве, диффузия кремнезема и щелочи существенно ограничена, так как они частично связываются внутри геля. По этой же причине ограничена диффузия оксалат-иона при наличии в растворе ионов кальция.

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-иона при наличии в контактирующем растворе ионов кальция и магния существенно меньше, чем при контакте геля с дистиллированной водой.

При больших концентрациях кальция и магния диффузия не происходит вообще. Диффундирующий кремнезем в значительной степени осаждается в растворе в виде гелей, в состав которых входит кальций, магний (до 16%), то есть 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 структуры со структурой свежеприготовленного геля (рис. 3.6 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 кроме 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 скв. 248 и 2256 показан на рис. 3.8 б, в, г.

На рис. 3.8 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 (143) при промывании геля кислотой. Состав формирующегося геля зависит от состава коагулянта. В опытах с растворами, содержащими ионы кальция и магния, повидимому, будет происходить образование кальций-магний силикатных гелей. Вторичное гелеобразование может быть также связано с тем, что скорость диффузии ионов ОН больше, чем у более крупных частиц кремнезема (174). 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 не ясно, какую роль играет каждый из указанных процессов.

<u>Рост кристаллов в гелях</u>. 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 в определенной степени соответствует условиям, существующим в системе гель — подземные воды, и, следовательно, можно ожидать рост 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 приведены в таблице 3.9.

Из таблицы следует, что в гелях оксалат-ион в первую очередь будет связываться кальцием, а при его отсутствии — 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 являются чрезвычайно устойчивыми к растворению соединениями (182).

Таблица 3.9 Растворимость в нормальных условиях соединений в г/л, которые могут образоваться в ЩАС геле при контакте с подземными водами, по (57)

Катионы	Анионы							
	Cl	SO ₄ ²⁻	$\mathrm{C_2O}_4^{2-}$					
Na	359	192	37					
Mg	-	351	0.5					
Ca	-	2.0	0.006					

В отличие от кристаллов образование в гелях оолитов, которое наблюдалось в наших опытах, отмечается редко. Риккетсом (194) получены оолиты арагонита в опытах с силикатными гелями, проведенные по схожей схеме, однако причины этого явления он не указывает. По мнению Твенхофела (153), 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.

Проведенные исследования показали следующее: 1. При взаимодействии ЩАС геля с растворами электролитов активно протекают химические и физико-химические процессы. Эти процессы в результате гелеобразующего действия электролитов, в которых главную роль играют ионы кальция и магния, увеличивают степень мобилизации кремневой кислоты — одного из основных показателей эффективности силикатизации. Дополнительная твердая фаза образуется также и при взаимодействии оксалат-иона — компонента отвердителя ЩАС раствора, не участвующего в гелеобразовании, с катионами кальция и магния подземных вод. Указанные компоненты осаждаются как внутри геля, так и в контактирующем растворе. Таким образом, ЩАС гель в теле завесы является самоуплотняющимся во времени за счет внешних факторов. Кроме возрастания плотности и прочности, гель становится более химически устойчивым. Рост труднорастворимых кристаллов, соизмеримых по величине с шириной раскрытия инъектируемых трещин, позволяет говорить о их своеобразной цементации. 2. При наличии в растворе ионов кальция и магния диффузия из геля кремнезема, щелочи и оксалат-иона существенно ограничена, а диффундирующие компоненты осаждаются в расгворе, что можно рассматривать как расширение зоны, где происходит тампонирование пород. 3. При разработке рецептур для тампонирования тонкотрещиноватых пород следует учитывать возможность подбора отвердителя, которого формирующие такого V компоненты, интермицеллярную жидкость геля, вступали бы в реакцию с основаниями составляющими подземных вод и образовывали бы кристаллы в гелях.

3.5. Формирование техногенных вод на участке завесы

При рассмотрении вопроса о возможности доуплотнения противофильтрационной завесы в основании Камской ГЭС ЩАС раствором высказывались предположения, что в закрепленном массиве будут формироваться и длительное время существовать щелочные силикатсодержащие растворы (135), которые могут привести к растворению гипса (149). Рассмотрим изменения химического состава подземных вод, произошедшие вследствие доуплотнения противофильтрационной завесы под влиянием постинъекционных процессов.

Для контроля за растворением гипсоносных пород на ГЭС создана обширная пьезометрическая сеть, с помощью которой ведутся режимные гидрохимические наблюдения. В цементационной потерне расположены пьезометры, пройденные под углом в обе стороны к плоскости противофильтрационной завесы. Эти пьезометры, находящиеся непосредственно в зоне ведения инъекционных работ, дают возможность проследить изменение химического состава подземных вод. Химические анализы, произведенные службой наблюдения Камской ГЭС, а также выполненные автором совместно с Л. А. Евдокимовой анализы контрольных проб, показали, что в водах вскоре после окончания инъекции такие техногенные компоненты как силикат и оксалат натрия отсутствуют.

Данные многолетних наблюдений позволили установить некоторые изменения, химического состава подземных вод, произошедшие вследствие различных постинъекционных процессов. Высокие значения рН инъекционного раствора (около 11,2) оказывают влияние на водородный показатель подземных вод. В период перед инъекцией воды характеризовались средними значениями рН от 3,3 до 9,1 при преобладании слабощелочных вод (табл. 3.10).

Таблица 3.10 Средние значения водородного показателя подземных вод в периоды до и после инъекции

Е	Зодоносні горизонт		Шешминский					Верхнесоликамский						
	асположе пьезометр		перед завесой	за завесой			пер заве	ред есой	за завесой					
N	пьезоме	гра	259	111	124	147	182	256	5 262 112 125 183 18			189	260	
cp.	до	пии	7,5	7,4	7,6	8,3	7,9	7,7	7,5	7,6	6,9	9,1	7,5	3,3
pH c	после	инъекции	7,4	7,6	7,9	7,8	7,7	7,8	7,6	7,6	7,4	7,5	7,2	7,4

Значительное возрастание значений рН наблюдается только не посредственно после проведения инъекции. Например, в пьезометре 256, расположенном перед завесой, значения рН возросли с 7,7 до 9,3, в пьезометре 124, расположенном после завесы - с 7,5 до 10,5.

Через 2—3 года после инъекции средние значения водородного показателя вод во всех пьезометрах, находящихся за завесой, колебались в пределах 7,2—7,9, то есть кислые воды сменились на слабощелочные, и в то же время произошло снижение

щелочности вод, имевших значения водородного показателя больше 8,0. Следует отметить, что после создания завесы разброс значений рН по годам уменьшился.

Непосредственно после завершения инъекции в подземных водах наблюдалось снижение концентрации кальция и магния (рис. 3.17, 3.18). Этот эффект проявляется как для вод шешминского водоносного горизонта с низкой минерализацией (рис. 3.17), так и для более высокоминерализованных вод верхнесоликамского горизонта. Снижение концентрации магния происходит интенсивнее, чем кальция. В пьезометре 125 (рис. 3.18) проба воды отобрана вскоре после проведения инъекции на данном участке, что подтверждает тот факт, что снижение концентрации этих компонентов связано с внедрением раствора. Определенный интерес представляют данные пьезометра 161, который находился в районе проведения опытных работ в 1974 г. После инъекции кальция и магния в подземных водах не обнаружено. В последующие годы отмечено появление этих ионов и увеличение их концентрации. После проведения производственных инъекционных работ на этом же участке концентрация кальция и магния снова уменьшилась. Уменьшение концентрации двухвалентных катионов после инъекции сменяется постепенным возрастанием во времени. Для натрия и анионов, входящих в состав подземных вод, определенной зависимости не прослеживается.

Рассмотрим причины отсутствия техногенных компонентов: кремнезема, щелочи, оксалат-иона в подземных водах района завесы. По имеющимся представлениям кремнезем в водах с минерализацией более 0,1 г/л неустойчив и не может существовать в растворенном состоянии. На рис. 3.19 показана общая зависимость содержания кремнезема в сухом остатке природных вод от их минерализации (21), а такие гистограммы распределения минерализации вод шешминского верхнесоликамского водоносных горизонтов И районе противофильтрационной завесы в 1974 г. Из рисунка следует, что кремнезем не может играть существенной роли в формировании химического состава подземных вод основания Камской ГЭС.

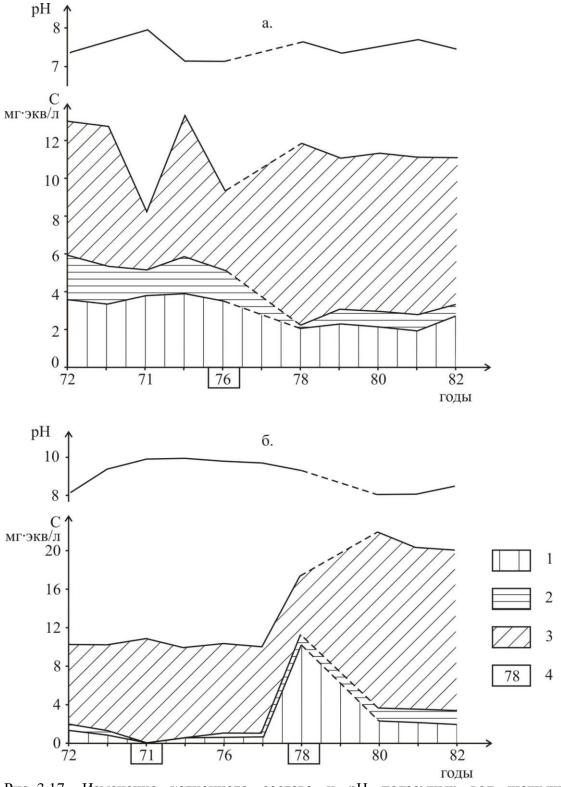


Рис. 3.17. Изменение катионного состава и рН подземных вод шешминского водоносного горизонта после инъекции ЩАС раствора по данным пьезометров: а — 111; б — 161; концентрация (c) катионов в воде в мг-экв/л 1 — кальций; 2 — магний; 3 — натрий; 4 — год проведения инъекции.

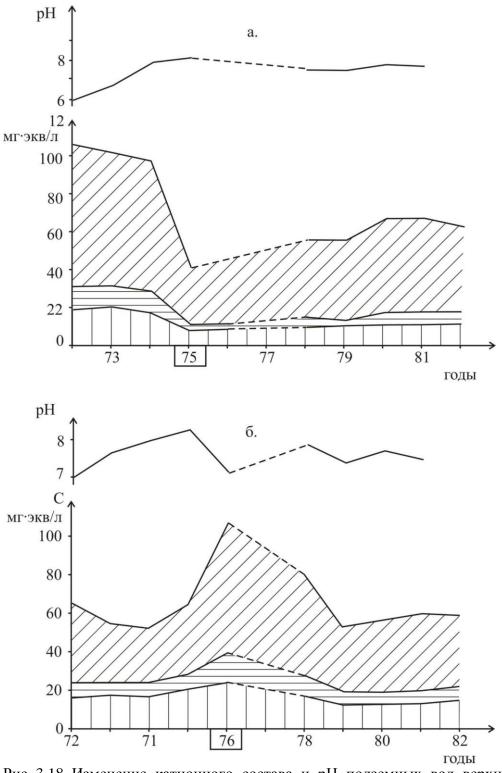


Рис. 3.18. Изменение катионного состава и рН подземных вод верхнесоликамского водоносного горизонта после инъекции ЩАС раствора по данным пьезометров: а — 125; б — 112; остальные обозначения те же, что на рис. 3.17.

Как отмечалось выше, техногенные компоненты могут попадать в подземные воды в результате двух процессов: гидродинамической дисперсии инъекционного раствора и диффузии из интермицеллярного пространства геля. Лабораторные исследования процессов, происходящих в зоне разбавления инъекционного раствора, показывают, что при смешивании ЩАС золя и подземных вод происходит осаждение указанных техногенных компонентов. Область их совместного существования характеризуется низкими значениями концентрации как кремнезема, щелочи, оксалатиона, так и их осадителей: ионов кальция и магния. Близкие по сути результаты были получены Б. А. Ржаницыным (126) при последовательном пропускании через трубу с песком растворов жидкого стекла и хлористого кальция. В незакрепившейся части грунта выделена зона, где в поровом растворе существует только хлористый кальций, за ней следует зона с неотвержденным силикатом натрия. Область, где существуют оба эти компонента, отсутствует. В. П. Ананьев, Л. П. Шувалова и др. (6) также отмечали, что сразу после закрепления силикатным раствором происходит снижение до нуля концентрации кальция и магния в поровом растворе лессовидных суглинков. Через 14 суток в растворе появился кальций, концентрация которого возрастала со временем. Магний в составе поровых вод не был обнаружен.

Отсутствие оксалат-иона в водах основания Камской ГЭС объясняются тем, что при наличии его даже в незначительных концентрациях, он связывается кальцием. В указанных процессах ионы кальция и магния частично переходят в твердую фазу, в связи с чем наблюдается некоторое снижение их концентрации в подземных водах.

Таким образом, в формирующейся зоне разбавления ЩАС раствора активно протекают химические и физико-химические процессы. В результате взаимодействия с подземными водами в зоне разбавления образуется дополнительное количество геля, увеличивающее тампонажный эффект исследованного раствора. Состав и структура этого геля и в существенной мере контролируется ионами кальция я магния подземных вод, входящими в его скелет. При больших разбавлениях ЩАС раствора образование геля кремнезема не наблюдается, и в связи с этим часть компонентов раствора распространяется за пределы завесы; повышение выхода щелочи за счет гидролиза силиката натрия при разбавлении обуславливает некоторое увеличение значений рН в районе завесы в начале постинъекционный стадии. Активное осаждение техногенных компонентов подземными водами обуславливает их и относительно короткое время существования в растворенном состоянии.

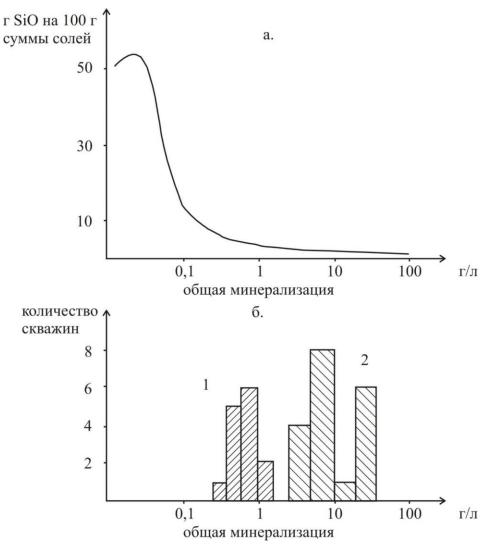


Рис. 3.19. а — зависимость содержания кремнезема в природных водах от их минерализации [21], б — гистограммы распределения минерализации вод шешминского (1) и верхнесоликамского (2) водоносных горизонтов в районе завесы (1974 г.).

Установлено, что диффузионный вынос техногенных компонентов из геля в минерализованные воды не получает существенного развития. Это вызвано, вопервых, тем, что происходит диффузия в гель ионов кальция и магния, вследствие чего значительная часть силиката натрия и оксалат-ионов осаждается внутри геля. Вовторых, диффундирующие в раствор кремнезем, щелочь и оксалат-ион, как отмечалось выше, неустойчивы в минерализованных водах. Они осаждаются на поверхности геля и в растворе, усиливая тем самым тампонажный эффект. Данные выводы, сделанные основании лабораторных исследований, подтверждаются на натурными гидрохимическими наблюдениями, которые показали отсутствие в подземных водах указанных компонентов на постиньекционной стадии. Медленным протеканием процессов осаждения внутри геля, которые идут с поглощением ионов кальция и магния и ограничены скоростями диффузии в геле, можно объяснить постепенное, длящееся несколько лет восстановление снизившейся после инъекции концентрации этих ионов в подземных водах в районе завесы (рис. 3,17, 3.18).

Таким образом, основываясь на закономерностях распространения кремнезема в природных водах, результатах проведенных лабораторных исследований и данных натурных наблюдений за химическим составом подземных вод района противофильтрационной завесы, можно говорить, что компоненты ЩАС раствора: кремнезем, щелочь, оксалат-ион неустойчивы в условиях минерализованных вод основания Камской ГЭС, вследствие чего быстро осаждаются и играют ограниченную роль в формировании их химического состава. Эти компоненты в концентрациях могут короткое время существовать в подземных водах непосредственной близости от завесы.

Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОСТИНЪЕКЦИОННЫХ РАСТВОРОВ С ГИПСОМ

4.1. Гипсоносные породы как основания плотин

Одним из неблагоприятных инженерно-геологических условий строительства гидротехнических сооружений является наличие в их основании гипса. Возведение водоподпорных сооружений может привести к изменению гидродинамического режима, появлению в массиве вод, ненасыщенных сульфатом кальция. Это создает условия для развития или интенсификации карста, что ставит под угрозу существование плотины. Активизация карста может быть также связана с увеличением трещиноватости вследствие фильтрационных деформаций, выветривания пород в процессе строительства (106). Определенную роль оказывает увеличение растворимости пород под действием нагрузки от сооружения (112).

Растворение гипса, содержащегося в дисперсных породах, может повлечь за собой суффозионные явления (115, 154). В трещиноватых породах растворение гипса приводит к образованию полостей. Поскольку гипс обладает невысокой несущей способностью, обрушение полостей происходит при значительно меньших размерах, чем в карстующихся карбонатных породах.

К настоящему времени накоплен опыт, обобщенный в работах Г. С. Золотарева, А. Г. Лыкошина, Л. А. Молокова, И. В. Парабучева и др. (50, 69, 75, 95, 106, 189) и успешно ведется строительство плотин с карстующимися карбонатными породами в основании. Плотин, содержащих в основании гипс, значительно меньше. При наличии в основании гипса, имеющего большую растворимость по сравнению с[карбонатами, в ряде случаев отказывались от сооружения плотин. Например, в Провансе (Франция) в процессе строительства плотины в котловане были обнаружены гипсоносные мергели, и стройка была остановлена. Прекращены изыскания для плотины Риал (Франция) и плотины в местности Альтер Штольберг (ГДР), в зону основания которых входили гипсы (38, 60). Остановлено строительство небольшой ГЭС на р. Ирень в Пермской области (96), В Ираке одной из причин отказа от выгодного в топографическом отношении створа Фатха послужило наличие в породах до 60 % гипса и ангидрита (173).Некоторыми исследователями вообще отрицается возможность строительства на гипсоносных породах (60).

В ряде случаев строительство плотин на гипсоносных породах приводило к катастрофам и авариям. Например, одной из причин разрушения плотины Сент-

Френсис (Калифорния, США) высотой 63 м явилось растворение содержащегося в глинистых конгломератах основания. В результате катастрофы погибло 400 человек (36, 123, 155). В окрестностях Базеля на р. Бирс растворение пластов гипса в основании плотины привело к ее растрескиванию и оседанию (38,60). Известны случаи потери воды из водохранилищ при небольших плотинах с гипсоносными породами в основании, например, на р. Осе в бассейне р. Ангары (22), в США — штатах Оклахома и Нью-Мексико (177). Осадки наблюдались на плотинах Сан-Фернандо, Олив-Хилла, Рэтлснейк в Калифорнии, а также на Сентфордской плотине. Полости, образовавшиеся вследствие растворения гипса, обнаружены в основаниях плотин Хондо, Макмиллан и Редрок, а также на плотине в долине Кэверли, штат Оклахома (184).

Аварийная ситуация возникала на Тбилисской бетонной плотине, отделяющей водохранилище от глубокого оврага. Основание плотины сложено переслаивающимися песчаниками, аргиллитами, алевролитами, которые содержат до 21 % гипса. Противофильтрационные мероприятия этой плотине предусмотрены не были. После года эксплуатации вследствие выщелачивания гипса прочность пород основания снизилась, в плотине появились трещины, произошло смещение блоков. После создания многорядной цемзавесы указанные явления были ликвидированы.

Проблема защиты гипса от растворения возникала при создании Ереванской ГЭС на р. Раздан (12), плотины Брентли (Нью-Мексико, США)(176), на существующих и проектируемых плотинах в Ираке: Докан, Дербенди-Хан, Рава, Хит, Мосул, Тартар, Хадита и др. (173, 178). Гипсы залегают в основании плотин Сен-Лоран в Каталонии, Жела в Сицилии, Поэкос в Перу (60, 74, 185). В настоящее время в СССР стоит вопрос о проведении надежных противофильтрационных мероприятий для защиты гипса в основании строящихся или проектируемых Ирганайской, Нижне-Кафирниганской, Рогунской плотин.

Приведенные примеры показывают, что при строительстве плотин на гипсоносных породах необходимо проводить тщательные инженерно-геологические изыскания и обоснованные противофильтрационные мероприятия для защиты гипса. Наиболее целесообразными являются мероприятия, направленные на сохранение естественных условий, существовавших до создания плотины.

Основной целью мероприятий на Камской ГЭС является исключение возможности растворения гипса. При оценке эффективности этих мероприятий необходимо учитывать воздействие постинъекционных процессов на химическую

устойчивость гипса. Работы по исследованию воздействия на гипс щелочных силикатных проводимые Проблемой лаборатории ΜГУ растворов, С. Д. Воронкевичем, Л. А. Евдокимовой, Е. Н. Огородниковой, Н. А. Ларионовой (28, 35), показали сложность происходящих при этом химических и физико-химических процессов. Работа, проведенная автором, рассматривается как известный вклад в решение указанного вопроса. В связи со сказанным исследования были направлены на особенностей уточнение физико-химических взаимодействия гипса постинъекционными растворами и оценку влияния применения ЩАС раствора на химическую устойчивость гипса.

4.2. Особенности взаимодействия гипса с растворами электролитов

Гипс относится к минералам с преобладанием ионного типа связей (простые соли) и характеризуется слабой устойчивостью в воде и высокой химической активностью (139). Молекулярная структура гипса слоистая: слои ионов кальция и сульфат-групп разделяются молекулами воды (43, 141). По данным трехмерного рентгенографического исследования установлено, что молекулы воды образуют двойные слои, прячем один из атомов водорода оказывается на внешней поверхности слоя, а другой — на внутренней, поэтому степень их участия в образовании водородных связей различная (180). Гипс кристаллизуется в моноклинальной сингонии. Кристаллы гипса имеют таблитчатый облик реже столбчатый или призматический, часто образуют двойники срастания. Порода гипс, сложенная одноименным минералом, имеет различную структуру: от микро- до грубозернистой. гипса характерна большая изменчивость структурных характеристик: микропористости, морфологии, ориентации кристаллов (119).

Энергия кристаллической решетки гипса невелика — 650 ккал/моль, что обуславливает его высокую, с геологической точки зрения, растворимость — 2,01 г/л при температуре 18°C. Скорость растворения гипса определяется процессом диффузии, константа скорости растворения эквивалентна величине коэффициента диффузии 4х10⁻⁶ см/сек (179). Растворимость гипса снижается при наличии в растворе ионов, одноименных с твердой фазой, например, солей сернокислого магния и хлористого кальция (92, 172). В растворе сернокислого натрия при увеличении концентрации растворимость гипса сначала снижается, а затем увеличивается до 2,6 г/л (43). В растворах солей, не имеющих одноименных ионов с гипсом (например, в

растворах хлористого натрия и магния, азотнокислых солей этих металлов) растворимость гипса возрастает и может в несколько раз превышать растворимость в дистиллированной воде (43, 92, 172). В растворах, представляющих смеси различных солей, растворимость гипса изменяется по более сложим закономерностям, которые исследованы в работах В. П. Зверева (64), А. А. Понизовского, Я. А. Пачепского (122) и др.

Исследованию растворения гипса движущимся растворителем посвящен ряд работ. Для проведения экспериментов применялись различные схемы. В опытах Ф. Ф. Лаптева (89) растворитель фильтровался через трубы, заполненные крошкой А. М. Кузнецовым (84),Д. П. Прочуханом (124), Н. Н. Масловым В. Г. Науменко (101) проведены опыты по фильтрации через щели с плоскопараллельными стенками, Джеймсом И Лаптоном (184)круглоцилиндрические каналы в гипсе. Установлено, что скорость растворения гипса возрастает с увеличением скорости движения растворителя и снижается по мере насыщения раствора в процессе движения (120). Отмечается, что щели и каналы имеют после фильтрации клиновидную форму с расширенной частью в месте поступления раствора.

А. А. Турцев (158) изучал растворение загипсованных пород основания Камской ГЭС: известняков, доломитов и мергелей путем фильтрации под давлением дистиллированной воды и природных вод через поровое пространство этих пород. Им установлено, что при длительности опытов около двух месяцев, признаки растворения обнаруживаются только в тонком пограничном слое породы толщиной не более 0,3 мм.

При наличии в растворе веществ, реагирующих с гипсом, химические реакции могут идти как с образованием, так и без образования новой твердой фазы. В последнем случае процесс растворения ускоряется, так как в результате реакции возрастают градиенты концентраций сульфата кальция в диффузионном слое (4). Растворимость гипса зависит от концентрации реагента в растворе. Например, при воздействии на гипс соляной кислоты его растворимость увеличивается до 1,83 % при увеличении концентрации кислоты от 0 до 8 %, а затем падает (87).

При химическом взаимодействии раствора, идущего с образованием твердой фазы, выделяют три типа реакций (4): 1) реакции, в которых образующаяся твердая фаза удаляется с поверхности растворения (например, движущимся раствором); скорость реакции в этом случае не меняется; 2) твердая фаза образуется в растворе, что

обуславливается его пересыщением. Поверхность растворяющего вещества может экранироваться в случае оседания на ней образующейся твердой фазы; 3) твердые продукты реакции образуют на поверхности пленку, связанную с исходным твердым материалом; толщина пленки растет во времени, скорость процесса падает.

В большинстве случаев, в том числе при взаимодействии гипса и других минералов с растворами, характерны реакции, идущие по третьему типу, поскольку зародышеобразование новой твердой фазы с энергетической точки зрения происходит легче на поверхности минерала, чем в растворе (63). Такие реакции, носящие название топохимических, обладают рядом особенностей (4, 129). Для них характерна локализация реакционной зоны на поверхности раздела фаз твердого реагента и твердого продукта реакции, что обусловлено повышенной реакционной способностью твердого реагента в области этой поверхности. Топохимическую реакцию можно представить как последовательность стадий: образование атомов (молекул) твердого продукта на поверхности реагента, возникновение ядер нового продукта, их рост, образование твердого продукта, толщина которого растет во времени и затрудняет дальнейшее протекание реакции, поскольку концентрация реагирующего вещества раствора, поступающего в зону реакции, снижается. Стадийность обуславливает своеобразный характер скорости реакции во времени. В начале ее скорость мала, затем возрастает, переходит через максимум и снижается либо до нуля, либо до значений, отличных от нуля и слабо зависящих от времени.

Образование пленки может происходить как с уменьшением, так и с увеличением общего объема твердой фазы. Направленность этого процесса зависит от многих факторов: соотношения молекулярных объемов вещества пленки и минерала, физической структуры пленки, соотношения скоростей растворения минерала и кристаллизации пленки, скорости фильтрации и концентрации раствора, энергетических и структурных особенностей поверхности минерала и др. (4, 52, 145).

Компоненты ЩАС раствора: кремнезем, щелочь, оксалат натрия реагируют с гипсом, что ведет к образованию на его поверхности твердых продуктов реакции. Рядом авторов с различными целями изучалось взаимодействие гипса с подобными соединениями. Исследованиями А. В. Николаева, Л. Г. Берга и др. (13, 63) установлено, что при воздействии на гипс раствора оксалата аммония на поверхности образуется пленка оксалата кальция, которая уменьшает скорость растворения гипса. С. Д. Воронкевичем, Л. А. Евдокимовой, Н. А. Ларионовой (35) отмечается формирование на поверхности гипса осадка, содержащего оксалат кальция при

воздействии на него щелочных силикатных растворов, содержащих оксалат натрия. Образование подобных пленок отмечают и другие авторы (10). Гипс активно взаимодействует с растворами гидроокиси натрия. В результате чего на его поверхности образуется гидроокись кальция и происходит торможение реакции (28, 35, 73, 146). Интенсивность реакции возрастает с увеличением дисперсности гипса (146). При увеличении концентрации щелочи кинетическая кривая растворения проходит через максимум (73).

Для гипса характерны реакции с щелочными кремнеземсодержащими растворами. При концентрации силикат-иона в растворе не выше 1,5 г/л по данным И. И. Феофаровой (по 39) на поверхности гипса образуется тонкодисперсный осадок кремнекислого кальция. В присутствии углекислого газа этот осадок переходит в бикарбонат кальция и гель кремнезема. Опытами В. В. Аскалонова (8) установлено, что при воздействии на пластинки гипса концентрированных растворов силиката натрия на поверхности гипса образуется пленка кремнезема, толща которой уменьшается с увеличением концентрации раствора. Исследованию воздействия на гипс щелочных кремнеземсодержащих растворов посвящены исследования, проводимые Проблемной лаборатории МГУ (28, 35).

Существует мнение, что взаимодействие гипса с силикатом натрия происходит через промежуточное соединение — гидроокись кальция, которое образуется при воздействии щелочи на гипс. Образующаяся гидроокись кальция, являясь отвердителем силикатного раствора, взаимодействует с ним, в результате чего формируются гидросиликаты кальция (146, 149). Эти соединения являются вяжущими веществами, поэтому в целом наличие гипса в грунтах, закрепляемых силикатными растворами, многими исследователями расценивается как положительный фактор. Например, для большинства лессовых грунтов до 20 % гидроокиси кальция, вступающей в реакцию гелеобразования, образуется за счет разложения гипса (149). Е. В. Степановой (151) доказана возможность закрепления силикатными растворами водонасыщенных дисперсных грунтов с содержанием гипса до 70—80 %. А. В. Манукян и Б. В. Ржаницин (100) показали возможность применения растворов на основе силиката натрия для закрепления белоземов Армении, содержащих до 46 % гипса. Цементные растворы с добавкой силиката натрия применялись для закрепления гипсоносных пород во Франции (193). В то же время до я после создания завесы в основании Камской ГЭС высказывались предположения, что применение ЩАС

раствора и формирование в массиве щелочных вод может отрицательно сказаться на химическую устойчивость гипса (149).

4.3. Взаимодействие гипса с силикатсодержащими растворами

В закрепленном массиве гипс может подвергаться химическому воздействию как постинъекционных растворов, так и геля (рис. 2.13). В главе 3 было показано, что в первом случае с гипсом будут взаимодействовать растворы, содержащие техногенные компоненты в низких концентрациях. В основе процессов, происходящих при контакте гипса и геля, лежит воздействие на гипс жидкой фазы геля. Для исследования происходящих при этом процессов изучалось воздействие на гипс как раствора, моделирующего интермицеллярную жидкость геля, так непосредственно самого геля.

Исследование влияния на химическую устойчивость гипса постинъекционных растворов производилось в два этапа. На первом этапе, основываясь на результатах исследований, проведенных ранее в Проблемной лаборатории МГУ, автором под руководством Л. А. Евдокимовой изучалась в статических условиях химическая сторона взаимодействия гипса с щелочными кремнеземсодержащими растворами и растворами оксалата натрия. На втором этапе в динамических условиях исследовалось изменение суммарного объема твердой фазы в ходе химических реакции, а также устойчивость формирующихся новообразований.

Опыты в статических условиях. Для исследования из керна скважин, пройденных в цементационной потерне, были отобраны образцы волокнистой разновидности гипса — селенита, которая наиболее распространена в породах основания Камской ГЭС. По литературным данным (64, 128) селенит имеет наибольшую скорость растворения среди всех разновидностей гипса. Образцы селенита, по данным химического анализа и рентгенографических исследований, практически не содержат примесей. Как известно, гипс, содержащий нерастворимые примеси, более труднорастворим, чем чистый. Таким образом, исследования проводились с наименее химически устойчивой разновидностью гипса. Для опытов использовались пришлифованные диски гипса толщиной около 1 см, вырезанные из керна диаметром около 6 см, а также фракция гипса 1—3 мм, применение которой позволяло интенсифицировать процессы за счет увеличения поверхности твердой фазы.

Проведены исследования взаимодействия со следующими растворами: 1. Раствор, соответствующий по составу жидкой фазе геля. Концентрация его компонентов рассчитана по уравнению гелеобразования ЩАС раствора. После приготовления раствор был отфильтрован от хлопьевидного осадка и имел, по данным химического анализа, следующий состав, г/л: NaSO₄, — 8,47, Na₂C₂O₄, — 13,67, NaOH — 27,98, SiO₂ — 43,11, pH — 12,8. 2. Подщелоченный раствор оксалата и сульфата натрия, близкий по составу и рН к жидкой фазе геля, но не содержащий силиката натрия, примененный для выявления роли последнего. Химический состав раствора, г/л: NaSO₄ — 11,72, Na₂C₂O₄ — 17,15, NaOH — 0,38, pH — 11,6. 3. Раствор, представляющий равновесную с гелем жидкость. Для его приготовления 1,5 л ЩАС геля заливалось 4 л дистиллированной воды. Химический анализ после насыщения раствора показал следующее, г/л: Na₂SO₄ — I,92, Na₂C₂O₄ — 3,35, NaOH — 3,40, SiO₂ — 7,0. Использовались такие растворы оксалата натрия различной концентрации и дистиллированная вода.

В проводимых опытах диски гипса запарафинированной нижней гранью помещались на дно стакана и заливались 100 мл раствора. В опытах с фракцией 5 г гипса в колбах заливались 50 мл раствора. Такое количество гипса в один слой распределяется по дну колбы емкостью 250 мл. Увеличение количества и уменьшение дисперсности гипса приводит к гелеобразованию в жидкостях, содержащих силикат. Колбы и стаканы герметизировались. Через определенные промежутки времени в течений полугода производился химический анализ раствора. Для каждого срока гипс помещался а отдельную емкость. Изучение взаимодействия гипса с оксалатом натрия проводилось по другой схеме. Гипс в количестве 5 г помещался в 50 мл раствора следующих концентраций, Γ/π : 37,0 (насыщенный раствор), 27, 75, 18, 50, 9,25, а также в дистиллированную воду. Через 35 суток растворы анализировались. Кальций определялся комплексонометрическим методом, оксалаг-ион — титрованием перманганатом калия, щелочь и кремнезем по методу В. Е. Соколовича (149), сульфатион — весовым методом. Подготовка растворов к химическому анализу, заключающаяся в устранении иолов, мешающих определению, производилась по методикам, разработанным Л. А. Евдокимовой.

Результаты исследований. Система гипс — дистиллированная вода. Насыщение воды сульфатом кальция в условиях опыта происходит довольно быстро. Равновесие в системе фракция гипса — вода практически наступает через 7 суток, в системе пластина гипса — вода — между 7 и 30 сутками.

Система гипс — растворы оксалата натрия различной концентрации. Взаимодействие растворов с гипсом продолжалось 35 суток. Такой срок дает наиболее полную картину процессов, происходящих в системах: при малых концентрациях прореагировало все количество оксалата натрия и начался процесс растворения гипса, о котором мы судим по появлению в растворе иона кальция (рис. 4.1). В более концентрированных растворах прореагировала только часть оксалата натрия. Поверхность гранул гипса покрылась белым налетом оксалата кальция.

Система гипс — подщелоченный раствор оксалата и сульфата натрия. Химический анализ растворов показал, что с течением времени происходит уменьшение концентрации окоалат-иона и увеличение концентрации сульфат-иона (рис. 4.2 а). Через 180 суток в растворе не обнаружен оксалат-ион и присутствует кальций, что говорит о начавшемся растворении гипса. До тех пор, пока в растворе существует оксалат натрия, в нем отмечались следы щелочи — раствор окрашивался фенолфталеином. На поверхности гипса образовался белый плотный налет. Интенсивность взаимодействия в этой системе резко снижается через 30 суток после начала опыта, что объясняется образованием на поверхности гипса пленки оксалата кальция и уменьшением концентрации оксалата натрия. В опытах с пластинами за месяц прореагировало в 10 раз меньше оксалат-иона, чем в опытах с фракцией гипса. В дальнейшем процесс практически прекратился: за промежуток времени от 30 до 125 суток в реакцию вступило всего 0,06 г/л оксалата натрия.

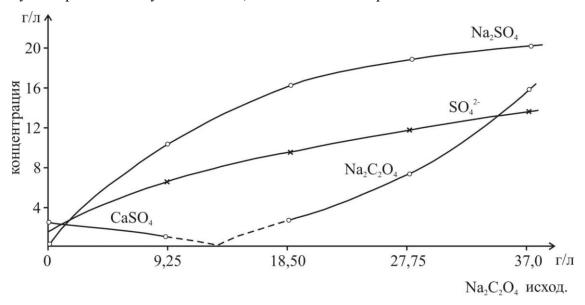
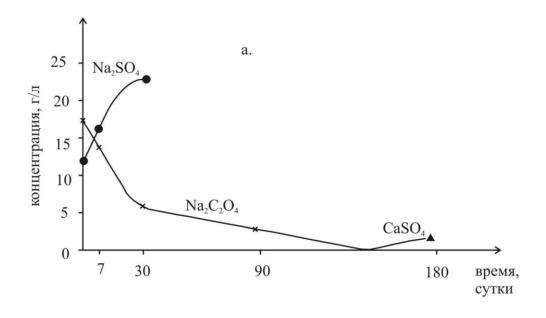


Рис. 4.1. Содержание компонентов в растворах оксалата натрия различной концентрации после взаимодействия с гипсом.



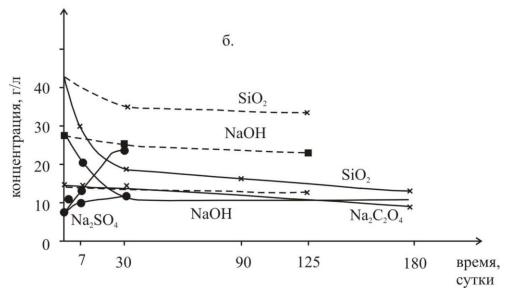


Рис. 4.2. Изменение во времени концентрации компонентов в системах: а — фракция гипса — подщелоченный раствор сульфата и оксалата натрия, б — гипс — раствор, соответствующий жидкой фазе геля; сплошная линия — опыты с фракцией гипса, пунктирная — с пластинками гипса.

Система гипс — раствор, соответствующий жидкой фазе геля. Химический анализ раствора показал, что с гипсом наиболее активно взаимодействует силикат натрия и щелочь, в то время как оксалат натрия реагирует значительно медленнее. В опытах с фракцией гипса за 180 суток прореагировало 64 мг-экв/л оксалата натрия, а кремнезема — 1996 мг-экв/л и 434 мг-экв/л щелочи (рис. 4.2 б). На поверхности пластины образовался белый с неровной поверхностью осадок толщиной до 4 мм. В опытах с фракцией гипса осадок перекрыл все частицы, вызвав их цементацию. Частицы уменьшились в размерах, рельеф их стал гладким. Рентгенометрическое

изучение осадка показало наличие на рентгенограммах линий, характерных для различных гидросиликатов кальция, а такие слабых линий оксалатов кальция с $d = (5,75, 4,48, 3,10) \cdot 10^{-10} \,\mathrm{m}$. Образование осадка затрудняет взаимодействие с раствором.

Система гипс — равновесная с гелем жидкость. Качественно состав равновесной жидкости не отличается от состава жидкой фазы геля, однако, она содержит компоненты в значительно меньших количествах. В этой системе за одни сутки в реакцию вступило все количество кремнезема, щелочи и оксалат-иона (рис. 4.3). На поверхности гипса образовался гелеобразный осадок. После того как прореагировали указанные компоненты раствора, началось растворение гипса. Выполненные исследования, дополняющие работы, проведенные в Проблемной лаборатории МГУ, показывают, что растворы, содержащие компоненты ЩАС рецептуры, активно взаимодействуют с гипсом. В результате взаимодействия гипса с исследованными растворами на его поверхности образуются труднорастворимые соединения, снижающие интенсивность химических реакций.

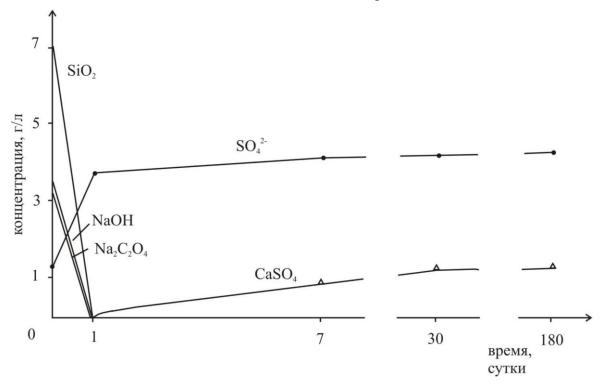


Рис. 4.3. Изменение во времени концентрации компонентов в системе фракция гипса — равновесная с гелем жидкость.

Опыты в динамических условиях. Для исследовании была сконструирована при участии В. И. Сергеева установка (рис. 4.4), позволяющая оценивать изменение диаметра отверстия в гипсе при фильтрации через него различных растворов.

В покрытом парафином диске гипса (1) толщиной 15 мм просверливалось отверстие диаметром 1 мм. Гипс помещался в специальную обойму (2), куда из сосуда Мариотта (3) при постоянном гидравлическом градиенте подавался раствор (4). Градиент контролировался манометрами (5). Во избежание взаимодействия щелочи растворов с углекислым газом воздуха, последний поступал в емкость с раствором через поглотитель CO_2 (6). Для измерения расхода поток раствора, профильтровавшегося через отверстие в гипсе, преобразовывался в капельный.

Расходомер, разработанный совместно с В. А. Субботиным, состоит из фотодатчика капель (7, 8), электронного устройства (9) (включающего счетчик импульсов, таймер, выходной блок), блока питания и регистрирующего прибора (самописца (10)). В фотодатчике для устранения влияния внешнего освещения применены приборы, работающие в инфракрасной области спектра — светодиод (7) и фотодиод (8). Капля жидкости, пролетая между ними, уменьшает освещенность фотодиода, что вызывает увеличение сопротивления его p-n перехода и уменьшение тока, протекающего через фотодиод. Это изменение тока усиливается и поступает на пороговое устройство, которое формирует его в импульс напряжения, идущий на счетчик. Десятичный счетчик с цифровой индикацией общего числа капель выполнен на микросхемах.

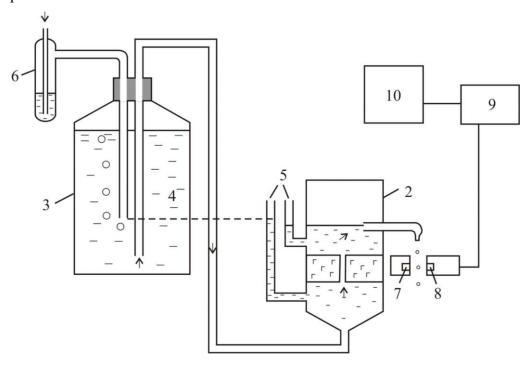


Рис. 4.4. Схема фильтрационной установки. Пояснения в тексте.

В зависимости от выбранного коэффициента деления через каждые 1, 10, 100, 1000 капель управляющий сигнал идет со счетчика на выходное устройство. Выходное

устройство при поступлении на него сигнала со счетчика или таймера формирует импульс метки на регистрирующий прибор, причем амплитуда импульса временной метки вдвое превышает амплитуду импульса, регистрирующего капли. Таймер устройства позволяет формировать временные метки через интервал времени 15, 30 или 60 минут. Данный расходомер позволяет непрерывно автоматически измерять и регистрировать малые расходы жидкости в течение длительного времени, а бесконтактный способ измерения — работать с агрессивными жидкостями. К достоинствам прибора относится возможность измерять расходы в большом диапазоне от 0 до 10 л/час. Погрешность расходомеров, основанных на данном принципе, не превышает 2 % (160).

Как известно, величина расхода при движении жидкости круглоцилиндрической трубе зависит от свойств жидкости: вязкости и удельного веса, гидравлического градиента и диаметра трубы (168). В установке все перечисленные параметры за исключением диаметра не меняются в течение опыта. Следовательно, по увеличению или снижению расхода можно судить соответственно о увеличении или уменьшении диаметра отверстия, то есть о изменении суммарного объема твердой фазы в ходе взаимодействия гипса с раствором. Изменение расхода пропорционально изменению диаметра В четвертой степени, что обеспечивает высокую чувствительность данного метода. Небольшая длина пути фильтрации через образец выбрана для того, чтобы концентрация раствора существенно не менялась вследствие взаимодействия с породой. Это дает возможность получить представление о результате воздействия на гипс раствора с определенной концентрацией. Изменение концентрации раствора в процессе движения по трещинам, имеющее место в массиве, в известной мере учитывалось использованием в опытах растворов различных концентраций.

Опыты проводились со ЩАС золем и жидким стеклом плотностью 19 г/см³, разбавленными в различное число раз, а также растворами оксалата натрия, гидроокиси натрия и дистиллированной водой. Особое внимание уделялось растворам с большим разбавлением, поскольку, как было показано в главе 3, концентрации компонентов ЩАС золя в постинъекционных растворах незначительны. Фильтрация велась при гидравлических градиентах 1,7 и 0,17, что обеспечивало скорости движения раствора заведомо большие, чем в массиве. Количественный расчет изменения диаметра во времени по изменению величины расхода не проводился. Это вызвано тем, что на входном участке канала существует область, где отсутствует пуазелевское

течение (91) и, следовательно, нельзя применять известную формулу Пуазеля, учитывая, что длина самого канала в наших опытах невелика.

Новообразования на поверхности гипса изучались на сканирующем электронном микроскопе я рентгеновском дифрактометре.

Результаты исследований. При фильтрации дистиллированной воды происходит интенсивное растворение гипса, о чем свидетельствует нарастание расхода во времени. При гидравлическом градиенте 1,7 за 6 часов расход увеличился более чем в 10 раз (рис. 4.5), при градиенте 0,17 аналогичное увеличение расхода произошло за 10 часов (ряс. 4.6).

При воздействии на гипс растворов, содержащих компоненты ЩАС рецептуры, наблюдается иная картина Применение раствора оксалата натрия приводит к зарастанию канала и прекращению фильтрации, причем с уменьшением концентрации раствора процесс протекает более интенсивно (рис. 4.7). Рентгенометрическое изучение вещества, образовавшегося в канале, показало, что оно состоит из оксалата кальция, характеризующегося линиями с $d = (6, 18, 4, 41, 2, 77) \cdot 10^{-10}$ м. На электронномикроскопическом снимке видно, что сформировавшаяся на гипсе пленка состоит из беспорядочно расположенных кристаллов различной формы и размера (рис. 4.8). Кристаллы не плотно прилегают друг к другу, образуя рыхлую структуру.

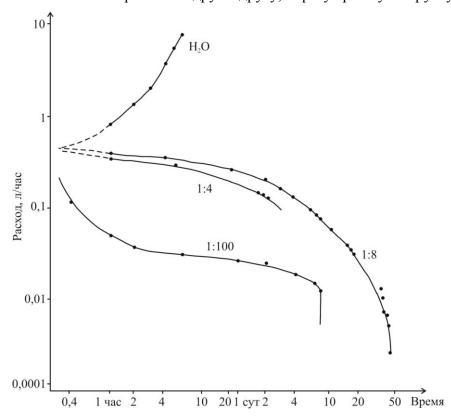


Рис. 4.5. Изменение расхода во времени при фильтрации ЩАС золя различной степени разбавления. Гидравлический градиент 1,7.

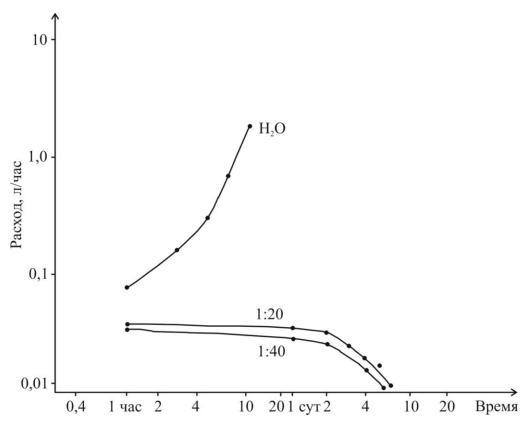


Рис. 4.6. Изменение расхода во времени при фильтрации ЩАС золя различной степени разбавления. Гидравлический градиент 0,17.

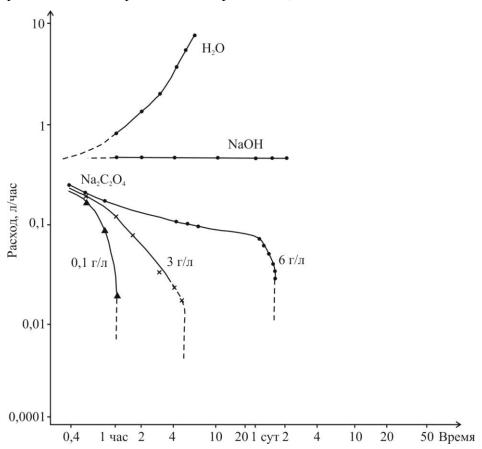


Рис. 4.7. Изменение расхода во времени при фильтрации растворов оксалата натрия и гидроокиси натрия. Гидравлический градиент 1,7.

Фильтрация в течение 2 суток 0,25 н раствора гидроокиси натрия не привела к изменению диаметра отверстия в гипсе (рис. 4.7). Исследования взаимодействия гипса со щелочью ограничены этим опытом, поскольку на гипс в закрепленном массиве будет воздействовать не щелочь в чистом виде, а силикат натрия.

приготовленные разбавлением Растворы, силиката натрия плотностью 1,19 г/см³ в 4—500 раз, в процессе фильтрации приводят к образованию пленки на гипсе и снижению диаметра канала. При разбавлениях 1:4, 1:20 этот процесс (рис. 4.9). Растворы c разбавлением 1:100—1:500 развивается медленно взаимодействуют с гипсом намного активнее, что ведет к прекращению фильтрации через 45 мин. — 3 сут. Опыты с меньшими градиентами при таких разбавлениях провести не удалось, так как сразу после начала фильтрации канал в гипсе заполнялся гелеобразным веществом и фильтрация прекращалась.

Был проведен опыт при диаметре отверстия в гипсе 2 мм (гидравлический градиент 0,8, разбавление 1:200), что есть с еще большей скоростью движения раствора. Фильтрация прекратилась через 6 часов вследствие зарастания канала (рис. 4.9).

Рентгенографическое исследование показало, что заполнитель канала в опыте с разбавленным в 100 раз раствором силиката натрия представляет собой вещество типа тоберморитового геля с одной слабой линией с $d = 3,04 \cdot 10^{-10} \,\mathrm{m}$ (45). Гель имеет неоднородную структуру, что видно при исследовании его под электронным микроскопом (рис. 4.10). В узкой зоне контакта с гипсом наблюдаются кристаллические новообразования (рис. 4.10 б), которые по мере удаления от поверхности гипса переходят в гелеобразную массу, образованную мельчайшими структурными элементами (рис. 4.10 в). Гель, расположенный ближе к центру канала, образован глобулярными частицами (рис. 4.10 г).



Рис. 4.8. Микростроение плёнки оксалата кальция, сформировавшейся на гипсе при фильтрации раствора оксалата натрия. Увеличение 1000 раз.

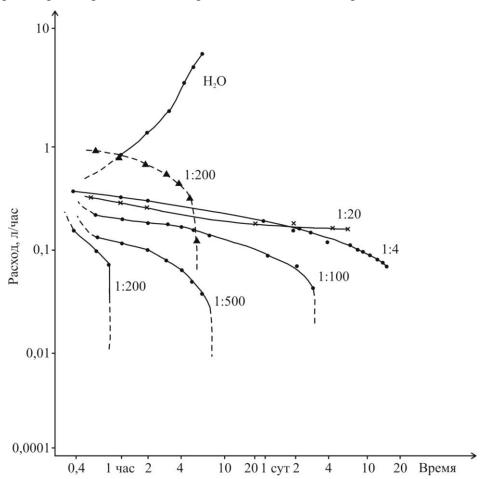


Рис. 4.9. Изменение расхода во времени при фильтрации раствора силиката натрия плотностью $1,19 \, \text{г/см}^3$ различной степени разбавления. Гидравлический градиент 1,7. Пунктиром показано изменение расхода при начальном диаметре отверстия $2 \, \text{мм}$ и гидравлическом градиенте 0,8.

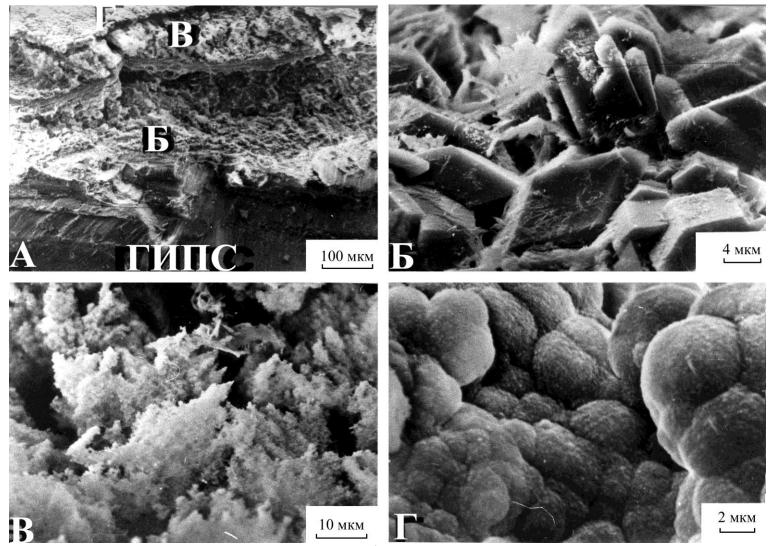


Рис. 4.10. Микростроение пленки, образовавшейся на гипсе после фильтрации силиката натрия: а — общий вид, б — зона контакта гипса и пленки, в — средняя часть пленки, г — поверхность пленки.

Фильтрация растворов, представляющих собой разбавленный в 4—100 раз ЩАС золь, также сопровождается зарастанием канала в гипсе, прячем с увеличением разбавления этот процесс протекает интенсивнее (рис. 4.5, 4.6). Например, при разбавлении 1:100 через два часа после начала опыта расход снизился в 10 раз, а при 15 разбавлении 1:8 ДЛЯ этого понадобилось суток. Рентгенометрическим исследованием установлено, что кристаллическая фаза новообразований в опыте с разбавлением 1:100 представлена дигидратом оксалата кальция, определенным по линиям c d = (6,14,5,91,4,40,3,91,3,67,2,77,2,49,2,41,2,24,2,12,1,96,1,90,1,83,1,72)·10⁻¹⁰ м и аналогичным линиям в опытах с другими разбавлениями. В более концентрированных растворах линии оксалата кальция выражены слабее. Изучение новообразований на сканирующем электронном микроскопе показало, что ближняя к гипсу часть пленки образована чешуйчатыми кристаллами, по-видимому, оксалата кальция (рис. 4.11). Ближняя к центру канала часть пленки представлена округлыми частицами, образующими гелеподобную структуру.

Для оценки устойчивости новообразований и их способности предохранять гипс от растворения в некоторых опытах после образования пленки через канал фильтровалась дистиллированная вода. Опыты показали, что через некоторое время происходит растворение гипса, которое ведет к образованию пустот между гипсом и пленкой и в дальнейшем к ее механическому разрушению. Пленки, образовавшиеся в опытах с концентрированными растворами, в ряде случаев после фильтрации дистиллированной воды сохранялись длительное время в канале в виде полых цилиндров. Изменение расхода дистиллированной воды в этих опытах не дало воспроизводимых результатов, поскольку процесс разрушения пленки происходит не однообразно, и, как правило, начинается не в канале, а в узкой незапарафинированной области вокруг отверстия.

Для изучения защитных свойств пленки был проделан следующий опыт. В стакан с дистиллированной водой объемом 300 мл на подставках помещались одинаковые по площади пластинки чистого гипса и гипса с пленкой, которая была нанесена на гипс путем его погружения на 11 суток в ЩАС золь, разбавленный в 4 раза. Растворы в стаканах через определенные промежутки времени анализировались на содержание кальция. На протяжении всего опыта растворы перемешивались магнитной мешалкой для поддержания одинаковой концентрации по всему объему. Полученные кривые растворения гипса во времени (рис. 4.12) показывают, что пленки оказывают лишь определенное тормозящее действие на скорость растворения гипса, а не изолируют гипс от воздействия воды.

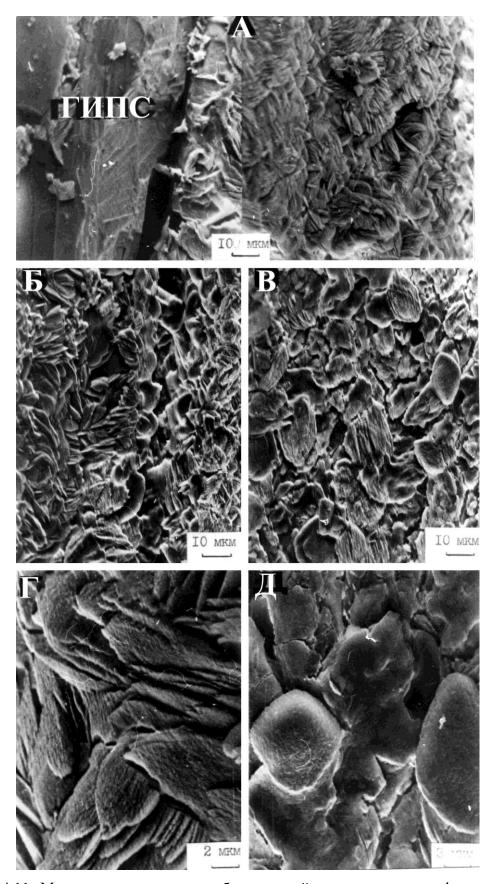


Рис. 4.11. Микростроение пленки, образовавшейся на гипсе после фильтрации ЩАС золя, разбавленного в 8 раз; а — контакт гипса и пенки, б, г — средняя часть, в, д — участок около центра отверстия.

Изучение процессов на контакте гель — гипс. Опыты проводились последующей схеме. Пластинки гипса и каменной соли, взятой для сравнения, помещались в бюксы и заливались ЩАС золем. После образования геля, одни бюксы герметизировались, в других гель находился в проточной дистиллированной воде. Через 6 месяцев каменная соль растворилась в обоих случаях. На поверхности геля над образцом образовалось углубление. Пластина гипса в опыте с промывкой частично растворилась. В опыте без промывки растворение не произошло. Электронномикроскопическое исследование показало, что контакт геля с гипсом в опыте без промывки четкий, признаков растворения гипса нет (рис. 4.13). Гель в зоне контакта плотнее, чем на некотором удалении от него. В опыте с промывкой (близком к схеме «В» рис.3.1) геле произошло образование кристаллов оксалата кальция различной (рис. 4.14). Кристаллы встречены также на поверхности частично растворенного гипса. Гель в ближней к гипсу области уплотнялся, имеют более густой по тону белый цвет. Таким образом, можно говорить, что при контакте геля и гипса не происходят растворения гипса и нежелательных изменений геля.

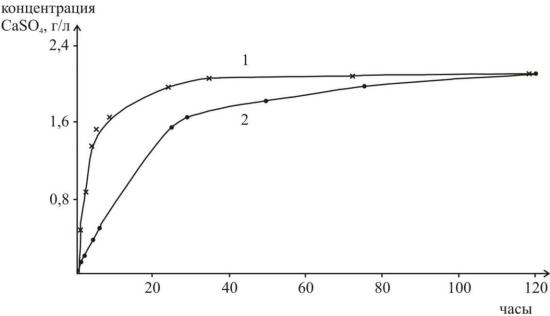


Рис. 4.12. Насыщение дистиллированной воды, контактирующей с гипсом: 1 — без пленки, 2 — с пленкой.

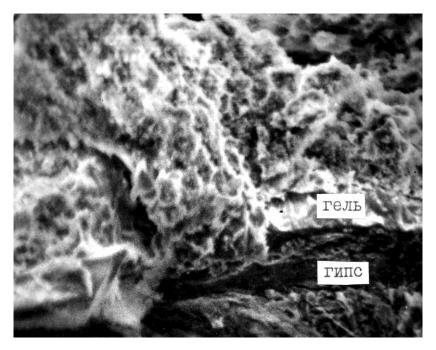


Рис. 4.13. Характер контакта гипса и геля после 6 месяцев. Увеличение 1000 .

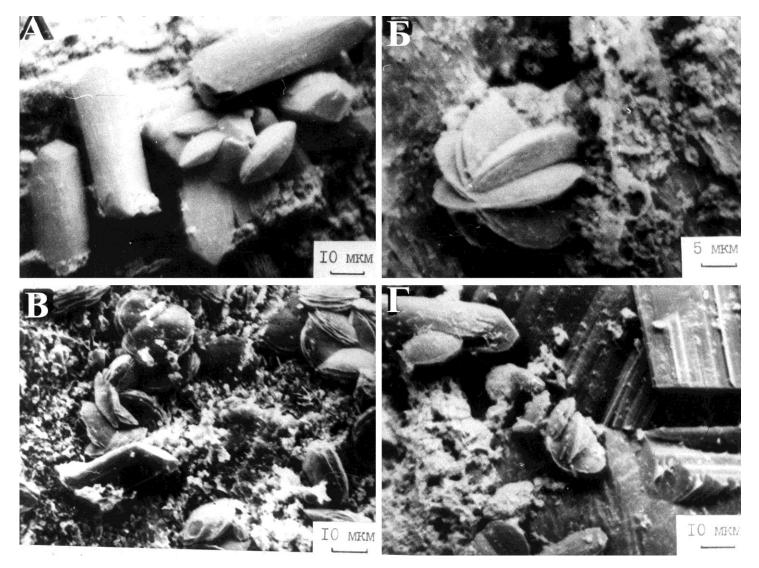


Рис. 4.14. Кристаллы оксалата кальция, образовавшиеся в геле при контакте гипса и геля.

Взаимодействие гипса с интермицеллярной жидкостью геля приводят к уплотнению его в зоне контакта, что затрудняет поступление реагентов к поверхности гипса и ведет к затуханию реакция. При контакте геля с каменной солью указанные процессы не происходят, и каменная соль растворяется в жидкой фазе геля. Гель как и пленки, описанные выше, не изолирует полностью гипс от растворяющего действия воды.

Выполненные исследования показывают, что при взаимодействии гипса с растворами, содержащими компоненты ЩАС геля, на поверхности гипса образуется пленка, состоящая из оксалатов и гидросиликатов кальция. Суммарный объем твердых продуктов реакции больше, чем объем вступившего в реакцию гипса.

Механизм роста пленки можно представить следующим образом. В первый момент взаимодействия с раствором на поверхности гипса формируются новообразования. Реагенты из раствора диффундируют через образующуюся пленку, вступают в реакцию с гипсом, и формирующиеся вновь соединения как бы отодвигают «старую» пленку от поверхности гипса в направлении центра канала. Толщина пленки увеличивается в двух направлениях: в меньшей степени вглубь гипса и в большей степени в противоположном направлении.

Неоднородное строение пленки вызвано тем, что в процессе ее роста меняется концентрация реагентов, поступающих в сферу реакции вследствие увеличения толщины и проницаемости пленки. Изменение концентрации и соотношения компонентов приводят к различной интенсивности их взаимодействия с гипсом. Например, в опыте с ЩАС золем, разбавленным в 8 раз, пленка состоит из двух частей — гелеобразной и кристаллической (рис. 4.11). По-видимому гипс первоначально реагировал в основном с силикатом натрия. Затем по мере нарастания пленки и затруднения диффузии более крупных молекул кремнезема реакция гипса с оксалатионом стала более интенсивной.

Увеличение скорости нарастания пленки при уменьшении концентрации растворов очевидно связано с формированием более рыхлой пленки при взаимодействии гипса с разбавленными растворами. Такая пленка слабо препятствует поступлению реагентов в сферу реакции. Увеличение интенсивности взаимодействия с гипсом при снижении концентрации раствора силиката натрия согласуется с данными других исследователей (8). Это явление возможно также связано с неодинаковой реакционной: способностью различных форм кремнезема в растворе, соотношение

которых зависит от водородного показателя, изменяющегося при разбавлении силиката натрия.

Таким образом, активность пленкообразования будет нарастать номере уменьшения указанных компонентов в постинъекционных растворах, которое происходит в процессе их движения в массиве в результате разбавления и химических реакций с породами и подземными водами.

Проведенные исследования позволяют говорить, что применение ЩАС раствора для закрепления гипсоносных пород не оказывает отрицательного действия на химическую устойчивость гипса. При взаимодействии гипса с постинъекционными растворами на его поверхности формируются пленки труднорастворимых соединений. Этот процесс идет увеличением суммарного объема твердой фазы, что ведет к заполнению пустот в гипсе, то есть происходит тампонирование пород. Образующиеся на гипсе пленки практически нерастворимы и устойчивы к гидродинамическому воздействию потока при скоростях, существующих в районе завесы. Пленки в некоторой степени уменьшают скорость растворения гипса.

Глава 5. ВЛИЯНИЕ ПОСТИНЪЕКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА КАЧЕСТВО ПРОТИВОФИЛЬТРАЦИОННОЙ ЗАВЕСЫ В ГИПСОНОСНЫХ ПОРОДАХ

5.1. Закономерности формирования техногенно-геохимических систем.

Инъекционное закрепление пород с целью создания противофильтрационной завесы является одним из видов инженерно-хозяйственной деятельности человека, ведущей к возникновению техногенно-геохимических систем. Согласно С. Д. Воронкевичу (24, 32) под техногенно-геохимической системой понимают искусственное тело c определенными геометрическими очертаниями, сформировавшееся или которое может сформироваться путем такого воздействия человека на геологическую среду, в результате которого произойдет изменение геохимических параметров среды, отражающееся в существенном изменения ее свойств, а также в изменении существующих геологических или появлении новых инженерно-геологических процессов.

Изучение закономерностей возникновения и развития техногенногеохимических условий в основании Камской ГЭС после создания завесы явилось основой для комплексной оценки влияния постинъекционных процессов на качество завесы и химическую устойчивость гипса.

Оценка сохранности гипса может производиться по изменению коэффициентов фильтрации гипсоносных пород во времени. Качество противофильтрационных завес также определяется коэффициентами их фильтрации. Это позволяет использовать изменение коэффициентов фильтрации пород в районе противофильтрационной завесы в качестве количественного критерия суммарного результата проявления всех постинъекционных процессов. Анализируя изменение коэффициентов фильтрации во времени и пространстве совместно с изменением геохимической обстановки, можно сделать выводы направленности, интенсивности, продолжительности постинъекционных процессов, области a также размерах районе противофильтрационной завесы, где они протекают.

Для получения величин коэффициентов фильтрации гипсоносных пород в основания Камской ГЭС был применен комплекс обратных расчетов, каждый из которых давал возможность получить распределение коэффициентов фильтрации под плотиной в определенный момент времени. Затем производилось сравнение

полученных значений, что позволяло выявить тенденции изменении коэффициентов фильтраций на том или ином этапе развития техногенно-геохимической системы.

Оценка изменения фильтрационных параметров пород в основании плотины производилась для двух этапов. На первом этапе анализировалось изменение коэффициентов фильтрации в период существования цементационной завесы (1965 и 1973 гг.). Второй этап отвечал доуплотнению завесы ЩАС раствором (1978 и 1982 гг.).

Подбор коэффициентов фильтраций производился таким образом, чтобы значения расчетных напоров в соответствующих точках, совпали с данными натурных наблюдении в пьезометрах. При этом распределение коэффициентов фильтрации является однозначным, если известен хотя бы один коэффициент фильтрации пород в любой области под плотиной полученным в результате полевых экспериментов при инженерно-теологических изысканиях (94).

Моделирование фильтрации производилось на ЭВМ методом конечных элементов. Выбранный метод по сравнению с другими методами моделирования: физическим, электромоделированием, расчетом методом конечных разностей и др. дает возможность более полно и быстро учитывать в расчетах инженерногеологические особенности скальных оснований гидротехнических сооружений. К ним относятся: анизотропия и неоднородность пород, слагающих массив, сложные геометрические контуры инженерно-геологических элементов массива и др. С помощью метода конечных элементов можно легко задавать различные граничные условия, менять размеры элементов, уменьшая их в местах большого изменения исследуемой величины, например, изменения напоров в районе завесы. Этот метод делает возможным проводить расчеты при наличии соседних элементов с любыми различиями в свойствах, что трудно учитывать при использовании других методов. Отмеченные свойства позволяют осуществить простой переход от данных инженерногеологических изысканий к расчетной схеме массива и сравнительно просто анализировать полученные результаты (56).

Теория метода конечных элементов и возможность их применения для решения фильтрационных задач рассмотрена в работах Митчелла и Уэйта (103), В. В. Семенова, С. Б. Ухова (131, 132) и др. В связи с этим изложение теоретических основ метода в данной работе опущено.

Для моделирования фильтрации в основании Камской ГЭС использовалась программа «фильтр», реализующая метод конечных элементов, разработанная в Проблемной лаборатории МГУ С. Н. Емельяновым (56). Программа, составленная на

фортране, предназначена для расчета двумерной кусочно-однородной анизотропной стационарной фильтрации несжимаемой жидкости. Программа позволяет получить значения напоров в каждой узловой точке сетки разбивки расчетной области. Для этого необходимо ввести в ЭВМ значения координат узловых точек сетки разбивки, массив коэффициентов фильтрации пород и ряд массивов, отражающих граничные условия. Расчеты проводились для двумерных плоских областей, сетка разбивки состояла из треугольных элементов, узловые точки размещались в вершинах треугольников.

5.2. Изменение фильтрационных параметров пород на различных этапах развития техногенно-геохимических систем

Комплекс взаимосвязанных расчетов производился разрезу, ориентированному перпендикулярно оси плотины. Выбор разреза для составления расчетной схемы должен осуществляться, исходя из следующих положений: а) фильтрационный поток должен быть плоским в разрезе и иметь слабую деформацию в плане, то есть направление разреза должно быть ортогонально линиям пьезометрических напоров; б) при этом на линии разреза должно быть максимальное количество пьезометров, по которым имеются данные напоров в интересующие нас периоды временя. Этим условиям отвечает разрез в районе первой секции плотины (рис. 5.1). Кроме того инъекционные работы на выбранном участке были завершены значительно раньше, чем на других, что дало дополнительное преимущество при оценке влияния постинъекционных процессов на проницаемость пород. Разрез составлен по данным изысканий при строительстве ГЭС с некоторыми дополнениями (33).

В расчетной схеме значения коэффициентов фильтрации нижнесоликамского водоносного горизонта (0,25 м/сут.), водоупора между нижнесоликамским и верхнесоликамским водоносными горизонтами (0,009 м/сут.) и вертикальной составляющей нижней части Шешминского водоносного горизонта (0,006 м/сут.) получены по данным изысканий при строительстве ГЭС. Коэффициенты фильтрации верхнесоликамского и шешминского водоносных горизонтов для начального варианта расчета приняты на основании моделирования (33). В начальном варианте использовались значения коэффициентов фильтрации цемзавесы 0,01 м/сут. и завесы после доуплотнения — 0,0045 м/сут., установленное по данным опытных работ на

завесе (33). Цемзавеса в нижнесоликамском водоносном горизонте, по данным наблюдений за перепадами напоров на участке, практически отсутствует.

При расчетах учитывалась анизотропия коэффициентов фильтрации в вертикальном и горизонтальном направлениях, что обусловлено особенностями геологического строения (см. главу 2). При решении задачи использовались данные режимных наблюдений в период, для которого характерны стабильные уровни напорной стационарной фильтрации, приходящийся на начало сентября.

Верхняя граница расчетной области, представляющая собой понур и подземный контур бетонных сооружений плотины, задавалась как непроницаемая. Боковые и нижняя граница задавались как границы с за данными напорами по данным пьезометров 119, 144, 241, 249, 256, 257, 268, расположенных по контуру расчетной области. При этом сетка разбивки составлялась таким образом, что пьезометры размещались в узловых точках. На боковых границах в пределах одного водоносного горизонта, где отсутствовали пьезометры, задавались значения, одинаковые по вертикали и равные величине напора в пьезометре, расположенном в пределах данного водоносного горизонта. Такое допущение возможно, поскольку по данным ранее выполненных исследований в пределах одного водоносного горизонта напоры по вертикали постоянны (33). В пределах водоупоров, а также на нижней границе в точках, расположенных между пьезометрами, величины напоров рассчитывались путем линейной интерполяции.

Выбранная расчетная область разбивалась на 418 элементов треугольной формы (240 узловых точек). Наибольшую густоту сетка разбивки имеет в районе противофильтрационной завесы, так как здесь можно ожидать наибольшую величину градиента напоров (рис. 5.2). Расчет выполнялся на ЕС ЭВМ 1022. Время одного расчета около 7 мин. Число заданных итераций принималось равным 250, что обеспечивало максимальную невязку по расчету напоров меньше 0,01 см. В результате расчета на печать выводились значения напоров в узлах. Значения рассчитанных напоров сравнивались с фактическими значениями напоров в пьезометрах 111, 114, 117 (шешминский водоносный горизонт) и 112, 115, 118 (верхнесоликамский водоносный горизонт). В случае расхождения значений напора с фактическими более чем на 5% (+0,5 м) по отношению к максимальному перепаду напоров в пределах расчетной схемы (около 10 м) производилось изменение соответствующих значений коэффициентов фильтрации в элементах.

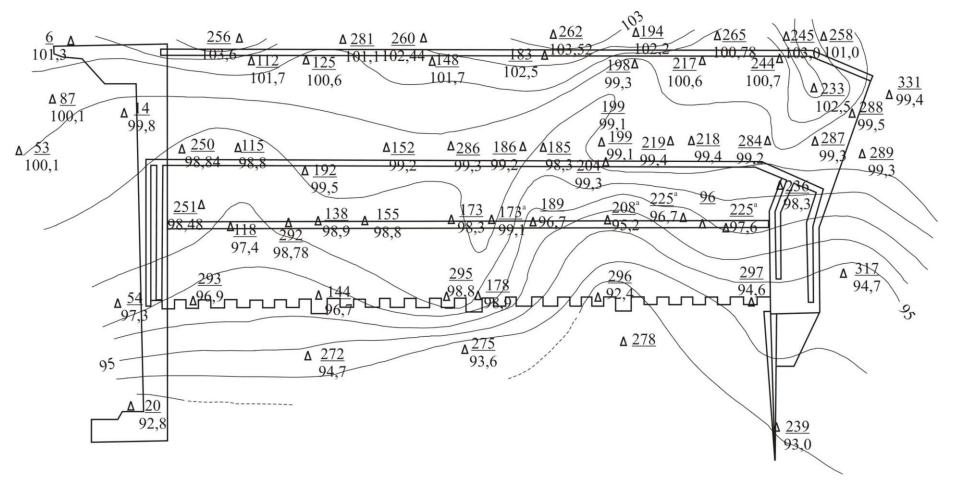


Рис. 5.1. Карта гидроизопьез по верхнесоликамскому водоносному горизонту на 5 октября 1973 г. (Составлена гидроцехом Камской ГЭС), Масштаб 1:2 500. 20/92,8 - номер пьезометра (числитель) и абсолютная отметка уровня воды. А-В — линия профиля, по которому производился расчет коэффициентов фильтрации

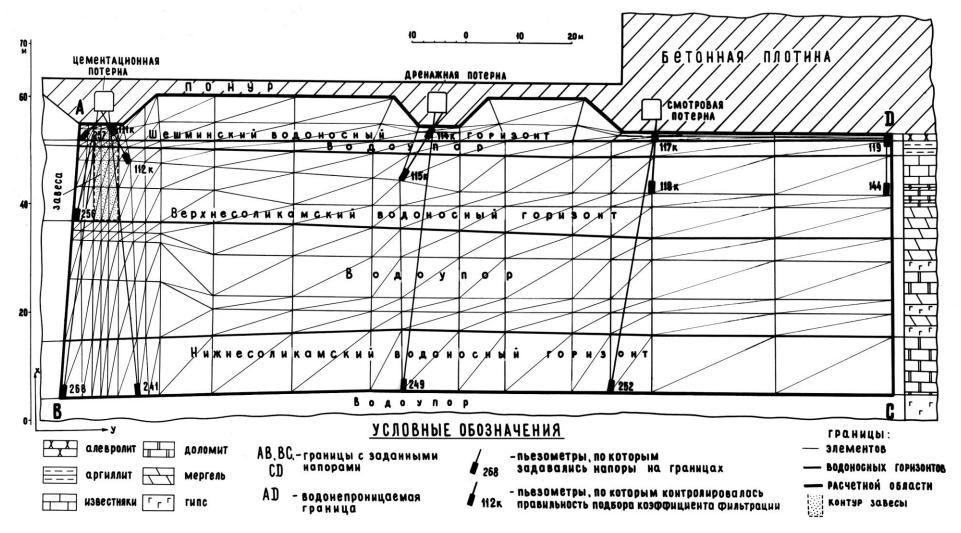


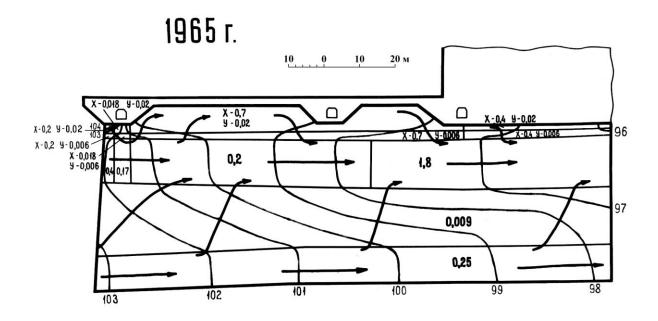
Рис. 5.2. Схема разбивки расчетной области на элементы

Поскольку натурные данные о толщине завесы отсутствовали, этот параметр жестко не фиксировался, а менялся в ходе решения задачи.

Расчеты выполнены для четырех лет: начальным являлся 1965 г., в который были ликвидированы неполадки в пьезометрической сети. Коэффициенты фильтрации рассчитаны также для 1973 г., — перед началом доуплотнения завесы, для 1978 г. — после завершения инъекционных работ на данном участке и для 1982 г. Выбор указанных периодов дает возможность оценить изменение фильтрационных параметров до и после доуплотнения завесы, а также под влиянием постинъекционных процессов. Всего выполнено 212 расчетов, причем для 1965 г. — 43, для 1973 г. — 49, для 1978 г. — 55, для 1982 г. — 65.

Результаты выполненных расчетов представлены на рис. 5.3, 5.4. Анализ динамики фильтрационных потоков в основании Камской ГЭС показывает, что в начальный период существования цементационной завесы (1965 г.), а также на всех этапах после ее доуплотнения, основные направления движения подземных вод имеют сходный характер. Наблюдается перетекание вод из нижнесоликамского водоносного горизонта через относительный водоупор в верхнесоликамский водоносный горизонт. Взаимодействие потоков верхнесоликамского и шешминского водоносных горизонтов носит более сложный характер, который определяется как геометрией подземного контура сооружений ГЭС, так и конкретной гидродинамической обстановкой на данном участке расчетной области. Перетекания через слабопроницаемый слой вод из шешминского в верхнесоликамский горизонт и наоборот отмечаются на различных участках расчетной области и даже на одном и том же участке в зависимости от соотношения величин напоров.

Значительно отличаются направления движения потоков в 1973 г., это обусловлено увеличением коэффициентов фильтрации цементационной завесы и пород в верхнесоликамском горизонте. В результате этого произошла инверсия направления движения потоков между нижнесоликамским и верхнесоликамским горизонтами на участке от цементационной до дренажной потерны.



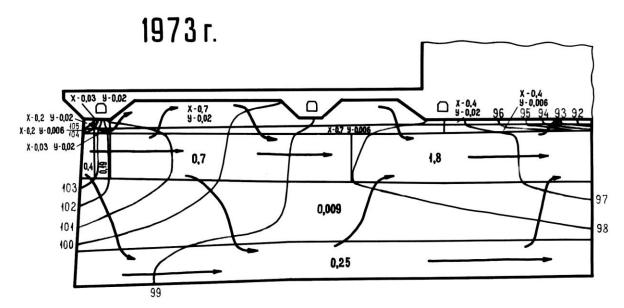
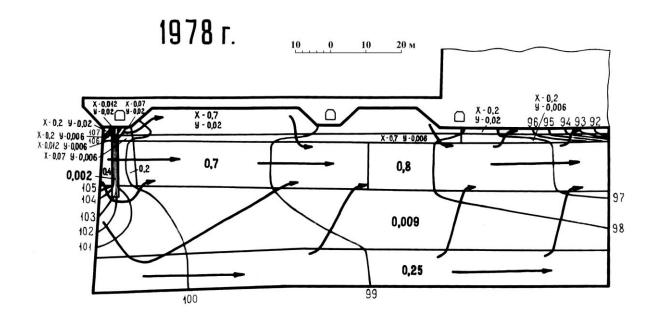


Рис. 5.3. Изменение фильтрационных параметров расчетной области в период существования цементационной завесы. Коэффициенты фильтрации, м/сут: 0,7 — изотропных пород, X - 0,2 — в горизонтальном направлении, У - 0,2 — в вертикальном направлении; 97 — линии равных напоров; — направление движения подземных вод.



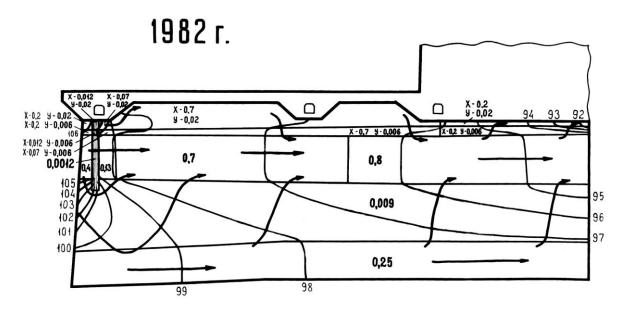


Рис. 5.4. Изменение фильтрационных параметров расчетной области в период после уплотнения завесы ЩАС раствором. Условные обозначения см. на рис. 5.3.

Создание плотной завесы привело к изменению фильтрационной картины в основании Уменьшение напоров доуплотнения плотины. после завесы верхнесоликамском водоносном горизонте усилило перетекание него высокоминерализованных вод нижнесоликамского водоносного горизонта (рис. 5.4). Этот факт с точки зрения сохранности гипса следует рассматривать как положительный, нижнесоликамского как разгрузка вод горизонта верхнесоликамский, происходившая в естественных условиях, препятствовала карста (116), В результате усилившегося перетекания гипсового минерализация верхнесоликамского водоносного горизонта под плотиной возросла (рис. 5.5). Уменьшились коэффициенты фильтрации пород под плотиной (рис. 5.4), где перетекание наиболее интенсивно. Это можно объяснить осаждением солей при смешивании вод этих горизонтов, вызывающем тампонаж пород. Так, при отборе проб из пьезометра 118 в июле и августе 1980 г. вода имела черный цвет. После отстоя на дне сосуда появился обильный черный осадок, а вода стала прозрачной. Наличие осадка отмечалось и в пробах вод других пьезометров, расположенных в этом районе.

В 1973 году отмечается минимальное падение напоров на завесе максимальные значения величин напоров на большей части подземного контура гидроузла. Доуплотнение завесы вызвало некоторое увеличение напоров перед завесой, рост падения напора на завесе и соответствующее снижение величин напоров за завесой. В 1982 году перепад напоров на завесе достиг максимального значения (примерно 5 м) за рассматриваемый период.

Расчет средних значений фильтрационных расходов потоков на участке под плотиной показывает, что самым мощным водоносным горизонтом, по которому протекает около 75 % расхода от общего фильтрационного потока под плотиной, является верхнесоликамский водоносный горизонт. Увеличение коэффициентов фильтрации цементационной завесы в период с 1965 г. по 1973 г. (рис. 5.3) привело к увеличению в 2 раза величины расходов потоков в шешминском и верхнесоликамском горизонтах. Доуклотнение завесы и проявление постинъскционных процессов приводит к снижению общего расхода потока под плотиной на 20 % по сравнению с 1965 годом, почти в 2 раза по сравнению с 1973 годом. При этом по сравнению с 1965 г. наблюдается рост перетекания подземных вод через относительный водоупор примерно в 2 раза (1978 и 1982 гг.).

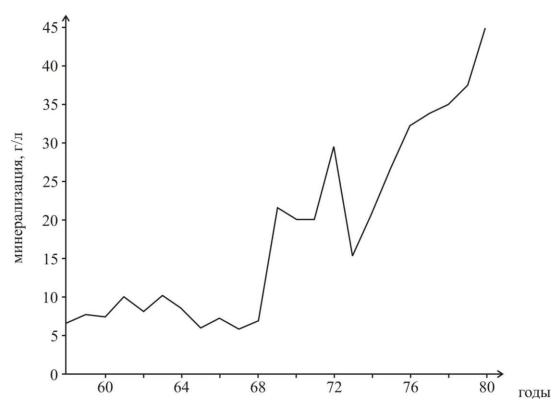


Рис. 5.5 Изменение минерализации вод верхнесоликамского водоносного горизонта под плотиной (пьезометр 118).

Главной целью математического моделирования являлось изучение изменения во времени коэффициентов фильтрации пород в основании Камской ГЭС. Полученные результаты показывают, коэффициент фильтрации цемзавесы в шешминском водоносном горизонте возрос в период с 1965 по 1973 г. почти в 2 раза. В верхнесоликамском водоносном горизонте на данном участке завеса практически неэффективна. В указанный период в 3,5 раза увеличился коэффициент фильтрации на участке между цемзавесой и вертикальным дренажом (рис. 5.3). Это, по-видимому, связано с растворением гипса, которому способствовало периодическое включение дренажа.

В результате проведения инъекционных работ в зоне цементационной завесы, примыкающей к верхнему бьефу, в шешминском и верхнесоликамском водоносных горизонтах создана высокоплотная противофильтрационная завеса толщиной около 2 м (рис. 5.4). После доуплотнения завесы ЩАС раствором ее коэффициент фильтрации уменьшился, причем наибольший эффект достигнут в тонкотрещиноватых породах верхнесоликамского водоносного горизонта, где он снизился с 0,19 до 0,002 м/сут, то есть почти в 100 раз. Непосредственно за завесой также произошло некоторое снижение коэффициентов фильтрации в зоне мощностью около 5 м, что

связано с гелеобразованием в зоне разбавления ЩАС раствора и последующими постинъекционными процессами.

Иная картина наблюдается в верхнесоликамском водоносном горизонте, сложенном породами с высоким содержанием гипса (до 35 %), для которого характерны минерализованные подземные воды (более 2 г/л) со значительной концентрацией солей кальция и магния. Здесь за 4 года после окончания инъекционных работ в 2 раза уменьшился коэффициент фильтрации как самой завесы, так и. пород в зоне мощностью 5 м прилегающей к ней (рис. 5.4). Снижение коэффициентов фильтрации происходит вследствие тампонирования остаточных трещин в теле завесы и трещин в зоне за ней за счет рассмотренных постинъекционных процессов: осаждения компонентов постинъекционных растворов минерализованными подземными водами, уплотнения гелей, взаимодействия гипса с техногенными водами.

В главе 1 выделены пять наиболее важных с практической точки зрения характеристик постинъекционных процессов. Оценим с помощью этих характеристик влияние постинъекционных процессов на фильтрационные свойства пород основания Камской ГЭС.

Направленность. Общей тенденцией химических и физико-химических процессов в закрепленном массиве является увеличение суммарного объема твердой фазы, то есть своеобразное дополнительное тампонирование пород. В конечном итоге в теле завесы или в непосредственной близости от нее весь кремнезем и оксалат-ион инъекционного раствора переходят в твердую фазу, прячем в ее состав входят компоненты подземных вод — кальций я магний. Вовлечение в образование твердой фазы компонентов отвердителя, не участвующих в гелеобразовании, и ионов подземных вод является ценным свойством ЩАС рецептуры, которое следует учитывать при синтезе новых рецептур. Постинъекционные процессы повышают химическую устойчивость гипса и геля. Таким образом, постинъекционные процессы имеют положительную направленность, так как снижают проницаемость гипсоносных пород снования ГЭС и повышают долговечность геля.

Интенсивность. Контрастность геохимической обстановки в системе массив — техногенные материалы обуславливают активное протекание постинъекционных процессов. Их интенсивность тесно связана с условиями массопереноса в массиве. На инъекционной стадии в условиях непрерывного поступления вещества интенсивность процессов определяется скоростью химических и физико-химических реакций. На

постинъекционной — поступление реагентов в сферу реакции определяется скоростями диффузии вещества в геле и других новообразованиях, то есть диффузия является лимитирующей стадией постинъекционных процессов. Уменьшение градиентов концентраций реагентов вследствие химических реакций и гидродинамической дисперсии приводит к постепенному затуханию процессов. Изменение интенсивности процессов во времени и в зависимости от минерализации подземных вод схематически показано на рис. 5.6. С увеличением содержания гипса в породах интенсивность постинъекционных процессов возрастает.

Продолжительность. Данные натурных наблюдений за химическим составом подземных вод, показывающие длительное поглощение кальция и магния в районе завесы, и расчет изменения фильтрационных параметров пород показали, что продолжительность постинъекционных процессов измеряется годами. В первое время они протекают активно; с течением времени их роль в изменении свойств пород снижается.

Область распространения. Внедрение химических реагентов в массив не вызывает коренных изменений общей геохимической обстановки основании плотины, как это предполагалось ранее (135). Это связано, во-первых, с незначительным объемом инъекционных материалов сравнению с объемом массива; во-вторых, с активным взаимодействием инъекционных материалов с породами и подземными водами, что ограничивает область протекания реакций. Постинъекционные процессы локализованы в теле завесы и примыкающей к ней зоне мощностью около 5 м, то есть воздействие на природную геохимическое среду, вызванное химическим рассматривать как линейное. Изменения, закреплением, модно вызванные постинъекционными процессами, происходят в зоне, ширина которой всего в 2—3 раза превышает толщину высокоплотной противофильтрационной завесы.

Результат воздействия. Проведенные исследования показали, что постинъекционные процессы при наличии вод с минерализацией более 2 г/л, содержащих кальций и магний, и наличии в породах гипса приводят к снижению проницаемости завесы и зоны, непосредственно прилегающей к ней, в 2 раза. Для пород с низким содержанием гипса (до 1—2 %) и при невысокой минерализации подземных вод (менее 1 г/л) указанных явлений не наблюдается, однако не отмечено и увеличение проницаемости завесы, что имело место во время существования только пемзавесы.

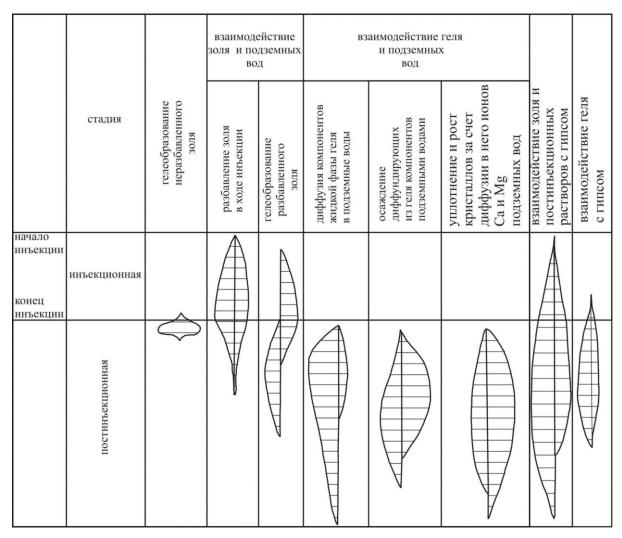


Рис. 5.6. Развитие физико-химических процессов в закрепляемом массиве. В девой части графы — для участков с низкой минерализацией подземных вод; в правой — с высокой.

5.3. Влияние изменения качества завесы на устойчивость Камской ГЭС

При наличии в основании плотин гипсоносных пород требуются надежные методы, позволяющие своевременно оценить эффективность противофильтрационных мероприятий и сохранность гипса. Основными показателями, используемыми для оценки эффективности работы противофильтрационных устройств, являются коэффициент устойчивости плотины на сдвиг и процент гашения напора на завесе. Изменения этих доказателен по данным натурных наблюдений для различных секций бетонной плотины Камской ГЭС показаны на рис. 5.7. В результате доуплотнения завесы, которое производилось с 1975 года, увеличились падение напора на завесе и коэффициент устойчивости сооружения, причем в целом наблюдается рост этих показателей после завершения работ (рис. 5.7, 5.8). Например, в первой секции до

создания завесы 1974 г. величина коэффициента устойчивости приближалась к критической (1,30). После создания завесы на данном участке (1978 г.) коэффициент составил 1,32, а к 1982 г. возрос до 1,45.

При расчете коэффициента устойчивости используется величина фильтрационного напора на подошву бетонной плотины, то есть этот показатель, как и процент гашения напора на завесе, в определенной степени определяется величиной напора. Сопоставление данных расчетов (рис. 5.3, 5.4) с результатами натурных наблюдений (рис. 5.7, 5.8) показывает, что на первом этапе развития техногенногеохимической системы, соответствующем периоду существования цементационной завесы, эффективность ее работы (1965—1975 гг.) была на недостаточном уровне. Падение напоров на завесе по натурным данным не превышало для шешминского водоносного горизонта 25 % от общего перепада напоров, а для верхнесоликамского — 15 %. При этом по ряду секций отмечается снижение падения напоров на завесе во времени.

В результате доуплотнения цементационной завесы существенно возросли величины падения напоров на завесе в шешминском и верхнесолякамском водоносных горизонтах, что наблюдается по данным натурных наблюдений (рис. 5.7, 5.8) и по результатам расчетов (рис. 5.3, 5.4). Это обусловило снижение фильтрационного давления на подошву гидросооружения и соответственно, рост коэффициента устойчивости плотины на сдвиг.

Таким образом, постинъекционные процессы на втором этапе развития техногенно-геохимической системы приводят к дополнительному росту эффективности работы противофильтрационной завесы и повышению коэффициентов устойчивости плотины.

Выполненный комплекс взаимосвязанных расчетов и сопоставление с данными натурных исследований позволяют сделать следующие выводы:

1. На первом этапе развития техногенно-геохимической системы, отвечающем периоду существования только цементационной завесы, на исследованном участке произошло увеличение коэффициента фильтрации завесы в шешминском водоносном горизонте в 2 раза, а в нижележащих водоносных горизонтах завеса практически неэффективна. Снижение качества завесы приводит к изменению гидродинамики потоков в основании Камской ГЭС, снижению коэффициентов устойчивости плотины, снижению минерализации подземных вод, что могло отрицательно сказаться на

устойчивость гипса и привести к его растворению. В 3,5 раза возросли коэффициенты фильтрации пород верхнесоликамского горизонта в зоне между завесой и дренажом.

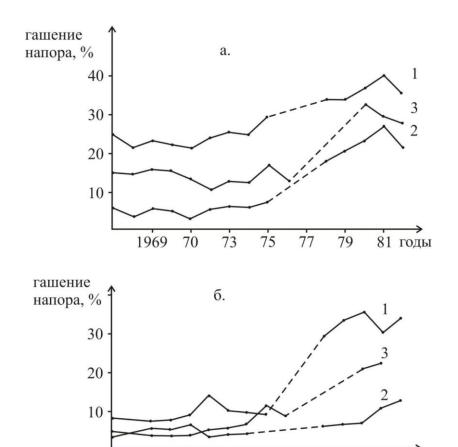


Рис. 5.7 . Гашение напора на завесе в 1,2 и 3 секциях: а — в шешминском, б — в верхнесоликамском водоносных горизонтах (по данным службы наблюдения Камской ГЭС).

81 годы

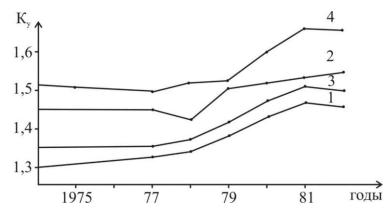


Рис. 5.8. Изменение коэффициента устойчивости плотины на сдвиг после доуплотнения завесы (по данным службы наблюдения Камской ГЭС). 1—4 — номера секций.

- 2. Доуплотнение щавелевоалюмосиликатным раствором цементационной завесы обусловило создание высокоплотной завесы толщиной около 2 м в шешминском и верхнесоликамском водоносных горизонтах с коэффициентами фильтрации в 2,5 и 100 раз меньше соответственно по сравнению с цементационной завесой. Повышение качества завесы обусловило снижение фильтрационных расходов в основании плотины пример но в 2 раза и росту устойчивости плотины на сдвиг.
- 3. Постинъекционные процессы на второй стадии развития техногенногеохимической системы, соответствующей созданию высокоплотной завесы с помощью ЩАС раствора, приводят к формированию за завесой зоны толщиной около 5 м, в которой величины коэффициентов фильтрации снижаются в 10 раз. Со временем в условиях верхнесоликамского водоносного горизонта при наличии подземных вод с минерализацией более 2 г/л и присутствии в породах гипса более 2 %, постинъекционные процессы приводят к дальнейшему снижению коэффициентов фильтрации в 2 раза как в завесе, так и в зоне толщиной 5 м, примыкающей к завесе. Это приводит к дальнейшему повышению качества завесы во времени, обусловливает снижение расходов потоков и повышение их минерализации вследствие перетекания высокоминерализованных вод из нижнесоликамского водоносного горизонта, а также повышению устойчивости плотины на сдвиг.

ВЫВОДЫ

- 1. Инъекционное закрепление, получившее широкое распространение в промышленном, гражданском, гидротехническом строительстве и горном деле, приводит к изменению геохимической обстановки в закрепляемых массивах и возникновению химических и физико-химических процессов. Необходимость изучения таких процессов в период после окончания инъекции обусловлена тем, что они могут существенным образом воздействовать на свойства пород, изменить гидродинамическую обстановку и повлиять на устойчивость сооружения. Наибольшую актуальность эта проблема приобретает при создании противофильтрационных завес с целью защиты от растворения пород в основании плотин, когда требуется повышенное внимание к оценке их химической устойчивости в новой техногенно-геохимической обстановке.
- 2. Анализ инженерно-геологических условий района противофильтрационной завесы Камской ГЭС позволил, исходя из химической активности природной среды и

материалов, внедренных в породы, а также типов массопереноса в массиве, выделить системы наиболее важные с точки зрения исследования постинъекционных процессов, влияющих на фильтрационные свойства пород. К таким системам относятся: инъекционный раствор — подземные воды, гель — подземные воды, гипс — постинъекционные растворы, гель — гипс. Исследованы механизм, физико-химическая сущность и направленность процессов в выделенных системах, что позволило оценить параметры техногенно-геохимической обстановки в массиве в целом.

- 3. На основании изучения особенностей миграции и осаждения кремнезема в природных условиях, проведенных лабораторных работ и анализа данных натурных физико-химические закономерности наблюдений выявлены химические И формирования состава техногенных подземных вод в районе завесы. Установлено, что щелочные кремнеземсодержащие растворы при смешивании с минерализованными подземными водами, содержащими кальций и магний, нейтрализуются в результате чего происходит осаждение кремнезема. Роль диффузионного выноса компонентов интермицеллярной жидкости (кремнезема, щелочи, оксалат-иона) из геля в формировании химического состава вод при наличии в них ионов кальция и магния крайне ограничена, так как эти ионы диффундируют в гель и переводят значительную часть указанных компонентов в твердую фазу внутри его. Показано, что подземные воды содержат кремнезем, щелочь, оксалат-ион в низких концентрациях и существуют короткое время в непосредственной близости от завесы. Осаждение этих компонентов ведет к дополнительному тампонажу пород.
- 4. Установлено, что при воздействия на гипс растворов, содержащих щелочь, кремнезем, оксалат-ион, на его поверхности образуются труднорастворимые химически устойчивые соединения оксалаты и гидросиликаты кальция, что снижает в некоторой степени скорость растворения гипса. С помощью специально сконструированной фильтрационной установки показано, что в процессе взаимодействия в системе гипс постинъекционные растворы происходит заполнение пустот в гипсе этими соединениями вследствие увеличения суммарного объема твердой фазы, то есть дополнительное тампонирование пород.
- 5. При взаимодействии геля с подземными водами вследствие диффузии ионов кальция и магния в интермицеллярное пространство происходит хемосорбция этих ионов на поверхности скелета геля и гелеобразование интермицеллярной жидкости. Впервые показано, что при контакте тампонажных гелей с подземными водами в гелях

возможен рост кристаллов труднорастворимых соединений, соизмеримых с величиной раскрытия тампонируемых трещин, что позволяет говорить об их своеобразной локальной цементации. Указанные процессы ведут к уплотнению геля, повышают ого химическую устойчивость. Учитывая выявленный процесс формирования кристаллов, при разработке новых рецептур гелеобразующих растворов для тампонирования трещиноватых пород следует учитывать возможность подбора такого отвердителя, у которого компоненты, формирующие илтермицелдярную жидкость, образовывали бы труднорастворимые соединения при взаимодействия с компонентами подземных вод.

Формирование специфической техногеино-геохимической обстановки оказало влияние на фильтрационные параметры пород основания. Расчетом коэффициентов фильтрации для различных периодов путем математического моделирования на ЭВМ методом конечных элементов установлено, что на исследованном участке до инъекции ЩАС раствора происходило увеличение коэффициента фильтрации цемзавесы и пород во времени. После доуплотнения завесы ее коэффициент фильтрации снизился в 2,5 раза в шешминском и почти в 100 раз в верхнесоликамском водоносных горизонтах. За 4 года после окончания инъекционных работ в верхнесоликамском горизонте, для которого характерны минерализованные воды я высокое содержание гипса, коэффициент фильтрации завесы и зоны мощностью 5 м за ней снизился в 2 раза. Это уменьшение проницаемости происходит за счет тампонирования остаточных трещин в теле завесы и за ее пределами вследствие рассмотренных постинъекционных процессов.

6. Постинъекционные процессы, возникающие при силикатизации водонасыщенных трещиноватых гипсоносных пород, обеспечивают сохранность гипса и эффективность завесы. Наблюдается тенденция к увеличению эффективности завесы во времени, что повышает надежность защиты гипса от растворения, ведет к повышению устойчивости истины. Анализ воздействия инъекционного закрепления на геохимическую обстановку в массиве и результаты, достигнутые при создании завесы в основании Камской ГЭС, позволяют рекомендовать силикатные растворы для тампонирования гипсоносных пород в основаниях гидротехнических сооружении.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Абрамова Т.Т., Сергеев В.И. Влияние химического состава подземных вод на эффективность силикатизации пород. В сб.: Матер.2 научн. конф. аспирантов и молодых ученых. Сер. гидрогеол. М., Моск. ун-т, 1975, с.101-107. Деп. в ВИНИТИ 29 янв. 1976, № 247-76 Деп.
- 2. Адамович А.Н. Закрепление грунтов и противофильтрационные завесы в гидроэнергетическом строительстве. М., Энергия, 1980, 320 с.
 - 3. Айлер Р.К. Химия кремнезема. М., Мир, 1982, 1127 с.
- 4. Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д. Растворение твердых веществ. М., Химия, 1977, 272 с.
- 5. Ананьев В.П., Коробкян В.И., Петренко Л.К. О влиянии грунтовых вод на силикатизированные лессовые грунты. В кн.: Закрепление грунтов в стр-ве. Киев, 1974, с.117-119.
- 6. Ананьев В.П.,. Шувалова Л.Н., Морозов А.В. Химический состав поровых растворов естественных и силикатированных лессовидных суглинков. В кн.: Основания и фундаменты, стр-во на просадочных грунтах. Ростов и/Ц, 1979, с.101-106.
- 7. Ананьев В.П., Шувалова Л.П., Трусова С.В. К вопросу о взаимосвязи химикоминералогического состава лессовых грунтов и их упрочнения способом однорастворной силикатизации. В кн.: Гидрогеол. и инж.геол., Новочеркасск, 1978, с.117-121.
- 8. Аскалонов В.В. Силикатизация лессовых грунтов. М., Машстройиздат, 1949, 40 с.
- 9. Банник Г.И. Основы технической мелиорации грунтов. Киев, Высшая школа, 1972, 272 с.
- 10. Баушев В.К., Христов С.Г. и др. Исследование вопросов восстановления плотности протнвофильтрационной завесы в тонкотрещиноватых карбоиатных породах основания плотины инъекцией фурановых смол. В кн.: Матер. 7 Всес. совещ. по закреплению и уплотнению грунтов. Л., Энергия, 1971, с.296-298.
- 11. Белоусова Н.Е., Рослякова Н.Г. и др. Изучение реакционной способности студнеобразной поликремнекислоты. Жури, прикл. химии, 1979, т.52, № 9, с. 1945-1947.
- 12. Белый Л.Д. Ереванская плотила на р.Раздан. В кн.: Геология и плотины, сер. 2, т.1, М.-Л., Госэнергоиздат, 1959, с.30-34.

- 13. Берг Л.Г., Николаев А.В. Равич М.И. О защите гипса от растворения. В кн.: Совещ. по закреплению грунтов и горных пород. Изд-во АН СССР, М.-Д., 1941, с.160-167.
- 14. Блескина Н.А., Федоров Б.С. Глубинное закрепление грунтов синтетическими смолами. М., Стройиздат, 1980, 148 с.
- 15. Богомолов Г.В., Плотникова Г.Н. Титова Е.А. Кремнезем в термальных и холодных водах. М., Наука, 1967, 112 с
- 16. Бореков Г.К., Борисова С.М., Джигит В.А. и др. Влияние условий приготовления на структуру силикогеля. Журн. прикл. химии, 1948, г.12, № 5, с.603-616.
- 17. Боряев Ф.И., Голубниченко П.Г., Южаков В.С. Из опыта эксплуатации сооружений Камской ГЭС. Гидротохн. стр-во, 1970, № 1, с. 5-9.
- 18. Бучацкяй Г.В., Зернов Е.В., Евдокимова Л.А., Сергеев В.И., Воронкевич С.Д. Создание противофильтрационных завес с опытным применением нового химического тампонажного раствора. Гидротехн. стр-во. 1976, № 4, с.4-6.
- 19. Быкова Е.Л., Никитина И.Б. Взаимосвязь железа и кремния с органическим веществом в природных водах Южной Якутии. Геохимия, 1966, № 10, с.1258-1261.
- 20. Бэр Я., Заславскл Д., Ирмей С. Физико-математические основы фильтрации воды. М., Мир, 1971, 452 с.
- 21. Валяшко М.Г. Роль растворимости в формировании химического состава природных вод. Докл. АН СССР, 1954, т.99, № 4, с.581-584.
 - 22. Вологодский Г.П. Карст Иркутского амфитеатра, М., Наука, 1975, 124 с.
- 23. Воронкевич С.Д. Геолого-минералогические основы инъекционного закрепления пород. Автореф.докт. дисс. геоЛз-мии. наука, М., МГУ, 1976, 44 с.
- 24, Воронкевич С.Д. О техиологеино-геохимических системах в инженерной геологии. Инж. геол., 1980, №5, с.3-13.
- 25. Воронкевич С.Д., Морозов С.С., Сергеев Е.М. Современные проблемы технической мелиорации грунтов. В кн.: Матер, к пятому совещ. по закреплению и уплотнению грунтов. Новосибирск, 1966, с.96-107.
- 26. Воронкевич С.Де, Вочко Э.А., Абрамова Т.Т., Федоров В.М. Новые тампонажные растворы для закрепления пород при строительстве подземных сооружений. М., Изд-во МГУ, 1971, 70 с.
- 27. Воронкевич С.Д., Евдокимова Л.А. Газовая силикатизация пород. М., Изд-во МГУ, 1974, 148 с.

- 28. Воронкевич С.Д., Евдокимова Л.А., Огородникова Е.Н. Экспериментальные исследования формирования кремнеземнистого цемента в песчаных отложениях. В кн.: Генетич. основы ииж. геол.изуч. горных пород. М., Изд-во МГУ, 1975, с.110-122.
- 29. Воронкевич С.Д., Сергеев В.И. Изменение физических свойств гелеобразующих растворов при инъекции. Гидротехн.стр-во, 1975, № 4, с.26-28.
- 30. Воронкевич С.Д., Евдокимова Л.А., Сергеев В.И. Теоретические основы и результаты внедрения способа химического тампонирования полускальных и скальных пород. В кн.: Вопр. инж. геол. и грунтоведения, в.4, М., Изд-во МГУ, 1976, с.199-209.
- 31. Воронкевич С.Д., Голоднов В.М., Сергеев В.И., Шимко Т.Г. Влияние сорбции на искусственное закрепление грунтов силикатными растворами. В кн.: Закрепление и уплотнение грунтов в стр-ве. М., Строииздат, 1978, с,78-81.
- 32. Воронкевич С.Д., Евдокимова Л.А., Злочевская Р.И., Гончарова Д.В., Огородиикова Е.Н., Сергеев В.И. Техническая мелиорация пород. М., Изд-во МГУ, 1981, 342 с.
- 33э Воронкович С.Д., Емельянов С.Н., Максимович Н.Г., Сергеев В.И., Тейшова И.П. Химическое доуплотнение противофильтрационной завесы Камской ГЭС (Отчет), ч.2, М., МГУ, 1982, 123 с.
- 34. Воронкевич С.Д., Евдокимова Л.А., Ларионова Н.А., Сергеев В.И., Емельянов С.Н. Опыт применения инъекционного раствора на основе эпоксидной смолы для уплотнения скальных осадочных пород в районе створа Рогунской ГЭС. Гидротехн, стр-во, 1981, № 10, с.11-15.
- 35. Воронкевич С.Д., Евдокимова Л.А., Ларионова Н.А. Взаимодействие карбонатных минералов и гипса с компонентами щавелевоалюмосиликатных гелей. В кн.: Вопр. инж.геол. и грунтоведения, вып. 5, М., Изд-во МГУ, 1983, с.370-382.
- 36. Гельфер А.А. Причины и формы разрушения гидротехнических сооружений. М.-Д., ОНТИ, 1936, 320 с.
 - 37. Гениш Г. Выращивание кристаллов в гелях. М., Мир, 1973, 113 с.
 - 38. Геология оснований высоких плотин. М., Госстройиздат, 1962,356с.
- 39. Гинзбург И.И., Рукавишникова И.А. Минералы древней коры выветривания Урала. М., 1955, 716 с.
 - 40. Голубев В.С. Динамика геохимических процессов. М., 1981, 208с.
- 41. Гончарова Д.В. Основы искусственного улучшения грунтов. М., Изд-во МГУ, 1973, 376 с.

- 42. Гончарова Д.В., Зиангиров Р.О. Опыт создания прочных противофильтрационных экранов из песков, укрепленных карбамидной смолой. Вести. Моск. Ун-та, сер. геол., 1965, № 6, с.65-74.
 - 43. Горбунова К.А. Карст гипса СССР. Пермь, 1977, 84 с.
- 44. Горбунова К.А. Карст приустьевой части р. Чусовой. В кч.: Уч. зап. Пермс. ун-та. 1956, т.10, вып.2, с.59-70.
- 45. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М., Высшая школа, 1981, 335 с.
- 46. Давыдов В.В., Белоусов Ю.И. Химический способ укрепления горных пород. М., Недра, 1977, 228 с.
- 47. Данилова Н.А. Исследование связи между активностью, структурой и кислотностью магний-силикатных катализаторов. Тр. ин-та химии АН АзССР, 1954, т.8, с. 38-48.
- 48. Демин В. Ф., Попов Ю. Д., Аллас Э. Э. Опыт создания противофильтрационной завесы в карбонатных породах. В кн.: Изв. ВНИИГ им. Б. Е. Веденеева, 1978, т.122, с.81-85.
- 49. Допплес Э.К. Диагенез (и катагенез) песчаников. В кн.: Диагенез и катагенез осадочных образовании. М., Мир, 1971, с.92-120
- 50. Дзеваньский Я., Комаров И.С., Молоков Д.А., Рейтер Ф. Инженерногеологические исследования при гидротехническом строительстве. М., Недра, 1981, 352 с.
- 51. Дмитриевский Г.Е., Мартынова Л.Г. и др. Растворимость кремиекислоты в растворах щелочей и карбонатов натрия и калия. Журн. прикл. химии, 1971, т.44, № 2, с.2381-2386.
- 52. Добровольский Е.В., Лялько В.Н. Некоторые особенности метасоматического замещения минералов. В кн.: Мат. л физ. моделирование рудообразующих процессов. М., 1978, с.56-68.
- 53. Долгополов В.М., Голубниченко П.Г. и др. Некоторые итоги 20-летнего опыта эксплуатации Камской ГЭС. Гидротехн. стр-во, 1975, № 4, с.30-33.
 - 54. Дуров С.А. Синтез в гидрохимии. Ростов н/Д, 1961, 248 с.
- 55. Дэпплс Э. Поведение кремнезема в диагенезе. В кн.: Геохимия литогенеза. М., Изд-во иностр. лит., 1963, с. 234-258.

- 56. Емельянов С.Н. Инженерно-геологическая оценка и прогноз основных параметров химического инъекционного уплотнения скальных осадочных грунтов. Дисс. канд.геол.-млн. наук, М./МГУ, 1981, 197 с.
- 57. Ефимов А.И., Белорукова И.В. и др. Свойства неорганических соединений. Д., Химия, 1983, 392 с.
 - 58. Жданов С.П., Егорова Е.Н. Химия цеолитов. Л., Наука, 1968, 160с.
- 59. Жданов С.П., Хвощев С.С, Самулевич Н.Н. Синтетические цеолиты. М., Химия, 1981, 264 с.
- 60. Жинью М., Барбье Р. Геология плотин и гидротехнических сооружений. М., Госстройиздат, 1961, 256 с.
- 61. Завадская В.Ф., Лукьянова О.И., Пеступова Е.К. О двух областях гелеобразования силикатов натрия. Матер. 7 Всес. совещ. по закреплению л уплотнению грунтов. Л., Энергия, 1971, с.174-177.
- 62. Зайцев Д.М. Поведение оксалатнои группы в комплексных соединениях. Журн. неорган. химии. 1964, т.9, вып. 10, с.2375-2380.
 - 63. Защитные пленки на солях. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1944.
- 64. Зверев В.П Гидрохимические исследования системы гипс подземные воды. М., Наука, 1967, 100 с.
- 65. Зверев В.П. Роль подземных вод в миграции химических элементов. М., Недра, 1982, 186 с.
- 66. Зиангиров Р.С., Гончарова Л.В. Уменьшение водопроницаемости песков карбамидной смолой. В кн.: Вопр.инж.геол. и грунтоведения, вып.1, М., Изд-во МГУ, 1963, с.344-351.
- 67. Зиангиров Р.С., Окина Н.А., Лаврова Н.А. Изменение физико-механических свойств хвалынских глинистых пород под влиянием кислых техногенных вод. В кн.: Изменение геологической среды под влиянием деятельности человека. М., Наука, 1982, с.5-9.
- 68. Злочевская Р.И., Волков Ф.Е., Воронкевич С.Д., Дивисилова В.И. Закрепление глинистых и лессовых грунтов концентрированными растворами щелочей. В кн.: Вопр. ииж. геол. и грунтоведения, вып.5, М., Изд-во МГУ, 1983, с.384-397.
 - 69. Золотарев Г.С. Инженерная геодинамика. М., Изд-во МГУ, 1983, 328 с.
 - 70. Казанский Ю.П. Седиментология. Новосибирск, Наука, 1976, 271с.

- 71. Казанский Ю.П., Казаринов В.П., Резанова Н.М. Результаты экспериментов с насыщенными растворами кремнезема и их геологическое значение. В кн.: Физ. и хим. процессы и фации. М., Наука, 1968, с. 77-79.
 - 72. Камбефор А. Инъекция грунтов. М., Энергия, 1971, 334 с.
- 73. Каражанов Н.А. О скорости растворения гипса и боратов при свободной конвекции. Тр. ин-та хим. наук АН КазССР, 1978, т 48, с. 58-64.
- 74. Карпышев Е.С., Барановская Е.И. Справочно-библиографический каталог по геологии оснований плотин. М., Энергия, 1967, 124 с.
- 75. Карпышев Е.С., Молоков Л.А., Нейштадт Л.И. Инженерно-геологические изыскания для строительства гидротехнических сооружений. М., Энергия, 1980, 344 с.
- 76. Киракосов В.П., Бычков В.С. Оценка эффективности цементации оснований гидротехнических сооружений по данным натурных наблюдений на примере Камского гидроузла. В кн.: Матер. совещ. по закреплению и уплотнению грунтов. Тбилиси, 1964, с. 404-412.
- 77. Ковда В.А. Основы учения о почвах. М., Наука, 1973, кн. 1, 448 c, кн. 2, 468 c.
- 78. Коломенский Е.Н., Кофф Г.Л. О возможности палеогеографических реконструкций но результата: инженерно-геологических исследований строения грунтов. Ияж.геол., 1979, № 3, с. 44-48.
- 79. Коржинский Д.С. Теория процессов минерадообразования. М., Изд-во АН СССР, 1962, 24 с.
- 80. Коржияский Д.С. Теория мегасоматической зональности. М., Наука, 1969; 111 С.
- 81. Коробанова И.Г., Затенацкая Н.П. О роли аморфного кремнезема в формировании инженерно-геологических свойств глинистых пород. В кн.: Инж.-геол. свойства глинистых пород и процессы в них. М., Изд-во МГУ, 1972, с.26-36.
- 82. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Василъкова И.В. Прогнозирование химического состава подземных вод на основе машинного моделирования физико-химических взаимодействии в системе «вода-порода». В кн.: Международ.геол. конгр., 26 сессия. Докл. сов. геологов. Гидрогеол., инж. геол. и строит.материалы. М., 1980, с.104-109.
- 83. Краускопф К.Б. Геохимия кремнезема в среде осадкообразования. В кн.: Геохимия литогенеза. М., Изд-во иностр. лит., 1983, с, 210-233.

- 84. Кузнецов А.М. О выщелачивании гипса и ангидрита. Изв. Естественно-научн. ин-та при Пермском государ.ун-те, 1947, т.12, в.4, с. 127-134.
- 85. Кузнецов А.М. О волокнистом гипсе в Кунгурской толще Приуралья. Изв. Естеств.-научн, ин-та при Пермс. гос. ун-те, Пермь, 1952, т.13, в.бр с.503-518.
- 86. Кузнецов А.М. О газовых явлениях в основании плотин. Гидротехл. стр-во, 1965, № 10, с.33-37.
- 87. Курчеико В.П., Беремжаяов Б.А. Растворимость солей в системе CaSO₄ HCl H₂O при 25°C. :урн. Неорган/ химии, 1976, т.21, №1, с. 281-282.
- 88. Кутергин В.Н. Особенности взаимодействия некоторых типов песков и щавелевоалюмосиликатного раствора. В кн.: Регионален. геол. некоторых районов СССР. М., Изд-во МГУ, 1976, с.153-161.
- 89. Лаптев Ф.Ф. Агрессивное действие воды на карбонатные породы, гипс и бетон. М.-Д., ГОНГИ, 1939, 104 с.
- 90. Лапухов А.С. О диффузионном переносе вещества в трещинных полостях и сквозь межфазовое пространство водонасыщенных горных пород. Геол. и геофиз. 1966, № 12, с.56-66.
 - 91. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М., Физматгиз, 1952, 699 с.
- 92. Левченко В.М. О растворимости сульфата кальция. Глдрохим. матер. 1950, т.17, с.69-73.
 - 93 Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. М., Мир, 1974, 540 с.
- 94. Лукнер Д., Шестаков В.М. Моделирование геофильтрации. М., Недра, 1976, 407 с.
- 95. Лыкошин А.Г. Карст и гидротехническое строительство. М., Стройиздат, 1968, 184 с.
- 96. Максимович Г.А., Горбунова К.А. Карст Пермской области. Пермь, 1958, 180 с.
 - 97. Максимович Г.А. Основы карстоведения. т.1, Пермь, 1983, 444 с.
- 98. Маменко Г.К. Камская плотина на р.Каме. В сб.: Геология и плотины. т.5, М., Энергия, 1967, с.9-39.
- 99. Маменко Г.К. Изучение сохранности гипсоносных пород в основании Камской гидроэлектростанции. Гидротехн. стр-во, 1969, № 5, с.16-21.
- 100. Манукян А.В., Ржаницин Б.А. Возмолтость химического закрепления белоземов АрмССР. В кн.: Закрепление и.уплотнение грунтов в стр-ве. М., Стройиздат, 1983, с.88-89.

- 101. Маслов Н.Н., Науменко В.Г. Условия устойчивости напорных сооружений на загипсованных породах. В кн.: Растворение и выщелачивание горных пород. М., Госстройиздат, 1957, с.71-81.
- 102. Матвеева Л.А., Васильева Л.А. и др. Влияние почтенных органических кислот на поведение алюминия в разбавленных растворах. В кн.: Кора выветривания, в.16, М., Наука, 1978, с.212-229.
- 103. Митчел Э.Р., Уэйт Р. Метод конечных элементов для уравнений с частными производными. М., Мир, 1981, 216 с.
- 104. Мицюк Б.М. Механизм растворения кремнезема и извлечения его из растворов в природных условиях. Геохимия, 1972, № 9, с. 1133-1135.
- 105. Мяцюк Б.М. Взаимодействие кремнезема с водой в гидротермальных условиях. Киев, Наукова думка, 1974, 87 с.
- 106. Молоков Д.А. Опыт изучения области взаимодействия сооружений и геологической среды. 3т.геол., 1982, № 3, с.14-25.
- 107. Морозов С.С., Дьячкова Н.Г. Зависимость прочности песков, закрепленных растворами карбамидных смол, от введения в них минералов разного состава и дисперсности. В кн.: Матер, к пятому совещу по закреплению и уплотнению грунтов. Новосибирск, 1966, с.616-620.
- 108. Мулюков Э.И. О закреплении грунтов карбамидными смолами. Тр. НИИ пром. стр-ва, 1976, в. 17, с.82-92.
- 109. Мур Д. Противофилътрационные мероприятия на плотине Коуиас-Форд. Гражд. стр-во, 1965, № 6, с.11-16.
- 110. Неймарк И.Е., Силикагелъ, свойства, применение и методы получения. Успехи химии, 1956, т.26, в.6, с.748-769.
- 111. Объяснительная записка к унифицированным и корреляционным стратиграфическим схемам Урала. Часть П. Свердловск, 1980, 134 с.
- 112. Огильви А.А. Одна из возможных причин связи карстовых явлений с тектоническими зонами. В кн.: Тез.докл.совещ. по карсту, т.7, М. 1956, с.9-13.
- 113. Огородникова Е.Н. Влияние железистых пленок при укрепления минералов карбамидной смолой. Матер. 7 Всес. совещ. по закреплению и уплотнению грунтов. Л., Энергия, 1971, с.319-321.
- 114. Окамото Г., Окура Т., Гото К. Свойства кремнезема в воде. В кн. : Геохимия литогенеза. М., Изд-во иностр. лит., 1963, с. 196-209.

- 115. Орадовская А.Е. Фильтрационное выщелачивание дисперснораспыленного гипса из песчано-глинистых пород. В кн.: Растворение и выщелачивание горных пород. М., Госстройиздат, 1962, с. 26-34.
- 116. Орадовская А.Е. разгрузка минерализованных вод, как фактор защиты основания плотины от растворения. В кн.: Научное обоснование ВОДГЕО, Гидрогеол. М., Госстройиздат. 1962, с. 26-34.
- 117. Осипов В. И., Соколов В.Н. Подготовка образцов глин для микроструктурных исследований. В кн.: Матер. 2 Всес. Совещ. По изучению и использованию глин и глинистых минералов. М., Наука, 1976, с. 211-212.
- 118. Петровский М.Б., Сергеева Н.С. Контроль фильтрационных расходов через тело и основание бетонной плотины Красноярской ГЭС. Гидротехн. Стр-во, 1976, №12. с. 27-33.
- 119. Писарчик Я.К. Гипсы и ангидриды. В кн.: Справ. Руководство по петрографии осадочных пород, т 2, гл. 12. Л., Гсотоптехиздат, 1958, с 321-343.
- 120. Питьева К.Е., Альшинский В.С., Ковалевская С.А. К вопросу о влиянии физико-химических процессов на проницаемость пород. В кн.: методы оценки ресурсов подземных вод. Симпоз. Международной ассоц. Гидрогеологов, т. 15, М., 1979, с. 212.
- 121. Плачинда А.С., Чертов В.М., Наймарк И.В. Адсорбционные свойства Сазамещенных силикагелей. Укр. Хми. Журн., 1966, т.32, в. 4, с. 315-321.
- 122. Понизовский А.А., Пачепский Я.А. Определение растворимости гипса в пятикомпонентной водно-солевой системе Са, Mg, Na, Cl, SO4-H2O при 25°C расчетным методом. Журн. Неорган. Химии, 1979, т. 24, № 1, с. 161-167.
 - 123. Попов И.В. Инженерная геология. М., Изд-во МГУ, 1959, 510 с.
- 124. Прочухан Д.П. Проблема растворимости гипса в гидротехническом строительстве. В кн.: Докл. на научн. совещ. по изуч. карста, в.7, М., 1956, с.16-19.
- 125. Прочухан Д.П., Ломтадзе А.М., Нагие Н.А. Инженерно-геологические условия сооружений Камской ГЭС. В кн.: 15 лет Ленинград, отд-ления Гидропроект. Ииформ. сб. Л., Изд-во Гидропроект, 1959.
- 126. Ржаницин Б.А. Силикатизация песчаных грунтов. М., Машстройиздат. 1949, 143 с.
- 127. Ржаницин Б.А., Сергеев В.И., Степанова Е.В. Физико-химическая устойчивость алюмосиликата в теле противофильтрационной завесы высотной

- Асуанской плотины. В кн.: Матер. 7 Всес.совещ. по закреплению и уплотнению грунтов. Л., Энергия, 1971, с.167-171.
- 128. Родионов И.В. Инженерно-геологические исследования в карстовых районах. М., Гостоптехиздат, 1954, 184 с.
 - 129. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. М., Химия, 1974, 224 с.
- 130. Рыженко Б.Н., Хитаров Н.И. К вопросу о форме кремнезема в водных растворах. Геохимия, 1968, с.957-961.
- 131. Семенов В.В., Шеварина Н.Н. Приложение метода конечных элементов к расчету фильтрации в основании гидротехнических сооружений, Гидротехн. стр-во, 1976, № 4. с.8-10.
- 132. Семенов В.В., Ухов С.В., Шеварина н.Н. Расчет напорной фильтрации в основании гидротехнических сооружений методом конечных элементов. В кн.: Вопр. механики грунтов оснований и фундаментов. Тр. МИСИ, № 140, М., Изд-во МИСИ, 1977, с.150-160.
- 133. Сергеев В.И. Инженерно-геологические особенности создания противофильтрационных завес в аллювиальных отложениях. Авт. дис. канд. геол.-мии. наук. М., 1973, 23 с.
- 134. Сергеев В.И., Воронкевич С.Д., Абрамова Т.Т. Влияние поровых вод на параметры инъекцируемого раствора и физико-механические свойства искусственно закрепленный; грунтов. В кн.: Влияние норовых вод на физ.-мех. свойства пород. Киев, Наукова думка, 1974, с.263-269.
- 135. Сергеев В.И., Евдокимова Д.А., Воронкевич С.Д. К вопросу о контроле интенсивности растворения гипса в основании Камской ГЭС. В кн.: Карст Нечерноземья. Тез. докл. Всес.научя.-техн. Совещ. Пермь, 1980, с.87-88.
- 136. Сергеев В.И., Емельянов С.Н. Некоторые особенности закрепления скальных грунтов основания Камской ГЭС. Инж. геол., 1980, № 1, с.113-117.
- 137. Сергеев В.И., Тейшова И.П. Исследования диффузии компонентов геля щаведевоалюмосиликатного раствора при инъекционном уплотнении грунтов. В кн.: Инж. геол. Зап. Урала. Тез. докл. научн. техи. совещ. Пермь, 1982, с.91-92.
- 138. Сергеев Е.М. О необходимости изучения химико-минералогического состава грунтов при их закреплении. В кн.: Совещ. по закреплению грунтов. Рига, 1959, с.128-130.
 - 139. Сергеев Е.М. Инженерная геология. М., Изд-во МГУ, 1978, 384с.

- 140. Сергеев Е.М., Мельникова К.П. Идеи В.И. Вернадского о ноосфере и дальнейшее развитие инженерной геологии. Вести. МГУ, сер. геол., 1963, № I, с.43-47.
- 141. Сергеев Е.М., Голодковская Г.А., Зиангиров Р.С., Осипов В.И., Трофимов В.Т. Грунтоведение. М., Изд-во МГУ, 1983, 392 с.
 - 142. Скарченко В.К. Алюмосиликатные катализаторы. Клев, 1963, 120 с.
- 143. Слинякова И.Б., Неймарк И.Е. Структура и адсорбционные свойства силикагелей, полученных из щелочных сред. Коллоид, журн., 1958, т.20, № 1, с.84-91.
- 144. Соколова Е.И., Листова Л.П., Вайнштейя А.З. Феррисиликатные и ферросиликатные сульфатные и хлорддине системы равновесия. Тр. геол. ин-та, в.З, 1956, 68 с.
- 145. Соколова О.В., Доливо-Доброволъский В.В. О взаимодействии апатита с растворами серной кислоты низких концентраций. В кн.: Физ.-хим. и мат. методы в технологии. Зап. Ленинград, горного ин-та, т.50, в. 3, Л., 1970, с.43-47.
- 146. Соколович В.Е. Роль гипса в процессе закрепления грунтов силикатизацией. В кн.: Матер, совещ. по закреплению и уплотнению грунтов, Тбилиси, 1964, с.44-51.
- 147. Соколович В.Е. О химической устойчивости глинисто-силикатных тамноножных гелей. В кн.: Матер, к пятому совещ. по закреплению и уплотнению грунтов. Новосибирск, 1966, с.546-549.
- 148. Соколович В.Е. Участие природной кремневой кислоты в процессах химического закрепления грунтов. В кн.: Матер, к 6 Всес.совощ. по закреплению и уплотнению грунтов. М., Изд-во МГУ, 1968, с.392-394.
- 149. Соколовпч В.Е. Химическое закрепление грунтов. М., Стройиздат, 1980, 119 с.
- 150. Соколович В.Е., Вебер И.Б. Интенсификация силикатизации лессовых грунтов в аммиачно-силикатном растворе. В кн.: Матер, к пятому совещ. по закреплению и уплотнению грунтов. Новосибирск, 1966, с.335-337.
- 151. Степанова Е.В. Закрепление сильно загипсованных водопроницаемых грунтов. Р кн.: Матер, к 6 Всес. совещ. по закреплению и уплотнению грунтов. М., Изд-во МГУ, 1968, с.315-318.
- 152. Страхов Н.М. О некоторых вопросах геохимии кремнезема. В кн.: Геохимия кремнезема. М., Наука, 1966, с.5-8.
- 153. Твехофел У.Х. Учение об образовании осадков. М.-Л., ОНТИ НКТП, 1936, 916 с.

- 154. Терлоцкая М.Н. К вопросу суффозионной устойчивости засоленных гипсом грунтов в гидротехнических сооружениях. В кн.: Растворение и выщелачивание горных пород. М., Госстройиздат, 1957, с.161-174.
- 155. Терцаги К. Инженерная геология, М.-Л., Новосибирск, ОНТИ НКТП, 1934, 444 с.
- 156. Трупак Н.Г. Замораживание грунтов в гидротехническом строительстве. В кн.: Совещ. по закреплению грунтов и горных пород. М., Изд-во АН СССР, 1941, с.81-96.
- 157. Турцев А.А. Трещиноватость пермских отложений участка строительства Камской гидростанции. Тр. петрографич. ин-та. 1938, в.12, с.173-202.
- 158. Турцев А.А. Растворимость под давлением загипсованных пород. Тр. Петрографич. ии-та, 1938, с.175-196.
- 159. Ферсман А.Е. Явление диффузии в земной коре. Природа, 1913, № 7-3, c.818-826.
- 160. Френкель Б.А. Автоматизация экспериментальных установок. М., Химия, 1980, 368 с.
- 161. Чаликова Е.С. Долговечность песков закрепленных карбамидной смолой. В кн.: Матер, к 6 Всес. совещ. по закреплению и уплотнению грунтов. М., Изд-во МГУ, 1968, с.407-410.
- 162. Чаликова Е.С. Долговечность силикатированного лёсса. В кн.: Закрепление и уплотнение грунтов в стр-ве. Киев, Будивельник, 1974, с.160-163.
- 163. Чаликова Е.С., Степанова Е.В. Долговечность силикатных тампонажных растворов. В кн.: Закрепление грунтов в стр-ве. Киев, Будивельник, 1974, с.163-165.
- 164. Черкинскии Ю.С. Химия полимерных неорганических вяжущих веществ. Д., Химия, 1967, 224 с.
- 165. Черкинский Ю.С., Князькова И.С. О реакционной способности комплексного кремнекислородного катиона в водном растворе. Докл. АН СССР, 1973, т.212, № 3, с.647-648.
 - 166. Чернышев С.Н. Движение воды по сетям трещин. М., Недра, 1979, 144 с.
- 167. Чувелев В.К. О синерезисе геля карбамидной смолы в капиллярно-поровом пространстве. В кн.: Матер, к 6 Всес. совещ. по закреплению и уплотнению грунтов. М., Изд-во МГУ, 1968, с. 404-405.
 - 168. Чутаев Р.Р. Гидравлика. Л., Энергоиздат, 1982,672 с.
 - 169. Чухров Ф.В. Коллоиды в земной коре. М., Изд-во АН СССР, 1955, 672 с.

- 170, Шестаков В.М. Динамика подземных вод. М., Изд-во МГУ, 1979, 367 с.
- 171. Шимко Т.Г. Влияние состава и структуры лессовых грунтов на инъекционный процесс при их силикатизации. Автореф. канд. геол.-мил. наук. М., Изд-во МГУ, 1982, 21 с.
- 172. Штернина Э.Б. Растворимость гипса в водных растворах солей. Изв. сектора физ.-хим. анализа Ин-та общей и неорган. химии АН СССР. 1949, т. 17.
- 173. Элердашвили С.И. Гидрогеология и. инженерная геология Ирака. М., Недра, 1973, 349 с.
- 174. Эйтель В. Физическая химия силикатов. М., Изд-во иностр.лит., 1962, 1056 с.
- 175.Bandyopadhyay T. Growth of calcite in gels. Indian J. Earth Scinces, 1977, v.4, n.1, p.95-99.
- 176.Breish R.L., Meador J.T. The Brantley dam project. NSS News, 1973, v.31, n.9, p.169-172.
- 177-Brune G. Anhydrite and gypsum problems in engineering geology. Ass. Eng. Geol., 1965, n.2, p.26-33.
- 178.Calvino F., Costantino F., Mirri F. Design criteria for a dam, reservoir and irrigation system on a middle east evaporit formation. Bull. Int. Assoc. Eng. Geol., 1981, n.24, p.53-55.
- 179.Christoffersen J., Christoffersen M.R. The kinetics of dissolution of calcium sulphate dihydrate in water. J. Cryst. Growth, 1976, v.35, n.1, p.79-88.
- 180.Cole W.F., Lancucki C.J. A refinement of the crystal structur of gypsum CaSO4 .2H2O. Acta crystallogr., b.30, n.4, p.921-929.
- 181. Frohlich F. Neoformation de silicates ferrifres amorphes dans la sedimentation pelagique recente. Bull, miner, 1980, v.103, n.6, p.798.
- 182. Gardner G.L., Nancollas G.H. Kinetics of dissolution of calcium oxalate monohydrate. J. Phys. Chem., 1975, v.79, n.24, p.2597-2600.
- 183. Gorbunova K.A., .Maximovich N.G. Types of karst water discharge in gypsum-anhydrite karst regions. Europ. conf. of speleology, Sofia, 1980, p.34.
- 184. James A.N., Lupton A.R.R. Gypsum and angydrite in foundations of hydraulic structurs. Geotechnique, 1978, v.28, n.3, p.249-272.
- 185. James A.N., Kirkpatric I.M. Design of foundations of dams containing soluble rocks and soils. Quart. J. Eng. Geol., 1980, v.13, n.3, p.189-198.

- 186. Kirsch K., Samol H. Injektionsverfahren zur Baugrundverbsserung.- Tiefbau Ingcnieurbau Strassenbau, 1978, v.20, n.12, p.919-925.
- 187. Liu Jiacai et.al. Polyurethane grouting in hydraulic engineering. Grouting in Geotechnical Engineering, New Jork, 1982, p.403-417.
- 188. McCavley J.W., Roy R. Controlled nuclation and crystal growth of various CaCO3 phases by the silica gel technique. Amer. Miner, 1974, v.59, p.947-967.
- 189. Molokov L.A., Paraboutchev I.A. Experience d'etudes geologiques en URSS pour la construction des ouvrages hydrauliques sur les roches solubles. Bull. Int. Assoc. Eng. Geol., 1981, n.24, p.69-73.
- 190.Muljukow E.I. Uber den Stand und die Entwicklungsaussichten der chemischen bodenverfestigung. Osterr. Ing. Z., 1979, v.22, n.2, p.41-45.
- 191. Nobukazu I.Выращивание кристаллов гипса из гелей. Сэкко то сэккай, 1978, № 153,с.75-80 /япон./.
- 192. Osende J., De Porccllinis P. Deux problemes dans le traitement de sols avec injections de gel de silice. 6th Eur. Conf. Soil Mech. and Found. Eng., Proc. v.11, Wien, 1976, p.257-260.
- 193. Poupelloz B., Toulemont M. Stabilisation des terrains karstiques par injections. Le cas du lutetien Gypseux de le region de Paris. Bull. Int. Assoc. Eng. Geol., 1981, n.24, p.111-123.
- 194. Ricketts B.D. Experimental inverstigation of carbonate precipitation in hydrated silica gel. J. Sidement. Petrol., 1980, v.50, n.3, p.963-970.
- 195. Rosmalen G.M. van, Harchee W.G.J., Bennema P.A. A comparison of gypsum crystals grown in silica gel agar in the presence of additives. J.Cryst. Growth, 1976, v.35, n.2, p.169-176.
- 196. Tornaghi R. Consolidamento di terreni e rosse in posto. Iniezioni : campi di applicabilita e indagini pre liminari sui mezzida tratare. Strade e Traffico, 1978, v.25, n.266, p.42-58.