



**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ВЫДЕЛЕНИЕ
ЯДОВИТЫХ ГАЗОВ ПРИ САМОВОЗГОРАНИИ СУЛЬФИДНЫХ РУД**

В. А. Портола¹, Л. А. Крупник², Ю. Н. Шапошник³, С. Н. Шапошник⁴

¹*Кузбасский государственный технический университет им. Т. Ф. Горбачева,*

E-mail: portola2@yandex.ru, ул. Весенняя 28, г. Кемерово 650000, Россия

²*Казахский национальный исследовательский технический университет,*

E-mail: leonkr38@mail.ru, ул. Сатпаева 22, г. Алматы 050013, Казахстан

³*Институт горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН,*

E-mail: shaposhnikyury@mail.ru, Красный проспект 54, г. Новосибирск 630091, Россия

⁴*Восточно-Казахстанский государственный технический университет,*

E-mail: shaposhniksergey@mail.ru, ул. Серикбаева 19, г. Усть-Каменогорск 070000, Казахстан

Представлены результаты исследований по изучению выделения токсичных газов, таких как двуокись углерода, оксида углерода, оксидов азота, диоксида серы, сероводорода и углеводородов в тупиковых выработках в шахтах, обрабатывающих колчеданно-полиметаллические руды. Исследования по определению состава воздуха в условиях разогретых сульфидных руд, гидратации вяжущих закладки и гниющей и/или пиролизованной деревянных элементов затяжки и забутовки рамной металлической крепи выполнялись в шахтных условиях и в испытательной аккредитованной лаборатории. В лабораторных условиях установлены концентрация и интенсивность выделения ядовитых газов и поглощение кислорода из сульфидных руд, древесины и закладки в условиях шахтных регламентированных температур и при нагревании. Выполнены расчеты выделения токсичных газов в тупиковой непроветриваемой выработки при естественной температуре окружающей среды.

Сульфидные руды, ядовитые газы, рудничная атмосфера, тупиковая выработка

**STUDY OF THE INFLUENCE OF DIFFERENT FACTORS ON THE EMISSION
OF POISONOUS GASES DURING SELF-COMBUSTION OF SULPHIDE ORES**

V. A. Portola¹, L. A. Krupnik², Yu. N. Shaposhnik³, and S. N. Shaposhnik⁴

¹*Gorbachev Kuzbass State Technical University,*

E-mail: portola2@yandex.ru, ul. Vesenniyaya 28, Kemerovo 650000, Russia

²*Kazakhstan National Research Technical University,*

E-mail: leonkr38@mail.ru, Satpaev ul. 22, Almaty 050013, Kazakhstan

³*Chinakal Institute of Mining, Siberian branch, Russian Academy of Sciences,*

E-mail: shaposhnikyury@mail.ru, Krasnyi pr. 54, Novosibirsk 630091, Russia

⁴*East Kazakhstan State Technical University,*

E-mail: shaposhniksergey@mail.ru, ul. Serikbaev 19, Ust Kamenogorsk 070000, Kazakhstan

The results of studies on the emission of toxic gases, such as carbon dioxide, carbon monoxide, nitrogen oxides, sulfur dioxide, hydrogen sulphide and carbon in blind drifts of mines with pyrite-polymetallic ores are presented. Studies to determine the composition of air under conditions of heated sulphide ores, hydration of binders and rotting and/or pyrolyzed wooden elements of tightening and backfilling of framed metal support were carried out in mine conditions and in an accredited testing laboratory. In laboratory conditions, the concentration and intensity of the emission of poisonous gases and oxygen absorption from sulphide ores, wood and backfill were determined under conditions of mine regulated temperatures and during heating. The calculation results of toxic gas emission in a blind unventilated drift at natural ambient temperature are presented.

Sulphide ores, poisonous gases, mine atmosphere, blind drift

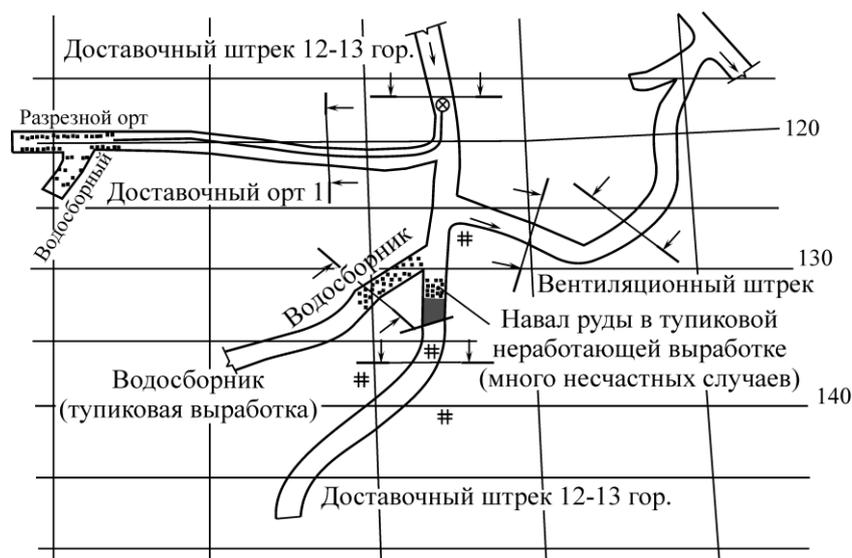
Сульфидные руды колчеданно-полиметаллических месторождений склонны к самонагреванию, а по достижении критических температур (в среднем свыше 400°C) — к самовозгоранию [1, 2]. Этому способствует высокое содержание серы, сплошность (вкрапленные руды не склонны к самовозгоранию) и комплексный минеральный состав руды. Последний фактор приводит к интенсификации окислительных процессов ввиду разных электрохимических свойств минералов (преимущественно пирита, халькопирита, барита, сфалерита) [3]. Трещиноватость массива, наличие незаложенных пустот в выработанном пространстве и скважин обеспечивают доступ к руде кислорода, необходимого для реакции. Наличие воды, содержащей свободный кислород и поступающей естественным путем или при затвердевании закладочной смеси, также является провоцирующим фактором. Физико-химические процессы, протекающие в закладочном массиве, сопровождаются экзотермическим разогревом и выделением значительного количества тепла, влияют на прочностные свойства закладки, окислительные процессы в сульфидных рудах и рудничную атмосферу и зависят от технологических факторов (типа и расхода вяжущего, состава и водо-вяжущего отношения, начальной температуры смеси, объемов и интенсивности закладки) [4].

На Талнахском и Октябрьском рудниках ЗФ ПАО “ГМК “Норильский никель” установлено, что твердение закладочных массивов сопровождается их значительным разогревом, особо возрастающим с увеличением начальной температуры смеси [5, 6]. Температура массива нарастает в течение 5–30 сут. В подземных условиях при твердении закладочный массив разогревается до температуры 50–60°C. Интенсивность окислительных процессов и, как следствие, выделение ядовитых газов в шахтную атмосферу, происходит в первые 28 сут твердения закладочного массива [7]. С окислительными процессами сульфидных руд неизменно связано выделение сернистого газа. Исследование температур начала выделения сернистого газа показало, что этот процесс возник уже при низких температурах, хотя температуры воспламенения руд Талнахского и Октябрьского месторождений достаточно высокие [4].

В последние годы на ряде подземных рудников, разрабатывающих сульфидные руды, произошел ряд смертельных случаев в результате отравления горнорабочих ядовитыми газами. Так, в октябре 2019 г. при осмотре ранее заброшенной выработки на глубине 1300 м рудника “Таймырский” ПАО “ЗФ “ГМК “Норильский никель” задохнулись от неизвестного газа трое специалистов рудника. По данным руководства компании трагедия не была связана ни с горно-геологическими условиями, ни с технологическими процессами. Газов от двигателей внутреннего сгорания на месте аварии также обнаружено не было.

На одном из казахстанских подземных рудников, обрабатывающих запасы сульфидных руд, в 2016 г. и в декабре 2018 г. произошли групповые несчастные случаи также из-за отравления горнорабочих ядовитыми газами. Согласно геологическим данным в районе произошедшего несчастного случая (рисунок) содержание серы в руде составляло более 35 %, при отборе проб рудничного воздуха в доставочном штреке температура воздуха превышала +30 °C (при норме не более +26°C), содержание кислорода составляло 18 % (при норме не менее 20 %), влажность — 94%, содержание углекислого газа, сернистого газа (0.0002 %) и окислов азота (0.0005 %) превышало санитарные нормы.

Для опытно-промышленных испытаний по изучению выделения ядовитых газов и поглощения кислорода из рудничной атмосферы в шахте были организованы наблюдения и замеры силами ТОО “Профессиональная военизированная аварийно-спасательная служба” (ПВААС) под контролем пылевентиляционной службы (ПВС) шахты за составом рудничного воздуха, в том числе за содержанием ядовитых газов и кислорода в закладываемой твердеющей закладкой тупиковой выработке в условиях разогретого рудного массива.



План горных выработок в районе места произошедшего несчастного случая в доставочном штреке 12 – 13 гор.

Замерялись состав рудничного воздуха в заперемыченном пространстве, в том числе содержание различных ядовитых газов и кислорода; температура и влажность рудничного воздуха в заперемыченном пространстве; температура рудного массива и кислотность воды (содержание свободной серной кислоты и pH). Анализ проб осуществляется как экспресс-методом с использованием переносных газоанализаторов с дистанционным отбором проб воздуха [8], так и в лаборатории ПВААС. Замеры и отборы проб проводились еженедельно в течение 90 сут с начала закладочных работ.

Закладка тупиковой выработки твердеющей закладочной смесью осуществлялась следующим составом, кг/м³: цемент — 230; вода — 495; хвосты — 990; отсев — 220; порода (дробленая) — 220. Плотность закладочной смеси 1900 – 2100 кг/м³.

Лабораторные исследования по установлению концентрации и интенсивности выделения ядовитых газов и поглощению кислорода в условиях при естественной температуре окружающей среды и нагревании сульфидных руд, гидратации вяжущих закладки и гниющей и/или пиролизованной деревянных элементов затяжки и забутовки рамной металлической крепи. Перечень определяемых газов в лаборатории: SO₂ (сернистый газ); H₂S (сероводород); CO (окись углерода); CO₂ (углекислый газ); O₂ (кислород); H₂ (водород); CH₄ (метан); C₂H₆ (этан); C₂H₄ (этен); C₂H₂ (этин); C₃H₈ (пропан); C₃H₆ (пропилен); C₄H₁₀ (бутан); окислы азота.

Исследования показали, что сульфидная руда, гниющая древесина и закладочная смесь могут выделять токсичные газы и поглощать кислород из рудничной атмосферы при естественной температуре окружающей среды (табл. 1–3). При повышении температуры окружающей среды резко увеличивается интенсивность выделения таких токсичных газов, как оксид углерода, сернистый ангидрид и сероводород с одновременным интенсивным поглощением кислорода, что приводит к снижению концентрации кислорода в рудничной атмосфере.

Особое внимание в ходе лабораторных испытаний уделено изучению эмиссии аммиака из бетонных закладочных массивов. Выделение аммиака из бетонных конструкций происходит из-за наличия в них азотсодержащих примесей, которые попадают в бетон вместе с сырьевыми компонентами. Предельно допустимые концентрации (ПДК) аммиака в воздухе рабочей зоны составляет 20 мг/м³. Согласно гигиеническим нормативам [9] ПДК аммиака в атмосферном воздухе населенных мест равна: среднесуточная 0.04 мг/м³; максимальная разовая 0.2 мг/м³.

ТАБЛИЦА 1. Содержание газов, выделившихся из закладочной смеси с добавлением сульфидной руды и элементов деревянного крепления

Температура, °С	Концентрация газов в объемных долях, %							
	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	SO ₂	H ₂ S	Оксиды азота	Аммиак
50	0.052	20.29	0.0004	0.0000	0.00003	0.00020	0.00000	0
100	0.273	19.79	0.0902	0.0419	0.00108	0.00420	0.00050	0
150	0.480	17.90	0.1170	0.0438	Более 0.01	0.00310	0.00090	0
200	0.667	16.76	0.1297	0.0456	то же	0.00190	0.00060	0
250	1.240	14.75	0.2978	0.0179	Значительно больше 0.01	0.00110	0.00000	0
300	2.044	12.30	0.1590	0.0098	то же	0.00087	0.00000	0
350	2.654	10.70	0.1289	0.0065	то же	0.00056	0.00000	0

ТАБЛИЦА 2. Содержание углеводородов, выделившихся из закладочной смеси с добавлением сульфидной руды и элементов деревянного крепления

Температура, °С	Концентрация газов в объемных долях, %							
	CH ₄ метан	C ₂ H ₆ этан	C ₂ H ₄ этилен	C ₂ H ₂ ацетилен	C ₃ H ₈ пропан	C ₃ H ₆ пропилен	iC ₄ H ₁₀ изо-бутан	nC ₄ H ₁₀ н-бутан
50	0.0002	0	0	0	0	0	0	0
100	0.0035	0.00002	0.00002	0	0.00001	0	0	0.00001
150	0.0036	0.00002	0.00001	0	0.00001	0	0	0
200	0.0025	0.00002	0.00002	0	0	0	0	0
250	0.0070	0.00005	0.00003	0	0.00001	0.00001	0	0
300	0.0053	0.00003	0.00002	0	0	0	0	0
350	0.0063	0.00003	0.00002	0	0	0	0	0

ТАБЛИЦА 3. Интенсивность выделения газов из закладочной смеси с добавлением сульфидной руды и элементов деревянного крепления

Температура, °С	Интенсивность выделения газов, мл/(кг·ч)							
	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	SO ₂	H ₂ S	Оксиды азота	Аммиак
50	14.65	-399.6	0.266	0	0.0199	0.133	0	0
100	161.83	-732.6	60.07	27.9	0.719	2.797	0.333	0
150	299.70	-1998	77.92	29.17	За гранью шкалы замерной установки	2.064	0.599	0
200	424.24	-2730	86.38	30.37		1.265	0.399	0
250	805.86	-4063	198.33	11.92		0.732	0	0
300	1338.6	-5727	105.89	6.52		0.579	0	0
350	1744.9	-6793	85.84	4.33		0.373	0	0

Особое внимание в ходе лабораторных испытаний уделено изучению эмиссии аммиака из бетонных закладочных массивов. Выделение аммиака из бетонных конструкций происходит из-за наличия в них азотсодержащих примесей, которые попадают в бетон вместе с сырьевыми компонентами. Предельно допустимые концентрации (ПДК) аммиака в воздухе рабочей зоны составляет 20 мг/м³. Согласно гигиеническим нормативам [9] ПДК аммиака в атмосферном воздухе населенных мест равна: среднесуточная 0.04 мг/м³; максимальная разовая 0.2 мг/м³.

Выделяют следующие наиболее вероятные причины и источники появления аммиака в бетоне [10]: транспортировка цемента в неочищенных вагонах-цементовозах, наличие повышенного содержания интенсификаторов помола в цементе, наличие аммиака в золах-уноса,

применяемых в качестве минеральной добавки в цементе и бетоне, химические добавки-модификаторы бетонной смеси и бетона, способные к образованию аммиака. Однако результаты проведенных лабораторных испытаний показали отсутствие аммиака при затворении вяжущего закладочной смеси как при естественной температуре окружающей среды, так и при нагревании закладки.

В процессе опытно-промышленных испытаний обнаружено, что сразу после проведения взрывных работ интенсивность выделения токсичных газов из сульфидной руды резко возрастает. Сущность явления состоит в том, что при наличии свежих неокисленных поверхностей частиц после отбойки окислительные процессы протекают весьма интенсивно, а с увеличением толщины окисной пленки, затрудняющей диффузию кислорода, заметно тормозятся. С повышением температуры руды свыше 20 °С интенсивность окислительных процессов существенно возрастает [4, 11].

Расчет выделения газов в тупиковой непроветриваемой выработке при естественной температуре окружающей среды (рисунок) проведен на основании горно-геологической характеристики руд и вмещающих пород рассматриваемого участка месторождения и горнотехнических условий, а также выявленной в лабораторных условиях интенсивности выделения ядовитых газов. Исходные данные для расчета следующие. Выработка пройдена сечением в проходке $S_{пр} = 17.1 \text{ м}^2$, в свету $S_{св} = 12.9 \text{ м}^2$ и закреплена арочной металлической крепью из специального профиля СВП-22, затяжка рам — кругляком сплошную. Забутовка вывалов в кровле — кругляком (20% от общего объема затяжки рам). Длина выработки — 30 п. м. Выработка пройдена по сульфидным рудам, склонным к самовозгоранию. Температура окружающей среды +25 °С. Начальная концентрация кислорода равна 20.9%, а углекислого газа 0.03%. В расчет не брались выделения газов от работы двигателей внутреннего сгорания самоходного оборудования и взрывных работ. Однако можно предположить, что элементы деревянного крепления выработки впитывают в себя ядовитые газы, образующиеся при производстве данных работ. Согласно паспорта буровзрывных работ на проходку выработки $S_{пр} = 17.1 \text{ м}^2$ количество взрываемого аммонита № 6ЖВ на забой составляет 49 кг. На основании [12] объем газов, выделяющихся при взрыве 1 кг взрывчатого вещества равен 895 л. Расчетная газовая вредность (объем ядовитых газов в пересчете на условную окись углерода) — 65 л/кг. Таким образом, при взрывании забоя выделяется 3185 л окиси углерода. Замеры, проведенные ТОО «Профессиональная военизированная аварийно-спасательная служба», показали наличие ядовитых газов при работе самоходной техники с ДВС: окись углерода — 0.001%; оксиды азота — 0.0002%. Результаты расчетов концентрации газов в выработке в различных условиях в зависимости от времени представлены в табл. 4, 5.

ТАБЛИЦА 4. Концентрация газов в выработке, пройденной в сульфидной руде и закрепленной СВП-22 с деревянной отшивкой и забутовкой

Сутки	Содержание газов, %					
	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	SO ₂	H ₂ S
	ПДК газов, %					
	0.5	20.0	0.0017	0.5	0.00038	0.00071
1	0.032	20.81	0.00052	0.0000068	0.0000032	0
2	0.061	20.73	0.0011	0.000027	0.0000064	0
3	0.094	20.64	0.0016	0.000051	0.00001	0
4	0.123	20.56	0.0020	0.000067	0.000011	0
5	0.155	20.47	0.0025	0.000088	0.000012	0
7	0.189	20.38	0.0030	0.0001	0.000013	0

ТАБЛИЦА 5. Концентрация газов в выработке, пройденной по породам и закладочному массиву и закрепленной СВП-22 с деревянной отшивкой и забутовкой

Сутки	Содержание газов, %					
	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	SO ₂	H ₂ S
	ПДК газов в выработке, пройденной по породам, %					
	0.5	20.0	0.0017	0.5	0.00038	0.00071
1	0.0068	20.87	0.00031	0.0000068	0.00000045	0
2	0.0142	20.85	0.00062	0.0000275	0.00000085	0
3	0.0219	20.83	0.00093	0.0000516	0.00000212	0
4	0.0280	20.81	0.0012	0.0000677	0.00000338	0
5	0.0349	20.78	0.0015	0.0000883	0.00000420	0
7	0.0414	20.77	0.0018	0.000101	0.00000501	0
ПДК газов в выработке, пройденной по закладочному массиву, %						
	0.5	20.0	0.0017	0.5	0.00038	0.00071
1	0.0063	20.82	0.00033	0.0127	0.0000183	0.000008
2	0.0200	20.77	0.00095	0.0440	0.0000314	0.000016
3	0.0351	20.69	0.00188	0.0585	0.0000345	0.000016
4	0.0689	20.59	0.00311	0.0625	0.0000379	0.000016
5	0.1033	20.48	0.00465	0.0660	0.0000421	0.000016
7	0.1441	20.34	0.00649	0.0670	0.0000471	0.000016
На 8 – 15 сутки — без учета выделяемых газов из древесины						
8	0.1436	20.33	0.00649	0.0679	0.0000471	0.000016
9	0.1432	20.33	0.00650	0.0685	0.0000471	0.000016
10	0.1427	20.32	0.00652	0.0693	0.0000471	0.000016
11	0.1423	20.32	0.00652	0.0712	0.0000471	0.000016
12	0.1419	20.31	0.00653	0.0729	0.0000471	0.000016
14	0.1415	20.29	0.00653	0.0757	0.0000471	0.000016
15	0.1411	20.28	0.00653	0.0772	0.0000471	0.000016

Установлено, что измельченная сульфидная руда при ее непрерывном равномерном нагревании (до температуры 400 °С) практически не поглощает кислород из шахтного воздуха, даже при температуре 400 °С содержание кислорода в воздухе остается на уровне ПДК.

Убыль кислорода при наличии сульфидной руды при температуре 50 °С при заданных выше условиях составляет при массе руды 1 кг — 0.127 л кислорода за 1 ч; при объеме руды 1 м³ — 589 л за 1 ч или 0.59 м³ кислорода за 1 ч. Убыль кислорода при наличии гниющей древесины при температуре 50 °С составляет при массе деревянных элементов крепления 1 кг — 0.819 л кислорода за 1 ч; при объеме деревянных элементов крепления 1 м³ — 409.5 л за 1 ч или 0.4 м³ кислорода за 1 ч.

ВЫВОДЫ

В результате опытно-промышленных и лабораторных исследований выделения ядовитых газов и поглощения кислорода на подземном руднике, обрабатывающем сульфидные руды колчеданно-полиметаллического месторождения, определено содержание газов и интенсивность их выделения из закладочной смеси с добавлением сульфидной руды и элементов деревянного крепления при естественной температуре окружающей среды и при нагревании. Показано, что наиболее опасными с точки зрения выделения ядовитых газов и поглощения кислорода из рудничной атмосферы в неработающих тупиковых выработках являются гниющие элементы деревянного крепления. Выполнен расчет концентрации газов в неработающей тупиковой выработке в различных условиях в зависимости от времени. Установлено, что уже на третьи сутки содержание окиси углерода превышает ПДК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. **Gaskov I. V.** Kolchedanno-polymetallic deposits of the northwestern part of the ore Altai: Formation conditions and distribution patterns: diss. of Doct. Geol.-Miner. Sci., Novosibirsk, 2002, 336 pp. (in Russian) [**Гаськов И. В.** Колчеданно-полиметаллические месторождения северо-западной части рудного Алтая: Условия формирования и закономерности размещения: дис. ... докт. геол.-минер. наук. — Новосибирск, 2002. — 336 с.]
2. **Matvienko N. G. and Voronyuk A. S.** Special measures to ensure the safety of the development of gas-bearing and spontaneously combustible ore deposits, Mining Information and Analytical Bulletin, Separate issue, 2013, pp. 157–164. (in Russian) [**Матвиенко Н. Г., Воронюк А. С.** Специальные мероприятия по обеспечению безопасности разработки газоносных и склонных к самовозгоранию рудных месторождений // ГИАБ. Отд. вып. — 2013. — С. 157–164.]
3. **Portola V. A.** Fire safety of mining enterprises: textbook. Allowance, Kemerovo, Kuzbass State Technical University, 2008, 158 pp. (in Russian) [**Портола В. А.** Пожарная безопасность горных предприятий: учеб. пособие. — Кемерово: КузГТУ, 2008. — 158 с.]
4. **Kravchenkov V. T.** Development and implementation of a hardening filling technology in the development of vast, gently dipping deposits of high-value ores in the Far North: diss. in the form of a scientific report ... Doct. Tech. Sci., Moscow, 1998, 71 pp. (in Russian) [**Кравченков В. Т.** Разработка и внедрение технологии твердеющей закладки при освоении обширных пологопадающих месторождений высокоценных руд в условиях Крайнего Севера: дис. в виде научного доклада... докт. техн. наук. — М., 1998. — 71 с.]
5. **Lapshin A. A.** Influence of the hardening fill in the treatment chambers on the microclimate of deep mines, Eastern European Journal of Advanced Technologies, 2014, no. 2/10 (68), pp. 3–11. (in Russian) [**Лапшин А. А.** Влияние твердеющей закладки в очистных камерах на микроклимат глубоких шахт // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2014. — № 2/10 (68). — С. 3–11.]
6. **Zaitsev A. V.** Scientific bases of calculation and control of thermal regime of underground mines: diss. of Doct. Tech. Sci., Perm, 2019, 247 pp. (in Russian) [**Зайцев А. В.** Научные основы расчета и управления тепловым режимом подземных рудников: дис. ... докт. техн. наук. — Пермь, 2019. — 247 с.]
7. **Bitimbaev M. Zh., Krupnik L. A., Shaposhnik Yu. N.** Theory and practice of stowing operations, Almaty: Evero, 2011, 478 pp. (in Russian) [**Битимбаев М. Ж., Крупник Л. А., Шапошник Ю. Н.** Теория и практика закладочных работ. — Алматы: Эверо, 2011. — 478 с.]
8. **Guidelines** for preventive siltation and suppression of underground endogenous fires at copper-pyrite mines of the Republic of Kazakhstan. Approved by order of the Committee for State Control over Emergencies and Industrial Safety of the Republic of Kazakhstan dated August 20, 2008, no. 33. (in Russian) [**Методические указания** по профилактическому заиливанию и тушению подземных эндогенных пожаров на медно-колчеданных рудниках Республики Казахстан. Согласованы приказом Комитета по государственному контролю за чрезвычайными ситуациями и промышленной безопасностью Республики Казахстан от 20 августа 2008 г. — № 33.]
9. **GN 2.1.6.3492-17.** Maximum permissible concentration (MPC) of pollutants in the atmospheric air of urban and rural settlements. (in Russian) [**ГН 2.1.6.3492-17.** Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений.]
10. **Shimanov V. N.** The problem of ammonia emission from concrete structures, Modern problems of science and education, 2012, no. 5, pp. 105–108. (in Russian) [**Шиманов В. Н.** Проблема эмиссии аммиака из бетонных конструкций // Современные проблемы науки и образования. — 2012. — № 5. — 105–108.]
11. **Yatsenko E. A. and Dzyuba E. B.** Mechanism of diffusion in high-temperature oxidation of metals. Izvestiya vuzov. North Caucasian region. Technical science, 2012, no. 3, pp. 82–86. (in Russian) [**Яценко Е. А., Дзюба Е. Б.** Механизм диффузии при высокотемпературном окислении металлов // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. — 2012. — № 3. — С. 82–86.]
12. **GOST 21984-76.** Industrial explosives. Ammonite no. 6ZhV and ammonal are water-resistant. Specifications (with amendments no. 1–6). (in Russian) [**ГОСТ 21984-76.** Вещества взрывчатые промышленные. Аммонит № 6ЖВ и аммонал водостойчивые. Технические условия (с изменениями № 1–6).]