

Н. Г. Максимович

## **РОСТ КРИСТАЛЛОВ И ДРУГИЕ ПРОЦЕССЫ В ГЕЛЕОБРАЗНЫХ СРЕДАХ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ЗАКРЕПЛЕНИИ ГРУНТОВ**

N. G. Maximovich

### **CRYSTAL GROWTH AND OTHER PROCESSES IN HELIUM MEDIUM AT CHEMICAL CONSOLIDATION**

Consolidation grouting can lead to forming specific formations and technogenic minerals. Crystal growth in helium medium was carefully studied during creating of grout curtain in the foundation of the Kama hydroelectric power station.

#### **Введение**

Закрепление грунтов путем инъекции химически активных вяжущих и гелеобразующих веществ в целях придания им свойств, необходимых для различных видов строительства, приводит к формированию специфических образований, которые характеризуются как техногенно-геохимические системы [3-5, 8]. Взаимодействие химически активных компонентов в таких системах обуславливает существенное изменение геохимических параметров природных сред, что, в свою очередь, видоизменяет физико-химические процессы и вызывает проявление новых. Все это определенным образом может повлиять на свойства пород в пределах обработанного массива после завершения инъекционных работ. Наибольшая контрастность техногенной среды с природой может, вероятно, возникнуть при инъекционном химическом уплотнении скальных массивов, содержащих минерализованные подземные воды. С физико-химической точки зрения один из элементов подобной техногенно-геохимической обстановки целесообразно рассматривать как систему геля – раствор электролита, где различие состава и концентрации компонентов в жидкой фазе геля и в подземных водах обуславливает их встречную диффузию. В условиях встречной диффузии в гелях создаются условия для роста кристаллов [9, 15]. Однако несмотря на широкое распространение методов закрепления грунтов это явление не изучалось, хотя рост кристаллов может существенно повлиять на свойства закрепляемого массива.

Исследование процессов, происходящих при взаимодействии геля с растворами электролитов, производилось на примере

щавелевоалюмосиликатного (ЩАС) геля, который использовался при создании противодиффузионной завесы в основании Камской ГЭС [4, 13, 25]. Основание этой ГЭС слагают карбонатные гипсоносные породы. Инъекционные работы производились в пределах двух водоносных горизонтов с минерализацией от 0.3 до 70 г/л. ЩАС-раствор готовится путем смешивания силиката натрия плотностью 1.19 г/см<sup>3</sup> и комплексного отвердителя. Отвердитель представляет собой водный раствор, содержащий 50 г/л сернокислого алюминия и 50 г/л щавелевой кислоты. Время гелеобразования регулируется соотношением отвердителя и силиката и при инъекционных работах составляет 1.5 ч. Скелет алюмосиликатного геля состоит из структурных элементов угловатой формы, образующих ажурную сетку с довольно значительным количеством контактов. Устойчивость геля в водной среде обусловлена высокой прочностью связей типа Si–O–Si и Si–O–Al, возникающих при гелеобразовании [4, 11]. Интермицеллярная жидкость ЩАС-геля содержит (г/л): SiO<sub>2</sub> – 43.11, NaOH – 27.98, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 6.07, Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – 13.67. Алюминий в интермицеллярной жидкости отсутствует, так как при данных соотношениях исходных компонентов он полностью входит в состав скелета геля.

### **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., играют существенную роль в преобразовании свойств как гелей, так и растворов. В технической мелиорации грунтов к гелю закрепленного массива сформировалось отношение как к источнику техногенных компонентов, выносящихся в подземные воды, а его скелет считался мало изменяющимся компонентом. В ряде работ [4, 17, 19] 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 [18]. В некоторых работах есть указания на положительную роль электролитов, контактирующих с закрепленными образцами.

В. П. Ананьев и др. [1] экспериментально установили, что с увеличением минерализации подземных вод уменьшается выщелачивание кремнезема из силикатизированных лессовых грунтов. С. Е. Чаликова и Е. В. Степанова [22] показали, что воздействие солей магния на силикатизированные песчаные образцы увеличивают их прочность. Однако в этих работах не рассматриваются процессы, происходящие при диффузии в гель компонентов контактирующего раствора, особенно диффузии компонентов жидкой фазы геля в минерализованные воды. При закреплении грунтов гелеобразующими растворами не учитывается тот факт, что гелеобразные среды являются благоприятными для роста кристаллов.

После окончания инъекции в теле и на периферии противодиффузионной завесы Камской ГЭС ЩАС-гель будет контактировать с минерализованными подземными водами (рис. 1). Для изучения процессов в возникающей при этом системе гель – подземные воды в лабораторных условиях производилось: исследование диффузии компонентов интермицеллярной жидкости ЩАС-геля в растворы солей и природные воды; исследование изменения состава и структуры гелей при диффузии в гель компонентов контактирующих растворов; 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 наблюдательных скважин 118, 2256, 248 в основании Камской ГЭС, состав которой отражает различные типы подземных вод; 2) растворы сернокислых солей магния и кальция с концентрацией, характерной для подземных вод основания Камской ГЭС; 3) концентрированные растворы хлоридов кальция и магния, сернокислого и хлористого натрия; 4) сернокислые соли двух- и трехвалентного железа; 5) дистиллированная вода. Концентрации растворов приведены в табл. 1.

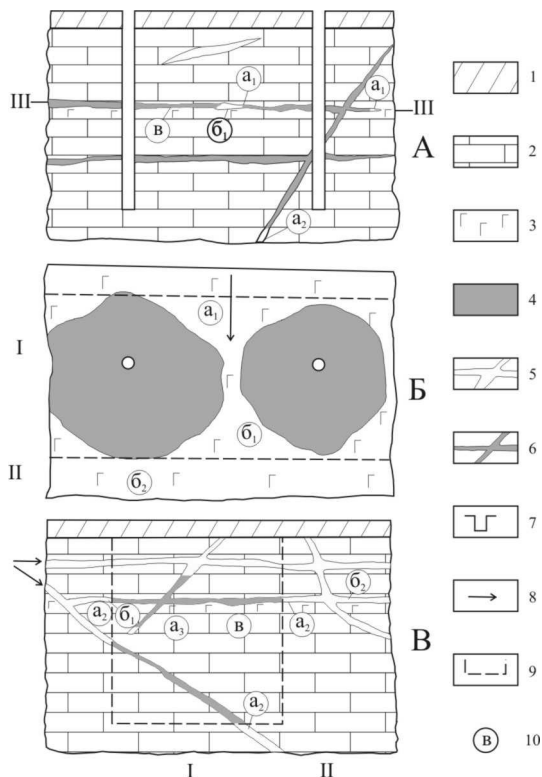


Рис. 1. Схематизация постинъекционных условий в районе завесы.

Разрезы: А – вдоль оси завесы, В – поперек оси завесы; Б – план (по линии Ш – Ш). 1 – бетон, 2 – карбонатные породы, 3 – гипс, 4 – гель; 5 – трещины незаполненные гелем, 6 – трещины 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

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

*Дистиллированная вода.* В растворе определены кремнезем, щелочь, оксалат-ион (табл. 1), диффундирующие из геля. Электронно-микроскопическое изучение геля показало, что он имеет довольно однородную ячеистую структуру (рис. 2б). По сравнению со

свежеприготовленным гелем (рис. 2а) в исследуемом геле произошло существенное укрупнение размеров структурных элементов скелета и пор. Оба геля рентгеноаморфны.

Таблица 1

**Изменение состава раствора, контактирующего с гелем**

Раствор или номер скважины	Сток, сутки	Минерализация, г/л	Концентрация, мг-экв/л						
			Ca <sup>2+</sup>		Mg <sup>2+</sup>		ОН <sup>-</sup>	SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
			исходная	конечная	исходная	конечная			
H <sub>2</sub> O	97	-	-	-	-	-	270	1710	80.0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	144	14.2	-	-	-	-	292	1558	84.4
NaCl	160	9.1	-	-	-	-	310	1820	81.5
MgSO <sub>4</sub>	144	1.53	-	-	25.4	нет	195	1460	74.3
MgCl <sub>2</sub>	144	25.0	-	-	525	125	нет	нет	20.3
CaSO <sub>4</sub>	97	1.21	17.8	нет	-	-	270	1460	33.4
CaCl <sub>2</sub>	144	18.5	333	93	-	-	нет	нет	следы
FeSO <sub>4</sub>	160	2.8	-	-	-	-	270	1650	81.5
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	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 NaSO<sub>4</sub> и NaCl.* Концентрации диффундировавших в раствор компонентов близки к их концентрациям в опыте с дистиллированной водой, содержание кремнезема несколько ниже (табл. 1). Гели рентгеноаморфны и обладают более плотным микростроением по сравнению со свежеприготовленным.

*Раствор MgSO<sub>4</sub>.* 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. Электронно-микроскопическое исследование нового геля показало, что он отличается как от исходного геля (рис. 2а), так и от свежеприготовленного геля (рис. 2в). Его структурные элементы имеют большие размеры, более уплощенные, иногда со сквозными отверстиями (рис. 2г). Гель менее плотный по сравнению с исходным, структура его более упорядоченная, на отдельных участках можно наблюдать полосчатость. Исходный гель имеет также более плотную структуру по сравнению со свежеприготовленными. Гели рентгеноаморфны.

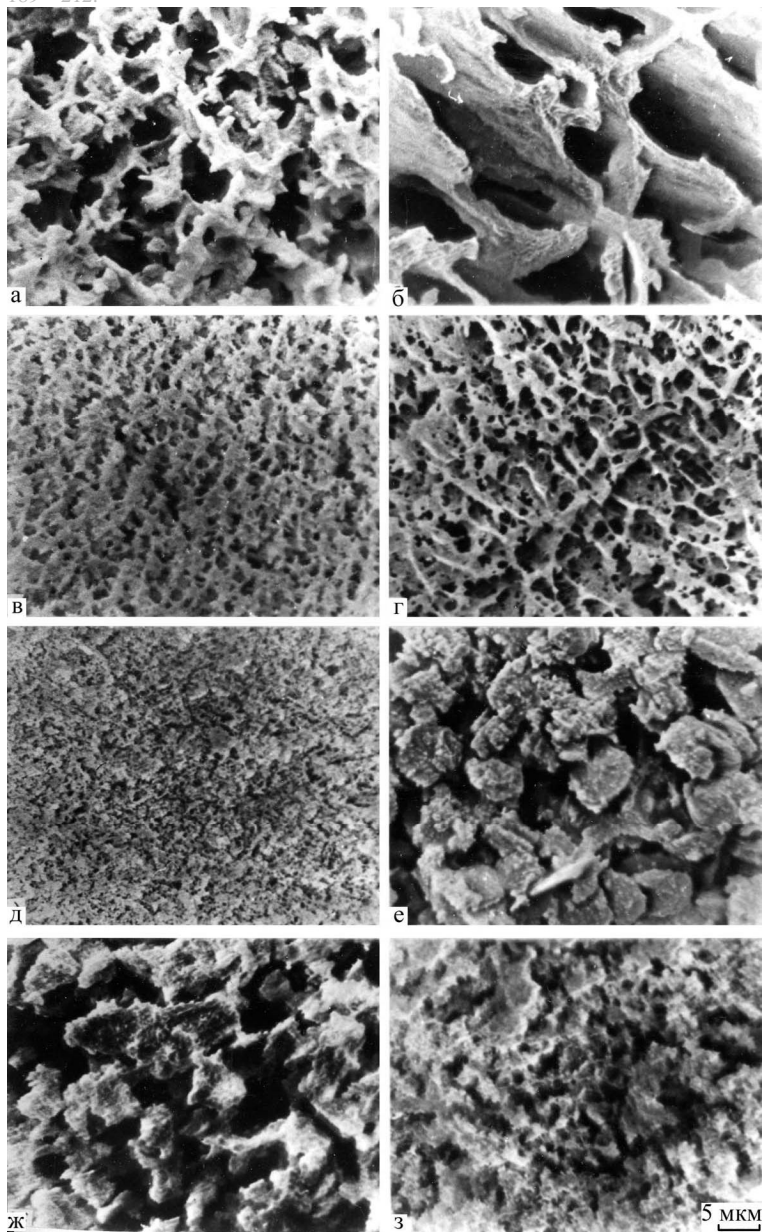


Рис. 2. Микростроение гелей - *а* – свежеприготовленный гель; гели после взаимодействия: *б* – с дистиллированной водой и с растворами *в* –  $MgSO_4$ , *д* –  $MgCl_2$ , *е* –  $CaSO_4$ , *ж* – с водой из скв. 248, *з* – с водой из скв. 118; *г* – гель, образовавшийся в растворе  $MgSO_4$ . Увеличение одинаковое на всех снимках.

*Раствор  $MgCl_2$ .* В растворе уменьшилась концентрация магния на 400 мг-экв/л, кремнезем и щелочь отсутствуют полностью (табл. 1). 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 тон. 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. 2д). В геле произошло образование кристаллов и оолитов дигидрата оксалата магния, определенных рентгенографически по линиям с  $d=(4.89, 3.17, 2.38, 2.04, 1.86) \cdot 10^{-10}$  м. Размер кристаллов и оолитов достигает 1 мм (рис. 3). 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.

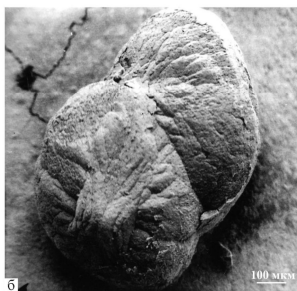
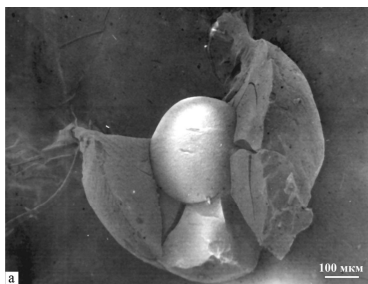


Рис. 3. Оолит (а) и кристаллы (б) дигидрата оксалата магния, образовавшиеся в геле при его взаимодействии с раствором хлористого магния. Увеличение: а – 120, б – 80.

*Раствор  $CaSO_4$ .* В растворе определены кремнезем, щелочь, оксалат-ион, отсутствует ион кальция. Изучение микростроения геля показало, что его структурные элементы укрупнились и приобрели округлую форму (рис. 2е). Их поверхность покрыта новообразованиями (рис. 4б), что делает ее более шероховатой по сравнению с гелем в опыте с дистиллированной водой (рис. 4а). Рентгенографически в верхнем 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  $CaCl_2$ .* 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  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2.25 \text{H}_2\text{O}$  размером до 0.2 мм (рис. 5а). Кристаллы представляют собой сростки в виде четырехугольных звезд (рис. 5б). Вокруг кристалла в геле образуется небольшая полость (рис. 5в). Кроме оксалата кальция в геле обнаружено небольшое количество кристаллов гипса (рис. 5г).

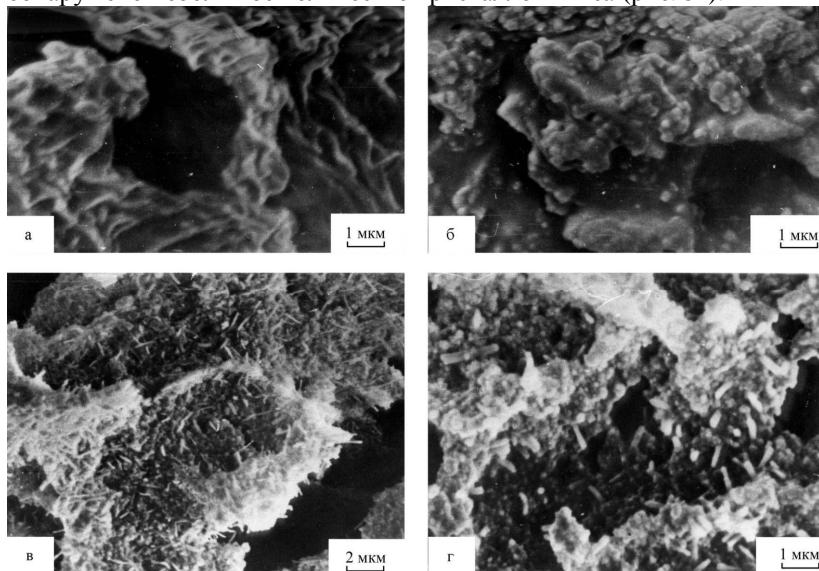


Рис. 4. Микростроение поверхности структурных элементов геля после взаимодействия: а – с дистиллированной водой, б – с раствором сернокислого кальция; с водой из скв. в – 225б, г – 248.

*Раствор  $\text{FeSO}_4$ .* 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. ба).

*Раствор  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .* 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. бб показана неоднородная структура нового геля.

*Вода из скважины 225б.* В этом растворе после взаимодействия с гелем отсутствуют ионы кальция и магния, обнаружены  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , причем концентрация последнего чрезвычайно мала (табл. 1). 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 образованиями (рис. 4в).

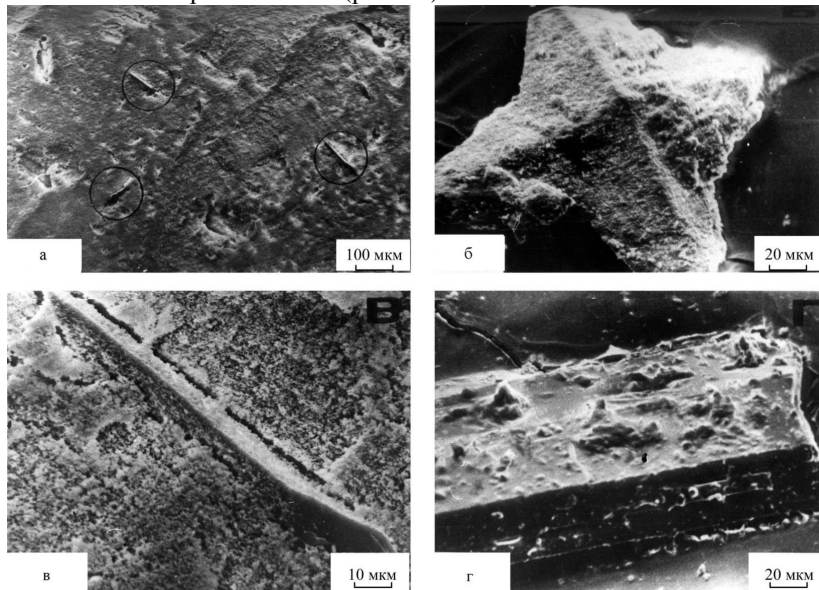


Рис. 5. Кристаллы оксалата кальция  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2.25 \text{H}_2\text{O}$  (а-б) и гипса (з), образовавшиеся в геле при его контакте с раствором хлористого кальция.

*Вода из скважины 248.* В целом картина в данном опыте аналогична описанной в предыдущем (рис. 4г). 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  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ . На поверхности геля образовалась прочная белая корка толщиной около 3 мм, электронно-микроскопическое изучение которой показало, что она состоит из плотного геля и большого количества кристаллов довольно правильной октаэдрической формы, а также разнообразных поликристаллических образований размером до 0.1 мм (рис. 7). Кристаллы представляют оксалат кальция  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$ , определенные по линиям 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. 2).

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 [6]. 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

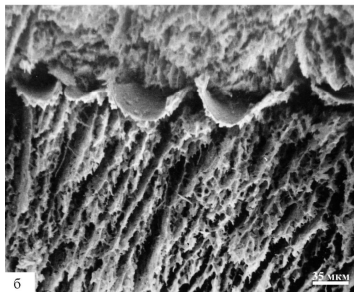
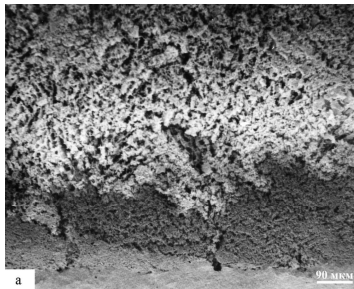


Рис. 6. Микростроение гелей, сформировавшихся в растворах солей железа: а –  $\text{FeSO}_4$ , б –  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Увеличение: а – 120, б – 300.

воды из района створа Рогунской ГЭС. В опыте, где разбавителем эпоксидной смолы служил сернокислый натрий, на второй день накачалось образование кристаллических агрегатов гипса размером до 3 мм. Подобные кристаллы, по данным Нобукази [26], образуются в тех случаях, когда сульфат-ион находится в жидкой фазе геля и возникают в результате наложения многочисленных пластинчатых кристаллов и иксообразных двойников. В опыте с гелем, насыщенным углекислым натрием, образовалось большое количество оолитов и кристаллов  $\text{CaCO}_3$  (рис. 8). 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 [26].

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

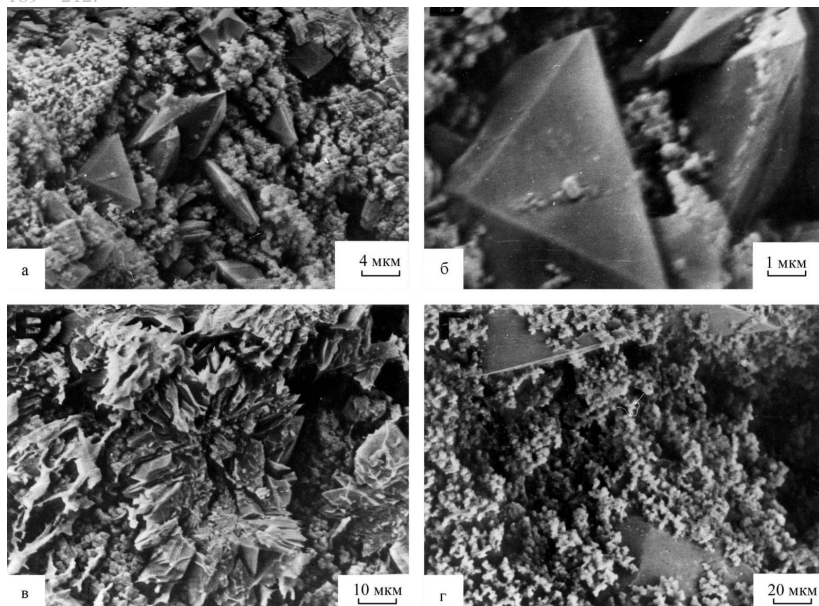


Рис. 7. Кристаллы оксалата кальция, образовавшиеся в геле при его контакте с водой из скв. 118

опытов, воды из скважин 2256, 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.

*Дистиллированная вода.* В растворе определены щелочь, кремнезем, оксалат-ион, содержание которых увеличивается во времени (рис. 9а). 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. 9б).

*Раствор CaSO<sub>4</sub>.* 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 нуля, после чего в растворе появляется оксалат-ион (рис. 10а). 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  $MgCl_2$ .* В этом опыте силикат и гидроксильная группа в растворе не обнаружены на всех сроках. Насыщение раствора оксалат-ионом происходит также, как в опыте с дистиллированной водой (рис. 10б). 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. 225б.* В растворе произошло выпадение хлопьевидного осадка также, как в опыте с раствором серноокислого 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. 11а). Выход в раствор кремнезема и щелочи в присутствии кальция и магния существенно замедлен. Верхний слой геля толщиной 1 мм более белый.

*Вода из скв. 248.* В целом картина аналогична опыту с водой из скв. 225б (рис. 11б). 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. 2).

Рентгенометрическое изучение гелей и хлопьев показало, что они рентгеноаморфны.

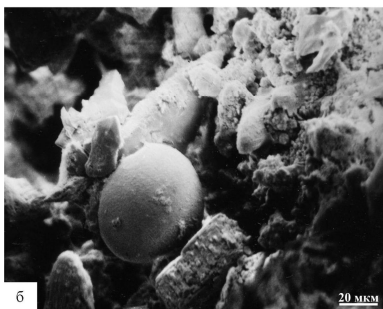
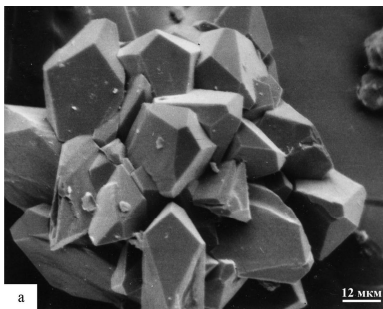


Рис. 8. Кристаллы (а) и оолит (б)  $CaCO_3$ , выращенные в геле эпоксидной смолы. Увеличение: а – 850, б – 500.

Таблица 2

**Химический состав твердой фазы гелей**

Контактирующий раствор	Минерализация раствора, г/л	Характеристика геля	Химический состав, %			
			Na <sub>2</sub> O	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>
-	-	исходный гель	7.3	0.4	0.2	64.0
NaCl	9.1	гель	7.5	0.4	0.2	70.0
CaSO <sub>4</sub>	1.2	хлопья в растворе	7.3	0.6	13.1	30.6
MgCl <sub>2</sub>	25.0	гель	4.0	7.1	0.1	71.0
Вода из скв. 225б	2.5	гель	7.6	0.5	0.5	71.5
		хлопья в растворе	5.7	2.3	7.8	50.0
Вода из скв. 248	5.5	гель	6.7	0.5	1.0	76.6
		хлопья в растворе	5.8	3.4	13.0	51.2

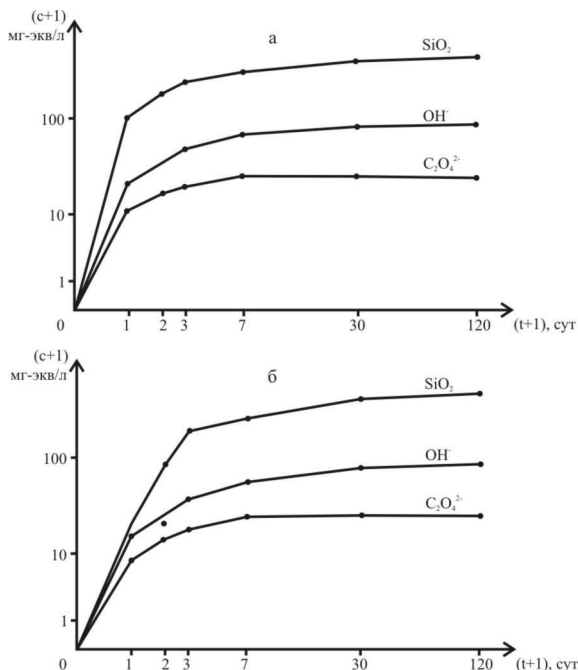


Рис. 9. Изменение при контакте с гелем концентрации компонентов: а – в дистиллированной воде, б – в растворе хлористого натрия.

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. 12). В лоток, разделенный на секции размером 2.3x0.5x3.2 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 (№ 1) и растворами сернокислого кальция с концентрацией 1.1 г/л (№ 2) и 1.4 г/л (№ 3). Суммарное количество компонентов интермицеллярной жидкости, перешедшее в растворы сернокислого кальция, в несколько раз ниже, чем в дистиллированную воду (табл. 3). Во время опыта в растворе отмечалось некоторое снижение концентрации кальция.

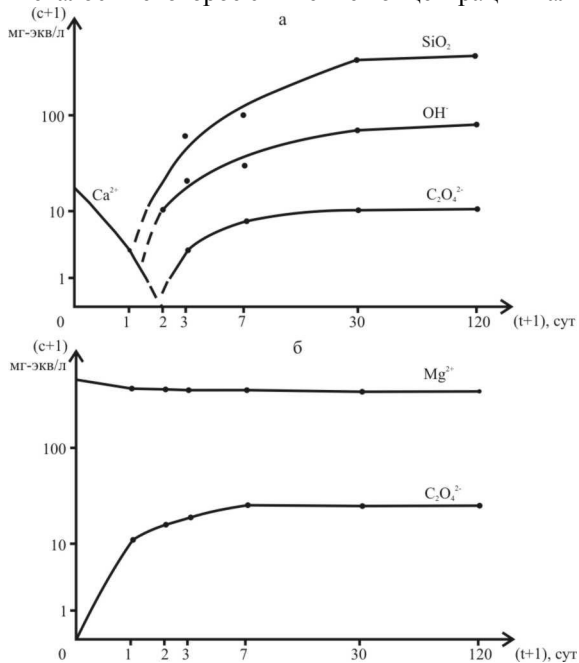


Рис. 10. Изменение при контакте с гелем концентрации компонентов: а – в растворе сернокислого кальция, б – в растворе хлористого магния.

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  $d = (6.18, 4.41, 2.77)10^{-10}$  м. В опыте 2 гелеобразование в растворе шло интенсивнее. Новый гель заполнил верхние части секций и образовал сплошной покров (рис. 12). Образующаяся новая твердая фаза не сносится потоком. Проведенные опыты дают представление о количестве диффундирующих компонентов в раствор сернистого кальция. Диффузионный вынос щелочи, кремнезема, оксалат-иона в такие растворы существенно ограничен.

Проведенные исследования показали, что при взаимодействии ЩАС-геля с растворами электролитов происходит существенное изменение состава и структуры гелей и контактирующих растворов. Эти изменения вызваны рядом химических и физико-химических процессов, которые можно свести к следующим: 1) диффузия компонентов жидкой фазы геля в раствор и их осаждение; 2) физико-химические процессы внутри геля; 3) рост кристаллов в геле.

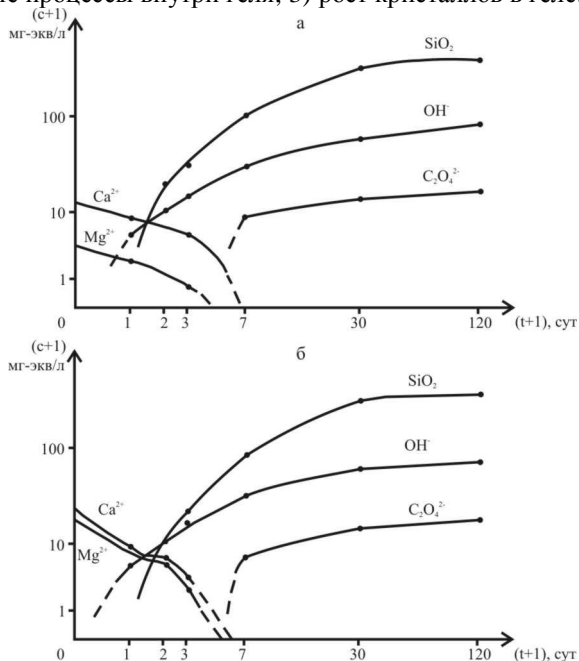


Рис. 11. Изменение при контакте с гелем концентрации компонентов: а – в воде из скв. 2256, б – в воде из скв. 248.

### 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 [5, 11]. 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.

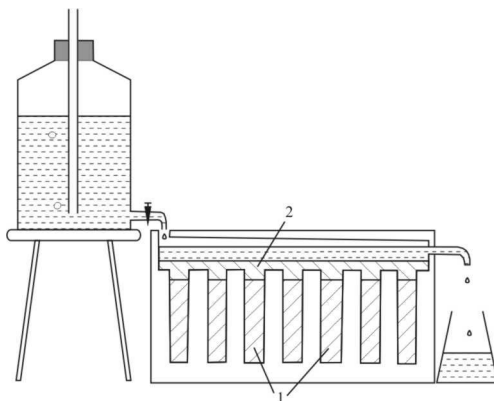


Рис. 12. Схема фильтрационной установки для изучения диффузионного выхода компонентов жидкой фазы геля в раствор. 1 – исходный гель, 2 – гель, образовавшийся в растворе.

Присутствие в растворе ионов железа также вызывает осаждение кремнезема. При этом гели гидроокиси железа и кремнезема могут выпадать раздельно или одновременно, образуя железистые силикаты в виде чередующихся слоев, что наблюдалось в опытах с растворами солей железа и водой из скважины 248. Таким образом, миграция компонентов жидкой фазы геля: кремнезема, щелочи, оксалат-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.

Таблица 3

**Суммарный выход в раствор компонентов ЩАС-геля**

№ опыта	Раствор	Концентрация, г/л	Время опыта, сут.	Перешло в раствор, % к общему количеству в геле		
				SiO <sub>2</sub>	ОН	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
1	Дистиллированная вода	0	74	70.9	88.0	99.8
2	CaSO <sub>4</sub>	1.1	43	27.0	16.6	3.0
3	CaSO <sub>4</sub>	1.4	37	13.6	6.9	2.5

**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. 2а, 2б). 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 225б показан на рис. 4б, 4в, 4г. На рис. 4а 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. Слияковой и И. Е. Неймарком [20] при промывании геля кислотой. Состав формирующегося геля зависит от состава коагулянта. В опытах с растворами, содержащими ионы кальция и магния, по-видимому, будет происходить образование кальций-магниевых силикатных гелей. Вторичное гелеобразование может быть также связано с тем, что скорость диффузии ионов ОН больше,

чем у более крупных частиц кремнезема [23]. 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.

### Рост кристаллов в гелях

Проведенные опыты подтвердили предположение о том, что в ЩАС-геле при контакте его с растворами, содержащими катионы кальция и магния, образуются кристаллы. Принципиально методика проведения опытов соответствует условиям, существующим в системе геле – 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 табл. 4.

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 [24].

Таблица 4

#### Растворимость в нормальных условиях соединений в г/л, которые могут образоваться в ЩАС-геле при контакте с подземными водами, по [10]

Катионы	Анионы		
	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Na	359	192	37
Mg	-	351	0.5
Ca	-	2.0	0.006

Кристаллы оксалата кальция относятся к группе патогенных биоминералов, представляющих опасность для живых организмов. В биогенных конкрементах оксалаты кальция встречаются главным образом в виде тетрагонального дигидрата (уэделлита) и

моноклинного моногидрата (уэвеллита). Их массовое содержание в камне может быть различно. Иногда в уролитах наблюдаются взаимные псевдоморфозы дигидрата и моногидрата оксалата кальция. Известно существование двух разновидностей моногидрата оксалата кальция и еще четырех фаз оксалата кальция: тригидрата и трех безводных кристаллов оксалата кальция –  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . Формирование той или иной разновидности гидрата оксалата кальция обусловлено не только скоростью поступления вещества, но и наличием примесей, в том числе и органических [16].

Оксалаты кальция и магния известны в природных условиях. Глушинскит ( $\beta$ - $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ) обнаружен в меловых углях некоторых арктических месторождений России [2, 12]. Жемчужниквит ( $NaMg(Fe,Al)(C_2O_4)_3 \cdot 8-9H_2O$ ) установлен в составе углей мелового возраста арктических районов России [2, 12]. Уэвеллит ( $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ ) встречается в угольных пластах, редко в жилах, а также как песок в мочеточниках человека [14]. Уэдделлит ( $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ) попадает в пещерах в ассоциации с фосфатами образованными из гуано летучих мышей [14].

В отличие от кристаллов образование в гелях оолитов, которое наблюдалось в наших опытах, отмечается редко. Риккетсом [27] получены оолиты арагонита в опытах с силикатными гелями, проведенные по схожей схеме, однако причины этого явления он не указывает. По мнению У. Х. Твенхофела [21], 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 нарушается.

## Заключение

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 инъецируемых трещин, позволяет говорить об 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 растворе, что можно рассматривать как расширение зоны, где происходит тампонирующее порода.
  3. При разработке рецептур для тампонирующего тонкотрещиноватых пород следует учитывать возможность подбора такого отвердителя, у которого компоненты, формирующие интермицеллярную жидкость геля, вступали бы в реакцию с основаниями составляющими подземных вод и образовывали бы кристаллы в гелях.

## Литература

1. *Ананьев В. П., Коробкян В. И., Петренко Л. К.* О влиянии грунтовых вод на силикатизированные лессовые грунты // Закрепление грунтов в строительстве. Киев, 1974. С. 117-119.

2. *Бонштедт-Куплетская Э. М.* Новые минералы. XII - Сульфиды, селениды, теллуриды // Записки Всесоюзного минералогического общества. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1962. Ч. ХСII. Вып. 2, С. 187-206.

3. *Воронкевич С. Д.* О техногенно-геохимических системах в инженерной геологии // – Инженерная геология. 1980. № 5. С. 3–13.

4. *Воронкевич С. Д., Евдокимова Л. А., Сергеев В. И.* Теоретические основы и результаты внедрения способа химического тампонирования полускальных и скальных пород // Вопр. инж. геол. и грунтоведения, Вып. 4, М.: Изд-во МГУ, 1976. С. 199-209.

5. *Воронкевич С. Д., Евдокимова Л. А., Злочевская Р. И., Гончарова Д. В., Огородникова Е. Н., Сергеев В. И.* Техническая мелиорация пород. М.: Изд-во МГУ, 1981. 342 с.

6. *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 // Гидротехническое строительство. 1981. № 10. С. 11-15.

7. *Воронкевич С. Д., Максимович Н. Г., Емельянов С. Н.* Основы методики изучения постинъекционных процессов при химическом тампонировании скальных пород оснований плотин // Инженерная геология. 1987. № 1. С. 37-49.

8. *Воронкевич С. Д.* Основы технической мелиорации грунтов. М.: Научный мир, 2005. 504 с.

9. *Гениш Г.* Выращивание кристаллов в гелях. М.: Мир, 1973. 113 с.

10. *Ефимов А. И., Белорукова И. В. и др.* Свойства неорганических соединений. Л.: Химия, 1983. 392 с.

11. *Жданов С. П., Хвоцев С.С., Самулевич Н. Н.* Синтетические цеолиты. М.: Химия, 1981. 264 с.

12. *Жемчужников Ю. А., Гинзбург А. И.* Основы петрологии углей. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 93.

13. *Максимович Н. Г., Воронкевич С. Д.* Взаимодействие алюмосиликатных гелей с минерализованными водами и его инженерно-геологическое значение // Вестн. Моск. ун-та. 1983. Сер. Геология. № 4. С. 78-87.

14. Минералогическая энциклопедия / Под ред. К. Фрея: Пер. с англ. Л.: Недра, 1985. 512 с.

Максимович Н. Г. Рост кристаллов и другие процессы в гелеобразных средах при химическом загрязнении грунтов // Минералогия техногенеза – 2007. – Миасс, 2007. – С. 189 – 212.

15. *Ракин В. И.* Процессы кристаллообразования в гелях. Сыктывкар, Изд-во Геопринт. 1997. 109 с.

16. *Ракин В. И., Каткова В. И., Макеев Б. А.* Неравновесная кристаллизация оксалата кальция в водных растворах // Вестн. Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2005. № 11. С. 5-9.

17. *Ржаницин Б. А., Сергеев В. И., Степанова Е. В.* Физико-химическая устойчивость алюмосиликата в теле противодиффузионной завесы высотной Асуанской плотины // Матер. 7 Всес. совещ. по закреплению и уплотнению грунтов. Л., Энергия, 1971. С. 167-171.

18. *Сергеев В. И., Евдокимова Д. А., Воронкевич С. Д.* К вопросу о контроле интенсивности растворения гипса в основании Камской ГЭС // Карст Нечерноземья. Тез. докл. Всес. научн.-техн. совещ. Пермь, 1980. С. 87-88.

19. *Сергеев В. И., Тейшова И. П.* Исследования диффузии компонентов геля щавелевоалюмосиликатного раствора при инъекционном уплотнении грунтов // Инж. геол. Зап. Урала. Тез. докл. научн. техн. совещ. Пермь, 1982. С. 91-92.

20. *Слиякова И. Б., Неймарк И. Е.* Структура и адсорбционные свойства силикагелей, полученных из щелочных сред // Коллоид, журн. 1958. Т. 20. № 1. С. 84-91.

21. *Твехофел У. Х.* Учение об образовании осадков. М.-Л.: ОНТИ НКТП, 1936. 916 с.

22. *Чаликова Е. С., Степанова Е. В.* Долговечность силикатных тампонажных растворов. // Закрепление грунтов в строительстве. Киев: Будивельник, 1974. С. 163-165.

23. *Эйтель В.* Физическая химия силикатов. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 1056 с.

24. *Gardner G. L., Nancollas G. H.* Kinetics of dissolution of calcium oxalate monohydrate // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. № 24, P. 2597-2600.

25. *Maximovich N. G.* Dams on gypsiferous – a possible source of disaster // International Symposium on Latest Natural Disasters – New Challenges for Engineering Geology, Geotechnics and Civil Protection: Abstract Book. September 5-8, 2005. Sofia, Bulgaria. 2005. P. 65.

26. *Nobukazu I.* Выращивание кристаллов гипса из гелей. Сэкко то сэккай. 1978. № 153. С. 75-80 /япон./.

27. *Ricketts B. D.* Experimental investigation of carbonate precipitation in hydrated silica gel // J. Sediment. Petrol. 1980. V. 50. № 3. P. 963-970.