

## **ФОРМИРОВАНИЕ АГРЕССИВНОСТИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПОРОД ОТВАЛОВ УГОЛЬНЫХ ШАХТ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ**

**Н. Г. Максимович, К. А. Горбунова**

Рассмотрены геохимические особенности техногенных грунтов, включающих высокосернистые породы отвалов угольных шахт Кизеловского каменноугольного бассейна, наличие в них химически активных компонентов, которые воздействуют на другие элементы геологической среды. С помощью рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии, микрозондового анализа изучены состав, формы нахождения компонентов и морфологические особенности грунтов. Выявлены условия формирования агрессивных к строительным конструкциям сульфатных вод с минерализацией до 7 г/л в насыпных грунтах на территории одного из химических предприятий. Делается вывод о том, что использование грунтов, включающих породы отвалов угольных шахт, предполагает предварительное исследование их физико-химической активности.

В результате инженерно-строительной, горнотехнической и промышленной деятельности человека в верхней части литосферы и на земной поверхности формируются искусственные тела, которые С. Д. Воронкевич [2, 3] характеризует как техногенно-геохимические системы. Контрастность искусственных систем по отношению к природным обуславливает интенсивную миграцию вещества, течение химических и физико-химических процессов, изменяющих свойства пород, состав, температуру, динамику подземных вод, приводящих к возникновению неблагоприятных инженерно-геологических обстановок, формированию сред, агрессивных к строительным конструкциям.

К техногенно-геохимическим системам относятся искусственные грунты — такие, как отвалы горнорудных предприятий, твердые отходы различных производств [15]. Практическое использование этих грунтов возможно только на основе тщательного изучения их свойств и прогноза техногенно-геохимических процессов на период функционирования инженерных сооружений. Свойства искусственных грунтов отражают генезис и происходящие в них постгенетические изменения.

Разновидностью техногенных грунтов являются породы отвалов угольных шахт. Угленосные формации занимают 15% территории континентов. Отработка угольных месторождений связана с извлечением на поверхность земли больших масс пустых пород. При добыче каждой 1000-й тонны угля шахтным способом на поверхность в среднем доставляется 100—115 м<sup>3</sup> породы [16]. В 1986 г. общая площадь, занимаемая отвалами на территории СССР, составляла 10 тыс. га. Породные отвалы помимо отчуждения земель загрязняют геологическую среду. Один из путей сокращения количества твердых отходов угледобывающей промышленности — использование их при различных видах строительства, во многих случаях с предварительным техническим мелиорированием для снижения химической активности компонентов, негативно воздействующих на сооружения.

Породные отвалы состоят из обломков аргиллита, песчаника, известняка с включениями угля. Они складываются в виде терриконов высотой до 80 м, хребтовидных и плоских отвалов. Интенсивное окисление и другие экзотермические реакции могут привести к самовозгоранию отвалов. Горелые породы имеют следующие характеристики: плотность частиц 2,50—2,65 г/см<sup>3</sup>, объемная масса 1,45—1,50 г/см<sup>3</sup>, угол внутреннего трения 21—30°, удельное сцепление 0,02—0,025 МПа, модуль деформации 15—20 МПа. Замачивание перегоревших пород приводит к снижению сжимаемости и уменьшению модуля деформации в 1,5—2 раза [9].

Максимович Н.Г., Горбунова К.А. Формирование агрессивности подземных вод при использовании пород отвалов угольных шахт в строительстве. Инженерная геология.-1990.-№6.-С.90-99. /0,6/

Существенная геохимическая неоднородность пород отвалов обусловлена литологическими различиями разрабатываемой толщи, технологией добычи и особенностями процессов преобразования углеотходов наземной поверхности: горением, выветриванием и др. В состав угленосных толщ входят главные и малые элементы. Главные представлены элементами органической части каустобиолитов (С, Н, О, N), золообразующими элементами углей и породообразующими — вмещающих их пород (Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na), токсичными и технологически вредными компонентами топлива (S, P) [12].

Сера является одним из геохимически активных элементов угленосных отложений [6, 20]. Ее содержание в углях по отдельным месторождениям достигает 12%, а на некоторых локальных участках — 20%. Наиболее высокосернисты угли Подмосковского, Донецкого, Кизеловского, Днепропетровского и некоторых других месторождений. Твердые каустобиолиты содержат серу в сульфидах (пирит, реже — марказит), органических соединениях, сульфатах (гипс) и элементном виде. В инженерной геологии сера рассматривается как компонент, вызывающий появление агрессивных сред. В окислительной обстановке земной поверхности такие элементы, как сера, кальций, магний, натрий, входящие в состав углей и породообразующих минералов, обладают высокой интенсивностью миграции [14, 18].

Породные отвалы, складированные на поверхности земли, подвергаются техногенной минерализации в результате процессов переплавления и обжига, перегонки углистых включений, фумарольных явлений, выветривания. Например, в горелых отвалах угольных предприятий Челябинского угольного бассейна описано 43 вида техногенных минералов [19]. Совместно с природными они образуют единый минерально-сырьевой комплекс. При использовании в строительстве породные отвалы попадают в зону аэрации, где в окислительной обстановке активизируются процессы химического и биохимического окисления сульфидных минералов, растворения сульфатов, приводящие к формированию сульфатных кальциевых и сульфатных натриевых вод, агрессивных к строительным конструкциям.

Формирование агрессивных сред в насыпных грунтах, включающих породы шахтных отвалов Кизеловского каменноугольного бассейна рассмотрено на примере одной из площадок Губахинского химзавода (Пермская обл.).

**Геолого-гидрогеологические условия формирования агрессивных сред.** Исследуемый участок расположен на левом склоне долины р. Косая, правого притока р. Косьва, в западной складчатой зоне Урала. Он представляет собой восточное крыло Главной Кизеловско-Губахинской антиклинали. При подготовке строительной площадки предприятия, представляющей пять террас, полувыемок-полунасыпей (0 — IV), были использованы местные перемещенные делювиальные отложения и породы шахтных отвалов. Насыпной грунт возрастом 5—6 лет залегает под бетонным покрытием или на земной поверхности. Он состоит из смеси щебня, дресвы, песка, глины, суглинка, пород шахтных отвалов, местами включает глыбы песчаника, известняковую щебенку и имеет мощность до 9,5 м (рис. 1).

Насыпной грунт подстилают делювиальные глины со щебнем и дресвой (до 25%), включением глыб кварцевого песчаника и алевролита поперечником до 3 м. Среди глин встречаются линзы щебнистого и дресвяного грунта с глинистым и суглинистым заполнителем, глыбами коренных пород. Минеральный состав глинистой фракции, по данным рентгеноструктурного анализа, следующий, %: монтмориллонит 14—68, гидрослюда 6—33, каолинит 5—56, кварц 14—38.

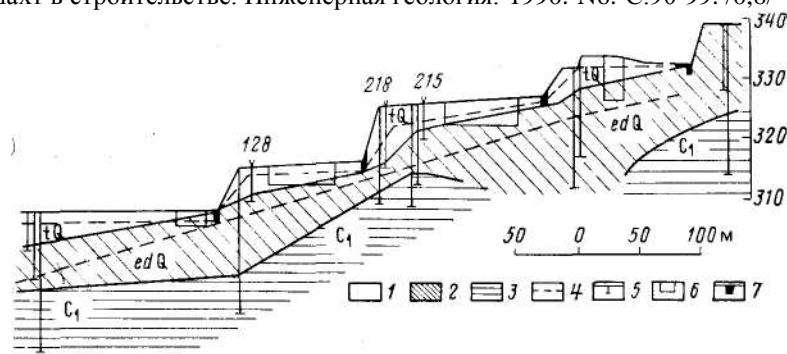


Рис. 1. Схематический геологический разрез площадки, по данным ВерхнеКамГИСИЗа: 1 — насыпные грунты; 2 — элювиально-делювиальные отложения; 3 — породы нижнего карбона; 4 — уровень подземных вод; 5 — скважины; 6 — контур фундамента; 7 — дренаж

Под делювиальными отложениями на неровной поверхности коренных пород залегают элювиальные глины, содержащие от 10 до 25% щебня и дресвы сильновыветрелых коренных пород. Местами содержание глины снижается до 10—50%. Минеральный состав глин в значительной степени зависит от состава коренных пород и характеризуется, по данным рентгеноструктурного анализа, содержанием монтмориллонита 18—64%, гидрослюда 9—14, каолинита 3—39, кварца 9—30%. На глубине 5—20 м скважинами вскрыты трещиноватые глинистые алевролиты и углисто-глинистые сланцы с прослоями известняка и песчаника нижнего карбона, погружающиеся на восток под углом от 20 до 50°.

В состав насыпных грунтов вошли как горелые, так и негорелые породы шахтных отвалов с включениями угля. Они встречаются на поверхности всех террас, а также выше по склону от площадки, на дорожных покрытиях. Общий объем завезенных на площадку отвалов не учитывался. Как показало обследование, в ряде пунктов их содержание достигает 40—90% от объема насыпных грунтов. Насыпной грунт неоднороден по составу и свойствам.

По данным химического анализа техногенного грунта, отобранного в различных частях площадки, среднее содержание компонентов на высушенное при 100° С вещество составляет, %: SiO<sub>2</sub> 61,89; TiO<sub>2</sub> 0,84; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 11,13; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,66; FeO 2,17; MnO 0,03; MgO 0,42; CaO 2,19; Na<sub>2</sub>O 0,12; K<sub>2</sub>O 1,10; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,04; SO<sub>3</sub> 2,29.

Рентгенометрическое исследование грунта, выполненное на ДРОН-УМ-1, показало, что в нем присутствуют пирит (главные линии 3,13; 2,72; 2,43; 2,22), ярозит (5,10; 3,10; 3,08; 2,53), гипс (7,61; 4,26; 3,05; 2,69), алунит (5,74; 4,98; 2,99; 2,28), гематит (3,68; 2,70; 2,52; 1,69); муллит (5,42; 3,43; 3,39; 2,42), гетит (4,98; 4,16; 2,71), каолинит (7,22; 4,48; 4,36; 3,58), кварц (4,25; 3,34; 2,46; 2,28). На площадке были отобраны также образцы пород отвалов размером 5—10 см, полированные поверхности которых изучались с помощью электронного сканирующего микроскопа «Самскап» с микрозондом. Результаты анализа приведены в таблице. Следует отметить, что в горелых породах, подвергшихся воздействию высоких температур (о чем мы судим по присутствию в них определенных рентгенометрически муллита и гематита), содержится довольно много серы в форме ярозита. Исследование сколов образцов; на сканирующем электронном микроскопе «Хитачи S-800» показало, что пирит и продукты сернокислотного выветривания: ярозит, алунит, гипс — имеют правильные кристаллические формы (рис. 2). При разнородности вещественного состава во всех изученных пробах отмечено присутствие серо- и железосодержащих минералов. Сера входит в состав также и углистого вещества.

**Химический (%) и минералогический состав пород отвалов по данным микронного и рентгеноструктурного анализа**

Порода	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> O	BaO	SO <sub>3</sub>	Установленные минералы
Алеврит	76,03	1,29	18,32	0,52	0,00	1,58	0,21	0,16	1,36	—	—	0,56	Кварц, муллит, тридимит, кристобалит
То же	76,99	1,28	16,16	0,06	0,33	2,11	0,21	0,37	1,19	0,05	0,03	1,24	Кварц, гегит, иллит, хлорит, серицит
Углистый сланец	52,24	2,93	36,28	—	1,75	3,21	0,29	0,0	2,35	—	—	0,96	Каолинит, пирит
Песчаник	46,15	1,51	33,13	0,84	1,87	2,69	0,39	0,11	9,68	0,12	0,00	3,51	Муллит, гематит, ярозит

До начала строительства в естественных условиях на рассматриваемой территории скважинами были вскрыты грунтовые воды элювиально-делювиальных отложений и воды трещиноватых кварцевых песчаников нижнего карбона. В делювии в виде линз встречена верховодка. Водоносные горизонты питались в основном инфильтрацией атмосферных осадков. В период строительства и эксплуатации сооружения гидрогеологические условия площадки существенно изменились вследствие перемещения значительных объемов грунта и использования химически активных пород шахтных отвалов при создании террас, изменения условий поверхностного стока и инфильтрации, создания и работы дренажной сети, утечек из водонесущих коммуникаций.

В техногенных грунтах сформировался водоносный горизонт на глубине 0,5—7,7 м. Разнородный по составу насыпной грунт различается по фильтрационным свойствам. Коэффициент фильтрации в глинистых разностях  $10^{-1}$ — $10^{-2}$ , в глинистых со значительной примесью щебня и гравия — 0,1 — 1, щебнистых—10 м/сут. и более. Питаются воды насыпных грунтов инфильтрующимися в грунт холодными и теплыми технологическими водами и в меньшей степени атмосферными осадками. Разгрузка происходит в дренажную сеть, местами в виде родников высачивания в основании террас. Возможен незначительный локальный переток воды в нижележащий водоносный горизонт.

Неустойчивый уровенный и температурный режим вод насыпных грунтов с эпизодическими резкими колебаниями формируется под влиянием техногенных факторов (постоянных и аварийных утечек из подземных и наземных водонесущих коммуникаций, работы дренажей, инфильтрации дождевых вод через нарушенное покрытие нагорных канав и др.). Наибольшие амплитуды колебаний уровня воды зафиксированы на I террасе, где они составляют 3,20 м в скв. 218. За период наблюдений с мая по октябрь 1988 г. температура воды в скважинах изменялась от 1 до 33° С. В скв. 128 утечки технологических вод вызвали резкое повышение температуры и уровня воды (рис. 3). Уровень воды находился выше отметки заложения фундаментов сооружений. В насыпных грунтах на отдельных участках сформировались сульфатно-кальциевые и сульфатно-натриевые воды с минерализацией до 6,9 г/л и содержанием сульфатного иона до 4,5 г/л.

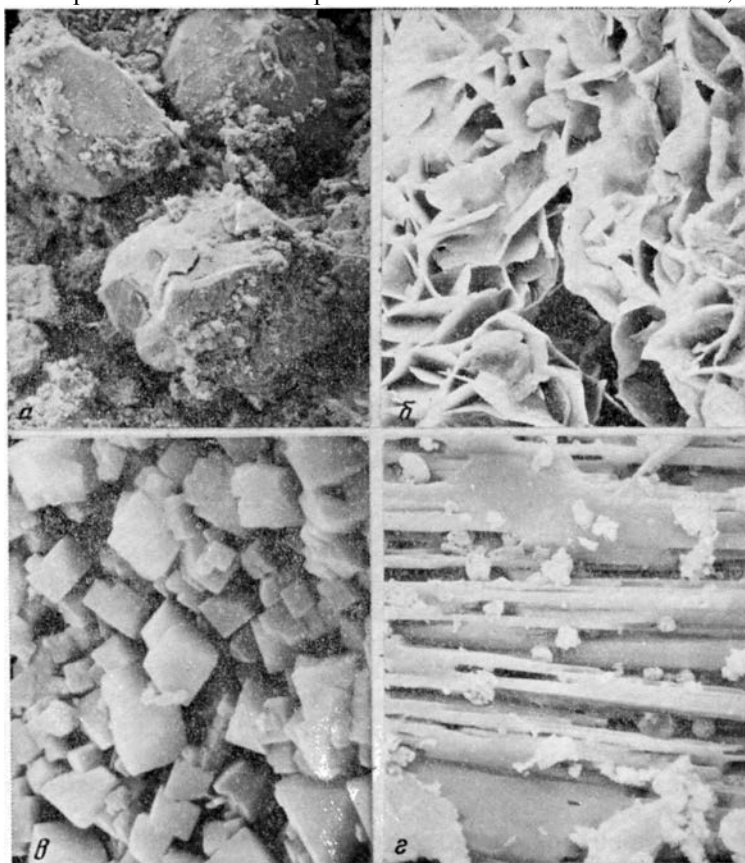


Рис. 2. Типоморфные минералы отвалов угольных шахт Кизеловского каменноугольного бассейна: *а* — пирит  $\text{FeS}_2$ , *б* — ярозит  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ; *в* — алунит  $\text{KA1}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ ; *г* — гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на поверхности кристаллов гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

**Формирование химического состава вод насыпных грунтов.** Основным источником сульфатов в водах насыпных грунтов являются входящие в их состав серосодержащие отвалы угольных шахт. В условиях земной поверхности и зоны аэрации породы отвалов выветриваются, что сопровождается снижением pH, увеличением содержания сульфатов, железа, общей минерализации воды. Сера сульфидов в грунтосмесьях отвалов 5—50-летнего возраста Кизеловского каменноугольного бассейна содержится в количестве 3,5—8, составляя в среднем 5,5% [13]. Породы имеют сильнокислотную реакцию (pH водной суспензии 1,9—2,6), тип засоления сульфатный или хлоридный. Дождевые и талые воды, фильтруясь через отвалы, обогащаются сульфатами. Содержание сульфатного иона в фильтрационных водах отвалов 5-летнего возраста составляет 26,8—46,7 г/л, а сухой остаток 32,1—65,7 г/л (pH 1,8—2). Насыпной грунт, представляющий смесь естественного грунта и пород отвалов, отличается от последних меньшим содержанием серы и ее соединений. Анализ водной вытяжки проб насыпного грунта, отобранных в июле 1987 г. со стенок шурфа с интервалом 0,5 м, показал, что на глубине 0,2—2,2 м минерализация составляет 1,3—2,0, содержание сульфатного иона 0,6—1,1 г/кг; на глубине 2,7—3,2 м (ниже уровня подземных вод) эти показатели возрастают соответственно до 3,9—5,6 и 2,4—3,6 г/кг. Преобладающие ионы сульфатный, кальциевый и натриевый. Анализ водной вытяжки проб грунта из другого шурфа показал максимальные величины минерализации—11,6, сульфатного иона — до 7,6, натрия — до 2,5, кальция — до 1,2 г/кг; pH — от 6,5 до 7,7.

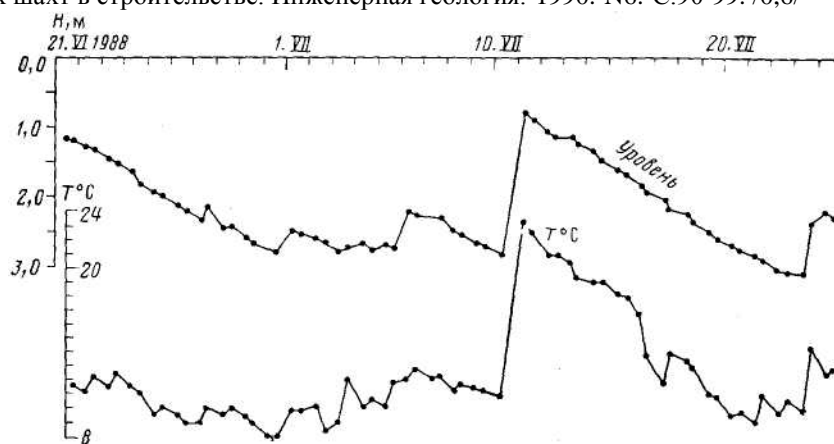


Рис. 3. Хронологический график уровня и температуры воды в скв. 128 за период 21.VI—25.VII. 1988 г.

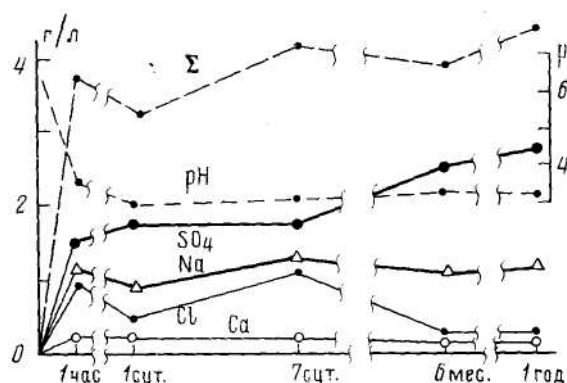


Рис. 4. Изменение химического состава раствора при контакте с породами шахтных отвалов

Формирование кислотных вод в отвалах сопровождается сернокислотным выветриванием алюмосиликатов (каолинита, монтмориллонита, полевых шпатов), продуктами которого являются ионы и комплексы натрия, алюминия, кремнекислоты. При наличии в отвалах карбонатов взаимодействующие с ними кислые воды нейтрализуются, рН повышается до 5—6 [16] и выше.

Процессы взаимодействия пород шахтных отвалов, взятых с площадки, с водой изучались в лабораторных условиях. Пробы измельченного грунта весом 100 г помещались в колбы и заливались 500 мл дистиллированной воды. Через определенные промежутки времени раствор анализировался. Значительная часть компонентов перешла в раствор в течение 1-го часа от начала опыта, затем их содержание медленно нарастало на протяжении года (рис. 4). Процесс сопровождался выделением газа. В лабораторных условиях при взаимодействии воды с грунтом сформировались кислые сульфатные натриевые растворы с повышенным содержанием железа и концентрацией солей до 5 г/л. Процессы окисления пород угольных отвалов и формирования кислых сульфатных вод протекают при участии микроорганизмов. Основная роль в окислении соединений серы до сульфатов принадлежит тионовым бактериям. Обладая мощным ферментативным аппаратом, они по своей окислительной активности могут превалировать над процессами химического окисления сульфидов металлов, элементарной серы, сульфата закиси железа [4, 5, 7, 21].

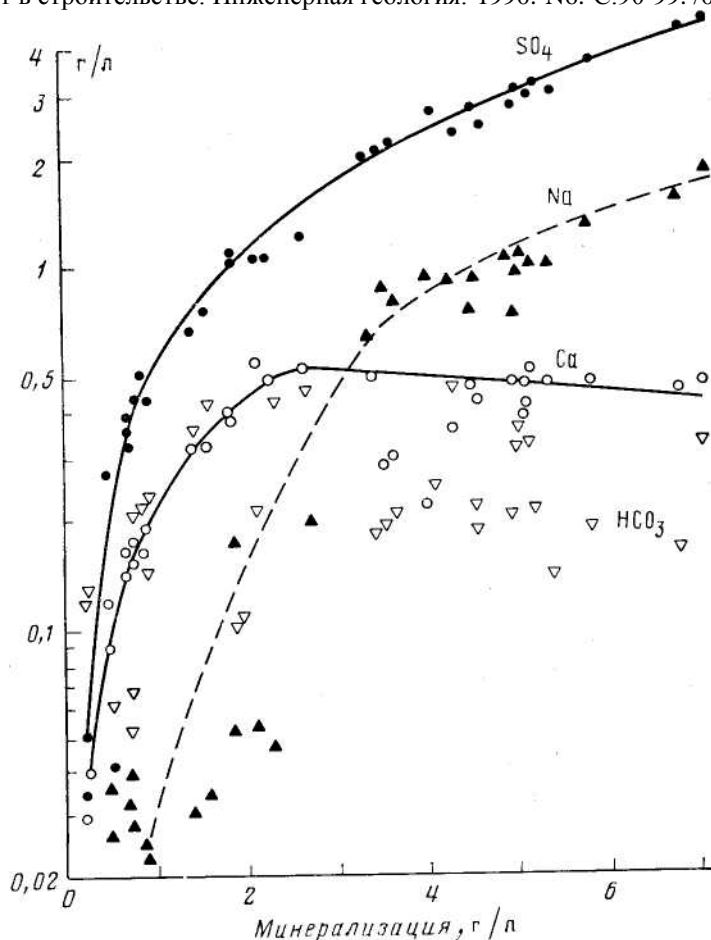


Рис. 5. Макрокомпонентный состав вод насыпных грунтов на разных стадиях минерализации

С целью выяснения роли микроорганизмов в формировании агрессивных сульфатных вод были исследованы пробы воды из скважин 188 и 215 в насыпных грунтах и родников. Минерализация воды из скважин составляла 2,0—2,9, содержание сульфатного иона 1,0—1,7 г/л, железа 27—50 мг/л, рН 6,6—7,3. В ходе опытного микробиологического изучения Т. И. Карпуниной определены в пробах воды разнообразные микроорганизмы, среди которых чаще всего встречаются одиночные или попарно расположенные тиобациллы. Эти бактерии повышают интенсивность окисления соединений серы пород шахтных отвалов, что сопровождается формированием агрессивных сред.

Данные режимных гидрохимических наблюдений позволили выявить некоторые закономерности в изменении химического состава вод насыпных грунтов. Результаты более чем 250 химических анализов проб воды, отобранных из скважин, родников и других водопроявлений, показывают, что за период с 1984 по 1989 г. в некоторых пунктах минерализация превысила фоновые значения более чем в 40 раз, а сульфатный ион — в 70 раз. За фоновые приняты среднестатистические величины, вычисленные по данным химических анализов грунтовых вод за период изыскания (1974 и 1977 гг.), которые составляют для ионов гидрокарбонатного 47, сульфатного 60, кальция 16, натрия и калия 17, магния 5 мг/л, минерализация 156 мг/л; рН 6,8. Минерализация и состав грунтовых вод формировались под воздействием преимущественно природных физико-географических факторов.

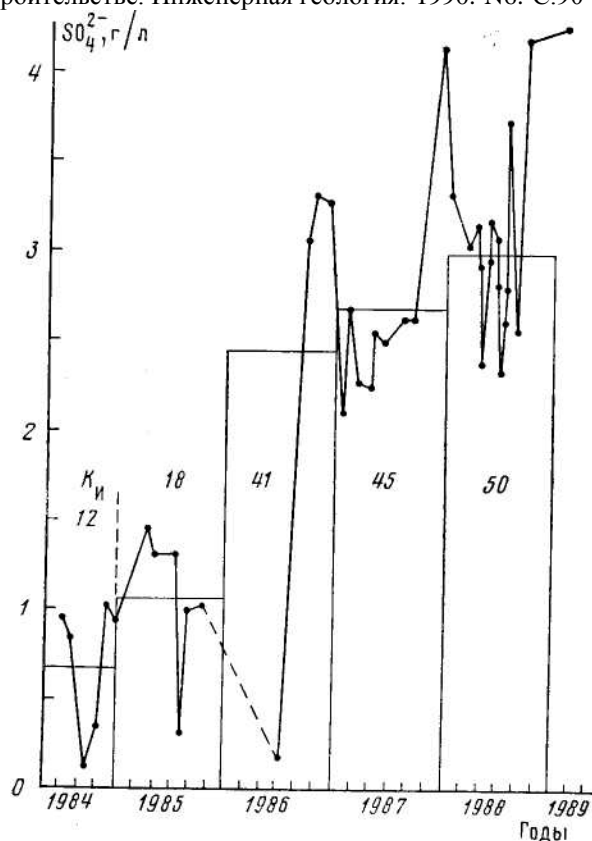


Рис. 6. Содержание сульфатного иона, его среднегодовые величины и коэффициенты изменчивости вод насыпных грунтов (скв. 215) за период 1984—1988 г.;  $K_n = C_{\text{ср.год}}/C_{\text{фон}}$

За период с 1984 по 1989 г. наблюдается возрастание минерализации в результате поступления сульфатов из насыпного грунта. Идет процесс формирования техногенных гидрогеохимических аномалий [17]. На начальных стадиях минерализации вод насыпных грунтов преобладают ионы сульфатный и кальциевый, на последующих, при минерализации  $>3$  г/л, преобладание переходит к более растворимым сульфатам натрия (рис. 5).

Наиболее активно процессы формирования сульфатных вод протекают на участках с нарушенным уровнем и температурным режимом вод насыпных грунтов. Например, в скв. 215, уровень воды в которой колеблется в зависимости от утечек технологических вод с температурой свыше  $30^\circ$ , за период наблюдения минерализация возросла до 6,9 при содержании сульфатного иона до 4,5 г/л (рис. 6). Динамика сульфатов на последующий период будет определяться запасами серосодержащих минералов в насыпном грунте и его мощностью. На некоторых участках процесс стабилизировался, хотя в отдельные периоды отмечается скачкообразное возрастание сульфатов до 1,5 г/л.

Проведенные исследования показывают, что в насыпных грунтах на ряде участков сформировались сульфатные кальциевые и сульфатные натриевые воды с минерализацией 6,9 и содержанием сульфатного иона до 4,5 г/л. Увеличение содержания сульфатного иона сопровождается возрастанием агрессивности воды (СНиП 2.03.11.85). Например, в скв. 215 за период 1984—1985 гг. воды по сульфатам с учетом содержания гидрокарбонатов были неагрессивны или слабо- и среднеагрессивны, в 1986—1989 гг. они становятся сильноагрессивными к бетону на портландцементе ГОСТ 10178—76, слабо- и среднеагрессивными к бетону с повышенной сульфатостойкостью (рис. 7).



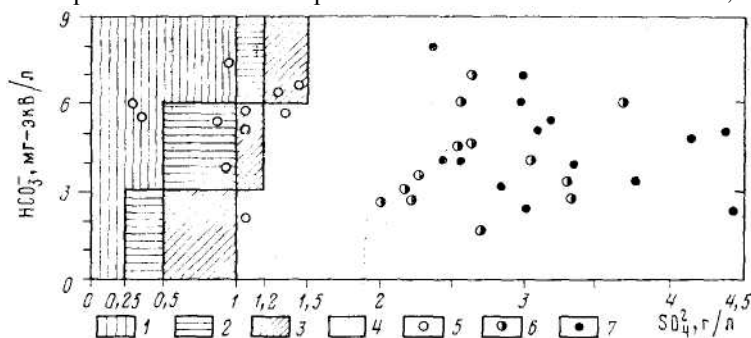


Рис. 7. Агрессивность воды в скв. 215 в зависимости от содержания сульфатов с учетом гидрокарбонатного иона (СНиП 2.03. 11.85): 1 — неагрессивная; 2 — слабоагрессивная; 3 — среднеагрессивная; 4 — сильноагрессивная; 5— 1984—1985 гг.; 6—1986—1987 гг.; 7— 1988—1989 гг.

Таким образом, взаимодействие пород отвалов высокосернистых угольных месторождений с природной средой сопровождается развитием сернокислотного процесса и формированием агрессивных к бетону сульфатных вод. При использовании подобных техногенных грунтов в строительстве необходимо учитывать их физико-химическую активность и неустойчивость в зоне гипергенеза.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баньковская В. М., Максимович Н. Г. Геохимические изменения природной среды в районах размещения отвалов угледобывающей промышленности//География и природ. ресурсы. 1989. № 2. С. 42—45.
2. Воронкевич С. Д. О техногенно-геохимических системах в инженерной геологии// Инж. геология. 1980. № 5. С. 3—13.
3. Воронкевич С. Д. Инженерно-геохимические аспекты техногенеза//Инж. геология. 1984. № 3. С. 67—78.
4. Головачева Р. С. Аэробные термофильные хемолитотрофные бактерии, участвующие в круговороте серы//Успехи микробиологии. 1984. Т. 19. С. 166—202.
5. Заварзин Г. А. Литотрофные микроорганизмы. М.: Наука, 1972. 323 с.
6. Кизельштейн Л. Я. Генезис серы в углях. Ростовн/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1975. 198 с.
7. Крамаренко Л. Е. Геохимическое и поисковое значение микроорганизмов подземных вод. М.: Недра, 1983. 181 с.
8. Кропачев А. М., Максимович Н. Г. Комплексный подход к изучению техногенных грунтов//Новые прогрессивные способы комплексного изучения недр Урала — путь ускоренного развития народного хозяйства региона. Пермь, 1989. С. 88.
9. Лычко Ю. М. Особенности отходов промышленных производств при использовании их в качестве оснований зданий и сооружений//Др. НИИ оснований и подземных сооружений. М., 1984. № 74. С. 43—52.
10. Максимович Н. Г. Проблемы управления геологической средой промышленных зон городов//Современные проблемы инженерной геологии и гидрогеологии территории городов и городских агломераций. М.: Наука, 1987. С. 268—270.
11. Максимович Н. Г., Абросимов Э. И. Формирование техногенно-геохимической обстановки при использовании пород отвалов угольных месторождений в строительных целях//Охрана и рациональное использование геохимической среды. Пермь: Изд-во Перм. политехн. ин-та, 1987. С. 76—81.
12. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. Геохимия элементов/Клер В. Р., Волкова Г. А., Гурвич Е. М. и др. М.: Наука, 1987. 239 с.
13. Никифорова Е. М., Солнцева Н. П. Техногенные потоки серы в гумидных ландшафтах районов угледобычи//Вестн. МГУ. Сер. 5, География. 1986. № 3. С. 52—59.

- Максимович Н.Г., Горбунова К.А. Формирование агрессивности подземных вод при использовании пород отвалов угольных шахт в строительстве. Инженерная геология.-1990.-№6.-С.90-99. /0,6/
14. *Перельман А. И.* Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). М.: Недра, 1968. 331 с.
  15. *Сергеев Е. М.* Проблемы инженерной геологии в связи с задачами рационального использования и охраны геологической среды//Проблемы рационального использования геологической среды. М.: Наука, 1988. С. 5—21.
  16. *Тютюнова Ф. И.* Гидрогеохимия техногенеза. М.: Наука, 1987. 335 с.
  17. *Тютюнова Ф. И., Сафохина И. А., Швецов П. Ф.* Техногенный регрессивный литогенез. М.: Наука, 1988. 239 с.
  18. *Фортескью Дж.* Геохимия окружающей среды. М.: Прогресс, 1985. 360 с.
  19. *Чесноков Б. В., Баженова Л. Ф., Щербакова Е. П. и др.* Новые минералы из горных отвалов Челябинского угольного бассейна//Минералогия техногенеза и минерально-сырьевые комплексы Урала. Свердловск: УрО АН СССР, 1988. С. 5—31.
  20. *Юровский А. З.* Сера каменных углей. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 295 с.