

## **НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ СРЕД, АГРЕССИВНЫХ К ПОДЗЕМНЫМ КОНСТРУКЦИЯМ**

Н.Г.Максимович, С.М.Блинов

Подземные конструкции инженерных сооружений в той или иной степени подвержены химическому и физико-химическому воздействию среды. Агрессивные подземные воды или грунты могут привести к снижению прочностных характеристик или даже к их разрушению [1]. В практике строительства чаще всего приходится сталкиваться с воздействием сульфатных и кислотных агрессивных сред на бетонные сооружения [2].

Агрессивные среды могут иметь наряду с естественным техногенное происхождение, связанное с попаданием в область контакта с сооружением различных инградентов в ходе производственной деятельности (проливы, утечки, искусственные грунты) [3,4]. Техногенные агрессивные среды формируются при изменении гидродинамических [5] и геохимических параметров природных сред [6], например, при подтоплении засоленных грунтов [7], окислении пирита и т.д. [8]. Определенную роль могут играть микробиологические процессы [9]. Защита подземных конструкций сводится к повышению их химической устойчивости с использованием технологических приемов - специальных добавок в бетоны, повышения их плотности, нанесения гидроизоляции на их поверхность. Эти способы нашли отражение в нормативных документах [10]. Известны также случаи, когда производилась замена агрессивного грунта, снижался уровень подземных вод. Указанные способы существенно удорожат строительство и эксплуатацию сооружений. Большая часть из них неприменима в условиях действующих производств.

Практика борьбы с агрессивными средами указывает на необходимость разработки новых подходов к этой проблеме с учетом экономической и технологической целесообразности. Одним из методов является геохимическое воздействие на агрессивные среды.

Такой подход был применен авторами на одном из объектов Губахинского ПО Метанол (Пермская область). Площадка расположена на склоне долины р. Косой (бассейн Камы) в западной складчатой зоне Урала. Здесь на алевролитах и углисто-глинистых сланцах карбона залегают элювиальные глины с дресвой и щебнем кварцевого алевролита, мощностью 0,5 - 17,0 м. Выше залегают делювиальные глины с включениями щебня и дресвы кварцевого песчаника и алевролита, мощностью 2,0 - 16,0 м.

При планировочных работах и формировании насыпей наряду с грунтом, перемещенным в пределах площадки, использовались породы отвалов угольных шахт Кизеловского бассейна. Грунты отвалов характеризуются высоким содержанием различных форм серы, достигающим 8,7 вес.%, при чем значительное ее количество входит в водорастворимые соединения. Содержание сульфатов по данным анализа водной вытяжки может достигать сотен г/кг. В условиях земной поверхности породы выветриваются, что сопровождается снижением водородного показателя контактирующих с ними вод до 1 - 3.

В результате подтопления в насыпных грунтах, на отметках выше заложения фундаментов, сформировались агрессивные к бетону подземные воды. Режимные наблюдения, проводимые с 1984 г., показали тенденцию к увеличению сульфатной

агрессивности вод. На ряде участков содержание сульфатов достигло 4,08 г/л, что превысило допустимые СНиП 2.03.П-85 значения. Для подземных вод характерен следующий состав (г/л):  $\text{HCO}_3$  - 0,22;  $\text{SO}_4$  - 2,57;  $\text{Cl}$  - 0,115;  $\text{Ca}$  - 0,414;  $\text{Mg}$  - 0,04;  $\text{Na}+\text{K}$  - 0,80; при значениях рН - от 6,6 до 7,9. Более подробно инженерно-геологические условия охарактеризованы ранее [3].

Состав вод формируется в результате взаимодействия их с породами шахтных отвалов, что подтверждено лабораторными экспериментами [3]. Относительно высокие значения водородного показателя обусловлены нейтрализацией кислотности при взаимодействии с глинистыми грунтами и карбонатными щелнистыми включениями.

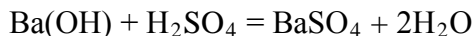
Вскрытие фундаментов и проведение работ по антикоррозийной защите в условиях действующего комплекса с непрерывным циклом практически невозможны. Водопонижение, замена грунтов, в существующих условиях неприемлемы или имеют высокую стоимость.

Практика снижения сульфатной и кислотной агрессивности среды, сравнительно невелика. Изучалась возможность использования золы, получаемой при сжигании угля, в качестве добавок к грунтам для нейтрализации кислотности и осаждения вредных компонентов. Положительные результаты получены при внесении щелочных добавок - извести, известняка, троны [11]. Известен способ снижения агрессивности грунтов к бетонным конструкциям путем насыщения среды карбонатными или бикарбонатными ионами с использованием углекислого газа и солей натрия [12]. Однако, в случае высокого содержания сульфатов среда остается агрессивной по сульфат-иону. При наличии в грунтах сульфидов некоторые исследователи предлагают различные добавки для подавления их микробиологического окисления в тех случаях, когда оно является причиной появления сульфатной агрессивности [13,14]. Однако, эти процессы трудноуправляемы.

Для осаждения сульфатов авторы предложили использовать растворимые соединения бария.



Указанная реакция происходит практически мгновенно и не зависит от рН среды. В качестве реагента целесообразно применять гидроокись и хлорид бария. Хлорид бария имеет высокую растворимость в воде, что позволяет использовать концентрированные растворы. Растворимость гидроокиси бария на порядок ниже, однако при ее использовании нейтрализуется кислая реакция среды и в подземные воды не вносятся дополнительные компоненты.



Образующийся барит довольно устойчив в экзогенных условиях и практически не разрушается при выветривания. Он не токсичен, используется в буровых растворах, может применяться как наполнитель бетона, а также в медицине при рентгеновском просвечивании пищевого тракта [15,16].

В природных условиях процессы образования барита достаточно широко распространены. Понимание этих процессов важно при разработке методов борьбы с агрессивными сульфатными водами [17]. Исследователями выделено несколько принципиальных схем формирования баритовых месторождений: смешение вод, несущих раздельно ион  $\text{Ba}$  и  $\text{SO}_4$ ; воздействие растворов, содержащих ион бария, на сульфатные породы; воздействие растворов, содержащих сульфат-ион, на барийсодержащие породы; окисление растворов, содержащих ионы  $\text{Ba}$  и  $\text{S}$  [18].

В подземных водах, залегающих на небольших глубинах, ионы бария встречаются редко ввиду присутствия в них того или иного количества сульфатов. Известны случаи, когда незначительное количество бария (6-8 мг/л) отмечалось в хлоридных водах. В больших количествах (до 1–5 г/л) барий содержится в глубинных минерализованных водах хлоридно-кальциевого состава. В водах одного минерального источника концентрация  $BaCl$  достигала 0,31 г/л [18].

Основные залежи барита сформировались в гидротермальных условиях [19,20]. В зоне гипергенеза барит встречается в виде конкреций в глинистых и песчаных отложениях прибрежных зон морей. Желваки барита образуются и среди илов в современных осадках [21].

Барит образуется при химическом выветривании пород. Возникающая при окислении сульфидов серная кислота, взаимодействуя с ионами бария, связывается в барит. На месте рудного тела при выносе других минералов образуются так называемые баритовые «сыпучки» [15,22].

Барит образуется также в нефтяных скважинах при окислении поверхностными водами растворенного сульфида бария [21]. Формирование барита может происходить на месторождениях серы [23]. В условиях низких температур воздействие серной кислоты на ранее образовавшийся витерит  $BaCO_3$  приводит к его замещению баритом [15]. Процесс образования вторичного барита протекает также при воздействии барийсодержащих растворов на ангидрит  $CaSO_4$  [19].

С целью определения возможности использования соединений бария для нейтрализации агрессивных сред и выявления оптимальных концентраций в лабораторных условиях, при участии В. Е. Журавлева, Т. П. Симоновой, Е. П. Жулановой, исследовались отобранные на площадке три вида грунта с различным содержанием серы. Через грунт, помещенный в специальную установку, фильтровались растворы хлорида и гидроокиси бария различной концентрации, а также дистиллированная вода. Профильтровавшийся раствор анализировался на содержание сульфат-иона и pH. Всего было проведено 29 серий опытов. Установлено, что при фильтрации через грунт дистиллированной воды в раствор переходит от 19 до 62 % от общего количества серы. На основании исследований рассчитано количество солей бария, необходимое для осаждения сульфат-иона (табл. 1). Установлено, что при обработке грунта можно осадить до 97 % подвижных форм серы.

Таблица 1

Количество реагентов, необходимое для нейтрализации агрессивных свойств грунтов							
Номер грунта	Общее содержание серы, %	Количество серы в формах, %		Расчетное количество соединений бария грунта, необходимое для осаждения, кг/т			
		подвижные	неподвижные	подвижных форм		всей серы	
				$BaCl_2$	$Ba(OH)_2$	$BaCl_2$	$Ba(OH)_2$
1	2,17	0,42	1,75	27,2	22,5	140,4	116,2
2	1,56	0,97	0,59	62,7	51,8	100,8	83,3
3	1,68	0,33	1,35	21,3	17,6	108,7	89,8
Сред.	1,8	0,57	1,23	37,1	30,6	116,6	89,4

Опытные работы проводились на двух участках. На первом, где подземные воды обладали средней сульфатной агрессивностью (табл. 2), пробурены 2 скважины диаметром 60 мм (рис. 1), в которые засыпано по 30 кг хлорида бария ( $BaCl \times 8H_2O$ ) и

произведен налив деминерализованной воды (10 л). В скважине, расположенной ниже по потоку грунтовых вод, велось наблюдение за составом воды. Через сутки после начала опытных работ содержание сульфатов в наблюдательной скважине снижается до нуля. Отмечается кратковременное увеличение содержания ионов хлора, появляются ионы бария. Через 14 суток гидрохимические условия нормализуются: в водах не обнаружено ионов Ва, сульфаты составляют 0,55 г/л, содержание иона хлора и минерализация принимают значения, близкие к исходным. В дальнейшем отмечалось закономерное понижение содержания сульфатов и минерализации (рис. 1). К концу четвертого месяца наблюдений концентрация сульфат-иона составляла 0,18 г/л, т.е. вода становится неагрессивной по отношению к бетону, состав ее сменился с сульфатно-кальциевого на хлоридно-кальциевый. Содержание хлоридов за весь период наблюдений было намного ниже значений, обуславливающих солевую агрессивность.

Таблица 2

Химический состав вод опытного участка 1, мг/л

Скв.	Время от начала опыта, сут.	HCO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Cl	Ca	Mg	Na + K	Ва	pH	Минерализация
16 1н	0	61	1967,8	163,8	310,6	85	306,7	нет	5,2	3177,2
	0	219,7	1030,7	130,5	240,5	72,9	133,1	"-	5,9	1933,9
	1	48,8	нет	1559,9	190,3	190,3	309,9	1510,7	5,8	3627,4
	14	805,4	552,8	212,7	220,4	42,5	126,4	нет	6,3	2210,9
	22	537	443,3	261,6	173,3	33,4	146	"-	6,3	1792,9
	38	158,6	325,1	347,4	140,3	6,1	268,4	"-	7,1	1245,9
	54	109,8	183,5	396,4	166,3	38,9	98,7	"-	6,3	1019,5

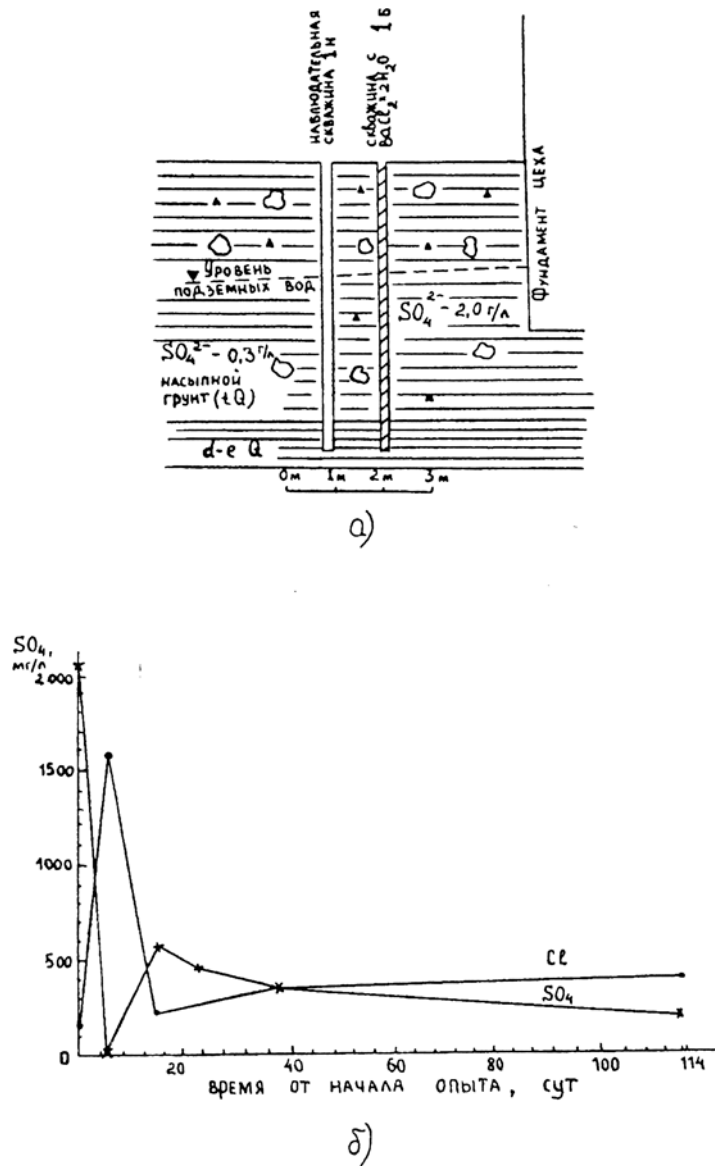


Рис. 1 Схематический разрез опытного участка 1(а) и состав воды в наблюдательной скважине (б)

Второй опытный участок включал две канавы для засыпки реагента и четыре наблюдательные скважины, расположенные ниже по потоку подземных вод (рис. 2). Данные анализов водных вытяжек показывают, что содержание сульфатов в грунтах изменяется в пределах 1,05-7,43 г/кг (табл. 3). Грунты классифицируются как агрессивные [10]. Содержание сульфат-иона в подземных водах участка до проведения опытных работ составляло 1,09-1,52 г/л, минерализация - 2,81-3,42 г/л (табл. 4).

Таблица 3  
Химический состав водной вытяжки грунтов участка 2 до проведения опытных работ, мг/кг

Место отбора	Глубина, м	$HCO_3$	$SO_4$	Cl	Co	Mg	Na + K	Сумма водорастворимых солей
Кан.1	0,5	503	1081	37	154	25	152	2261

Скв.1	1	534	1052	21	763	44	145	3504
Скв.3	1,5	519	6480	78	2355	91	472	10004
Скв.4	1	503	7428	62	2945	94	221	11260
Среднее по участку		515	4010	50	1554	64	248	6757

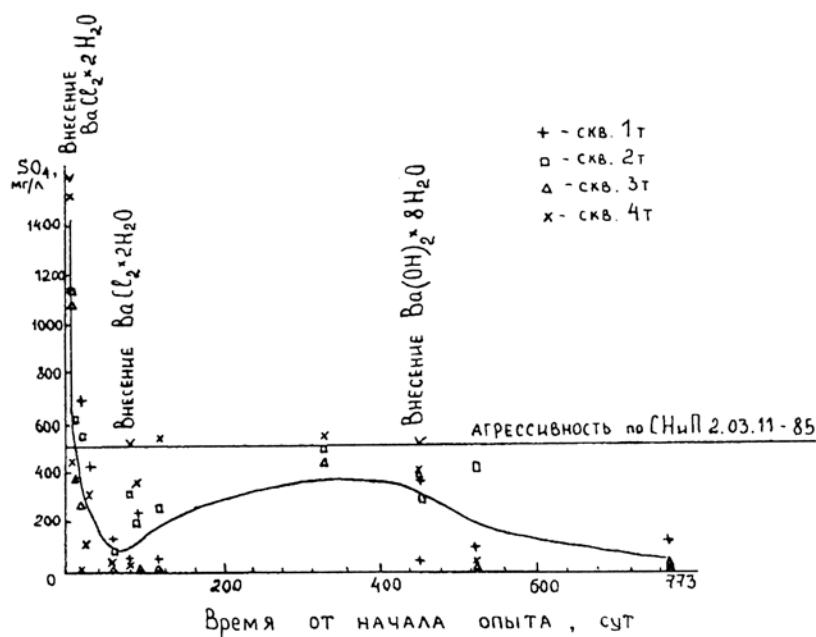
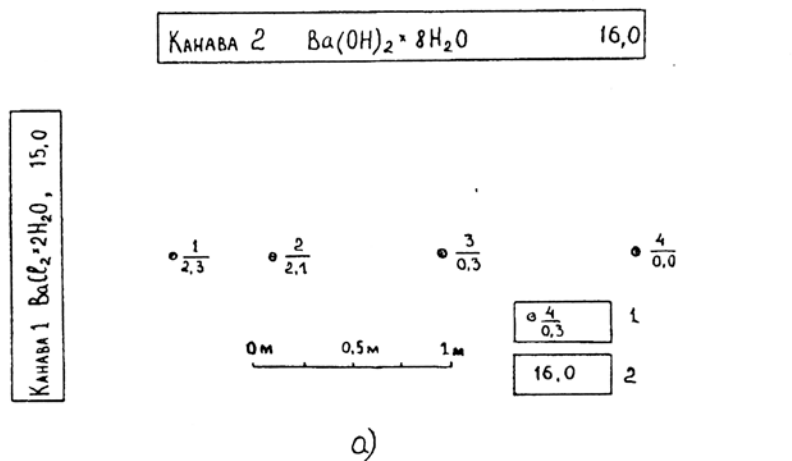


Рис. 2. Схема опытного участка 2 (а) и содержание сульфат-иона в наблюдательных скважинах (б): 1 — в числителе номер скважины, в знаменателе — относительная отметка уровня подземных вод, см; 2 — относительная отметка уровня воды в канавах, см

Работы по снижению сульфатной агрессивности подземных вод проводились в два этапа. На первом этапе в канаву 1 было внесено 45 кг хлорида бария ( $BaCl \times 8H_2O$ ) По данным химического анализа во всех наблюдательных скважинах прослеживается тенденция к уменьшению содержания сульфат-иона, и к концу четвертого месяца

наблюдений его концентрация не превышала 0,36 г/л. Содержание хлоридов изменяется от 0,01 до 1,08 г/л. Минерализация уменьшилась до 1,50-2,49 г/л (табл. 4).

Таблица 4 Химический состав вод опытного участка 2, мг/л

Скв.	Время от начала опыта, сут	HCO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Cl	Ca	Mg	Na + K	Ва	pH	Минерализация
1	0*	829,8	1152,7	102,8	531,1	66,8	136,8	нет	7,1	2872,6
	1	842,0	609,0	432,5	501,0	66,8	170,6	"-	6,8	2636,0
	7	829,8	609,0	276,5	420,8	66,8	157,7	"-	6,8	2376,0
	14	744,4	693,6	272,9	430,9	60,8	179,3	"-	6,8	2382,8
	22	457,4	424,0	187,4	256,5	63,2	108,0	"-	7,0	1482,1
	54	658,8	128,0	191,0	212,4	53,5	107,5	"-	7,0	1353,9
	76**	744,4	нет	651,6	340,7	36,4	54,5	274,7	7,3	2180,6
	86	451,4	233,7	746,8	340,71	93,8	117,2	нет	7,1	2088,0
	114	329,4	12,0	852,8	517,0	7,3	101,2	"-	7,1	1823,2
	327	207,5	230,6	9,9	115,2	12,8	37,9	"-	7,5	614,5
	451***	1195,9	38,4	99,3	270,5	60,8	83,2	"-	7,0	1778,0
	523	280,7	96,1	29,8	112,2	3,7	33,6	"-	7,5	558,6
	773	781,0	115,3	72,3	205,4	33,4	76,3	"-	7,1	1307,3
2	0*	805,4	1124,4	105,4	571,1	63,8	88,7	"-	6,9	2806,0
	7	927,5	618,6	215,6	420,8	66,8	163,2	"-	6,8	2423,8
	14	932,0	613,8	248,1	420,8	54,7	184,3	"	6,8	1915,1
	22	731,4	550,0	158,6	300,6	121,6	107,0	"-	6,9	1973,9
	37	793,2	308,6	297,8	334,7	63,8	133,4	"-	7,2	1952,3
	54	683,2	78,0	219,8	240,5	17,0	107,0	"-	7,0	1348,8
	76**	720,0	320,9	1020,7	631,2	79,0	130,4	"-	7,0	2969,2
	86	860,1	192,0	911,7	681,4	73,0	116,0	"-	7,0	2834,2
	114	335,5	251,0	1081,1	641,3	73,0	102,4	"-	6,9	2485,5
	451***	469,8	489,9	244,6	345,7	24,3	18,2	"-	6,9	1701,6
	461	646,8	288,2	184,4	280,6	30,4	72,7	"-	7,0	1562,0
	523	353,9	422,7	95,0	282,6	17,0	33,6	"-	6,6	1211,9
	773	1025,0	9,6	36,9	263,5	39,5	23,5	"-	7,2	1403,5
3	0*	1112,7	1086,9	113,5	571,1	79,0	142,8	"-	6,9	3172,5
	7	988,5	440,4	553,0	506,4	66,8	214,0	"-	6,8	2777,0
	14	903,0	383,7	946,6	621,2	72,9	282,6	"-	6,6	3214,5
	22	567,3	270,0	493,7	501,0	12,2	110,0	"-	6,9	1955,9
	37	500,3	321,0	659,4	380,8	121,5	103,0	"-	7,3	2106,8
	54	573,4	32,0	673,9	368,8	70,5	121,3	"-	7,1	1762,7
	76**	1153,2	нет	798,8	591,2	591,2	40,9	446,4	7,8	3098,5
	86	1281,0	12,0	497,3	631,3	12,6	25,1	нет	7,0	2458,8
	114	921,1	18,0	504,5	440,9	97,3	117,6	"-	6,9	2102,4
	451***	311,2	550,0	155,0	234,7	60,8	115,0	"-	7,3	1432,7
	461	732,2	384,3	127,6	320,6	66,8	30,6	"-	7,3	1682,7
	523	1061,7	38,4	62,7	230,5	48,6	100,4	"-	7,3	1544,1
	773	1025,1	9,6	36,9	263,6	39,5	23,5	"-	7,2	1403,5
4	0*	866,4	1518,3	99,3	711,4	79,0	139,8	"-	6,9	3424,1
	7	964,0	309,3	496,9	460,9	66,8	174,0	"-	6,8	2474,6

	14	897,0	нет	1843,6	681,4	681,4	337,5	967,4	6,5	4785,1
	22	799,3	нет	1432,0	631,3	631,3	176,8	944,2	6,7	3995,3
	37	524,8	107,0	1808,1	691,4	224,8	204,9	нет	7,5	3581,6
	76**	1232,5	нет	444,2	375,8	21,3	92,0	240,4	7,0	2494,1
	86	963,8	16,0	288,3	336,7	29,2	114,0	нет	7,0	1756,3
	114	756,4	360,6	10,8	950,6	12,2	107,6	"-	6,9	1499,6
	327	878,6	528,4	65,2	345,7	9,1	198,2	"-	7,0	2037,7
	451***	158,6	545,1	127,5	198,0	63,8	57,9	"-	6,9	1158,6
	461	573,6	403,5	99,3	280,5	36,5	83,2	"-	7,2	1485,5
	523	988,5	9,6	38,3	240,5	24,3	64,6	"-	7,4	1378,3
	773	158,9	18,3	51,7	80,2	36,5	38,9	"-	6,6	385,7

Примечания: \*, \*\* засыпан хлорид бария; \*\*\* засыпана гидроокись бария

Концентрация сульфатов резко колеблется, что связано с их привнесением атмосферными осадками из зоны аэрации. Наблюдается прямая зависимость между количеством осадков и содержанием  $SO_4$ , однако на протяжении всего периода наблюдений отмечается тенденция к их снижению.

На втором этапе для нейтрализации агрессивных свойств среды использовалась гидроокись бария ( $Ba(OH) \times 8H_2O$ ). Через полтора года после начала опыта в канаву 2 было внесено 60 кг реагента. Среднее содержание сульфатов снизилось до 0,04 г/л. Наблюдалось снижение минерализации воды. На конечном этапе наблюдений она составляла 0,39-1,40 г/л (табл. 4).

Проведенные работы показали, что на участке подземные воды, обладавшие средней и сильной сульфатной агрессивностью, становятся неагрессивными по отношению к бетону (рис. 2). Содержание хлоридов и рН на протяжении всего периода наблюдений остаются в норме.

В результате внесения реагентов существенно изменилась геохимическая активность грунтов. По результатам водной вытяжки, общее содержание растворимых солей в грунте на участке 2 уменьшилось в 2,5 раза и к концу наблюдений составляло 2,69 г/кг, содержание сульфатов уменьшилось в 3 раза и имело значение 1,30 г/кг. Содержание растворимых солей в 1 м от канавы с реагентом не превышает 0,07 г/кг, причем в водной вытяжке преобладали гидрокарбонатные ионы и ионы кальция. Для достижения положительного эффекта потребовалось 29 кг хлорида бария на 1 куб.м грунта или 22 кг гидроокиси бария. Эти значения близки к расчетам, проведенным по лабораторным данным.

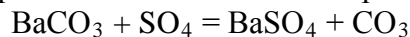
Обработка массива растворимыми соединениями бария приводит к изменению минералогического состава и свойств грунтов. Со дна канавы, в которую засыпалась гидроокись бария, был отобран желтовато-белый осадок. Рентгенометрические исследования показали, что в состав осадка входит барит 24 %, кальцит 15 %, витерит 30 %, кварц 30 %, гипс. Грунт в стенках и нижней части канавы сцементирован и с трудом раскалывается ломом.

Для уточнения состава осадка, выпадающего из подземных вод при взаимодействии с соединениями бария, была отобрана вода из скважины, расположенной рядом с участком 1, имеющая следующий состав (г/л):  $HCO_3$  - 0,23,  $SO_4$  - 4,08, Cl - 0,03, Ca - 0,37, Mg - 0,04, Na+K - 1,51,  $NH_4$  - 0,03, Fe\*\*\* - 0,02; общая минерализация - 6,31, при рН - 5,65. В воду добавлялся избыток гидроокиси или хлорида бария. Выпавший при этом осадок собирался и исследовался



рентгенографически. При использовании хлорида бария осадок состоял на 99 % из барита, при осаждении гидроокисью бария происходит образование барита (72 %) и виверита.

Известно, что при наличии в растворе сульфат-иона идет реакция обмена, поскольку растворимость барита намного меньше виверита [15,24,25]:



Это следует рассматривать как положительный фактор, поскольку в случае поступления в обрабатываемый массив сульфат-ионов они будут осаждаться в соответствии с указанной реакцией.

Формирование барита, виверита, воздействие щелочного компонента на грунт ведет к существенному повышению его прочности. Заполнение пор снижает водопроницаемость грунта. Эта особенность была использована при разработке способа создания противодиффузионной завесы. При введении в грунт хлорида бария и сульфатов кальция и магния коэффициент фильтрации уменьшался в 240 раз [26]. Указанные побочные явления следует рассматривать как положительные, т.к. уменьшение водопроницаемости грунта и интенсивности водообмена снижает воздействие агрессивных вод на бетонные конструкции [10], а увеличение прочности грунта повышает надежность оснований сооружений.

Использование хлорида и гидроокиси бария не приводит к негативным изменениям состава подземных вод. В скважинах, расположенных в непосредственной близости от источника, ионы бария фиксируются только в первые моменты после начала обработки массива. При использовании хлорида бария концентрация иона хлора повышается только в начальной стадии, причем его содержание значительно ниже допустимых значений [10]. Увеличения водородного показателя при использовании гидроокиси бария не отмечено. Ионы бария не оказывают агрессивного воздействия на бетон. Известны рецептуры бариевых добавок для повышения его сульфатостойкости [27].

В зависимости от конкретных инженерно-геологических условий и особенностей сооружений возможны различные пути реализации разработанного способа. При неглубоком залегании подземных вод, для введения в грунт реагентов можно использовать каналы, расположенные выше по потоку подземных вод от защищаемого сооружения. В случае их глубокого залегания возможна инъекционная обработка массива. При потенциальной опасности возникновения агрессивных сред реагент может вноситься в грунт при обратной засыпке фундаментов.

Таким образом, проведенные опытные работы показали высокую эффективность борьбы с агрессивными к строительным конструкциям средам на основе разрабатываемых нетрадиционных подходов - воздействием на агрессивные компоненты геохимическими методами.

#### Литература

1. Котлов Ф.В. Изменения природных условий территории Москвы. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 264 с.
2. Дзекцер Е.С., Некрасова Е.Л., Тихонова Н.В. Потенциальная агрессивность подземных вод и организация подземной гидросферы застраиваемых территорий // Инженерная геология. 1968. N 1. С. 91-96.
3. Максимович Н.Г., Горбунова К.А. Формирование агрессивности подземных вод при использовании пород отвалов угольных шахт в строительстве // Там же. 1990. N 6. С. 90—99.
4. Матвеева Л.И., Генералова В.А. Влияние техногенной нагрузки на агрессивность грунтов// Там же. 1992. N 1. С 13-22.
5. Rethati L. Geotechnical effects of changers Foundat Eng. Proc 10 Int Conf. Stokholm: 1981. V. 1. P. 471-476.
6. Тютюнова Ф.И., Сафохина И.А., Швецов П.Ф. Техногенный регрессивный литогенез. М.: Наука, 1988. 239 с
7. Проблемы строительства на засоленных грунтах // Тез. докл. Всес. семин.-совещ. Караганда, 1991.
8. Hawkins A.B., Pinches G.M. Cause and significance of heave at Llandough Hospital, Cardiff - a case history of ground floor heave que to gypsum growth// Quaterly Journal of Engineering Geology. 1987. V. 20. P. 41-57.
9. Bock E. Biologische Korrosion// Tiefbaw-Ingenienrbau. Strassenbau: 1984. N 5. P. 240-250.
10. СНиП 2.03.11-85 Защита строительных конструкций от коррозии. М.: Стройиздат, 1986. 52 с
11. Sandereggen J.L., Donovan I.I. Laboratory simulation of fluash an amenoment to pyritte - rich tailing // Ground water monitoring review. 1984. V. 4. N 3. P. 75-80.
12. Авторское свидетельство СССР N 606932, кл.Е 02Д 31/06, 1978.
13. Evangelou V.P., Grove J.H., Rowlings F.D. Rates of Iron Sulfide Oxidation in Coal Spoil Suspensions// J. of Environmental Quality. 1985. V. 14. N 1. P. 91-94.
14. KUinmann R. Method of control of acid drainage from exposed pyritic materials. Пат. 4314966. США. Заявл. 12.09.80, N186898, опубл. 9.02.82.
15. Петров В.П., Делицин И.С. Барит. М.: Наука, 1986. 253 с
16. Baryt, Schwerspat Ba[SO<sub>4</sub>]. Lapis. 1988. 13. N 10. С. 6-8.
17. Воронкевич С.Д. О техногенно-геохимических системах в инженерной геологии // Инженерная геология. 1980. N 5. С 3-13.
18. Учамейшвили Н.Е., Малинин С.Д., Хитаров Н.И. Геохимические данные к процессам формирования баритовых месторождений. М.: Наука, 1980. 124 с
19. Маянин С.Д., Учамейшвили Н.Е., Куровская Н.А. Физико-химические условия формирования месторождений барита и флюорита . Условия образования рудных месторождений // Тр. 6-го симп. МАГРМ. Тбилиси, 1982. М., 1986. Т. 1. 395 с
20. Тянь В.Д., Воронцова М.К., СеЭченко Е.А., Лагутова Л.Е. Новая форма нахождения бария в месторождениях атасуйского типа // Изв. АН КазССР. Сер. геол. 1986. N 4. С. 71-76.
21. Бетехтин А.Г. Минералогия. М.: Госгеоллиздат, 1950. 957 с.
22. Кравченко СМ., Баг'асаров Ю.А., Кириченко В.Т. К геохимии бариеносных кор выветривания массива Ессей// Геохимия. 1986. N 2. С. 206-218.
23. Сер'Эобояский Б.И. Генерации барита в Роздольском месторождении серы // Докл.

АН СССР. 1986. 289. N 5. С. 1215-1216.

24. Busenberg E., Flummer L. The solubility of  $BaCO_3$  (cr) (witherite) in  $CO_2 - H_2O$  solutions between 0 and 90° C, evaluation of the association constants of  $BaHCO_3^+$  (aq) II *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1986. 50. N 10. С 2225-2233.

25. Witherite  $BaCO_3$ . *Lapis*, 1987. 12. N 5. С 7-8.

26. Авторское свидетельство СССР N962442, кл.Е 02 Д 3/12, 1979.

27. Рубецкая Т.В., Бубкова А.С., Божич И.В. Условия развития гипсовой коррозии и обеспечение долговечности бетона применением новых цементов // Тез. докл. Всес. науч.-техн. совещ. Т. 1. Киев, 1973.