## The impact of redox and acid-base conditions to components of megapolises' underground space Zemskov A. (Russian Federation)

## Влияние окислительно-восстановительных и кислотно-щелочных условий на компоненты подземного пространства мегаполисов Земсков А. И. (Российская Федерация)

Земсков Алексей Игоревич / Zemskov Aleksey – ведущий инженер, отдел инженерных изысканий, OOO «Газпром проектирование», г. Санкт-Петербург

Аннотация: в статье особое внимание уделено формированию и трансформации окислительновосстановительной обстановки в подземном пространстве. Рассмотрены основные процессы, происходящие между составляющими компонентами подземного пространства, способствующие изменению Eh-pH, и результаты таких взаимодействий. Отмечена важная роль микроорганизмов в этих процессах. Отражена взаимосвязь окислительно-восстановительных условий и биотического фактора и их влияние на формирование агрессивности подземной среды по отношению к различным подземным конструкциям и строительным материалам. Рассмотрены основные биокоррозионные процессы, происходящие в подземном пространстве.

**Abstract:** special attention is given to forming and transformation of redox condition in underground space in this paper. The main processes between parts of underground space are described, which have an effect to Eh-pH changes. A significant role of micro biotic factor is specially noted. The interconnection between redox conditions and biotic factor and their aggressive effect to various construction materials are shown. Principal biocorrosion processes in subsurface space are noted.

**Ключевые слова:** подземное пространство, окислительно-восстановительные процессы, кислотнощелочные условия, окислительно-восстановительный потенциал (Eh), коррозия и биокоррозия, химический состав подземных вод, агрессивность подземных вод, микробиота, свойства грунтов, подземные конструкции.

**Keywords:** underground space, redox processes, acid-base conditions, redox potential (Eh), corrosion and biocorrosion, chemical water composition, ground water aggressivity, microbiota, soils' properties, underground constructions.

Подземное пространство современных мегаполисов под действием природных и техногенных (в большей степени) источников, подвержено высокому уровню загрязнения, что, в свою очередь, является наиболее значимым фактором, предопределяющим изменение физико-химических и биохимических условий подземной среды.

Состояние основных компонентов подземного пространства мегаполисов: грунты – подземные воды – микробиота – газовая составляющая – подземные конструкции во многом определяется варьированием Eh-pH подземной среды [2]. В то же время процессы, которые протекают между этими компонентами, изменяют значения Eh-pH, что предопределяет прямые и обратные связи между ними. И одним из основных связующих звеньев этой многокомпонентной системы безусловно являются подземные воды, которые необходимо рассматривать как наиболее уязвимую составляющую подземной среды. Вода существенно влияет на состояние и свойства песчано-глинистых грунтов, активность деятельности микробиоты; в воде накапливаются газы в различной форме по растворимости.

Величины рН и Еһ через равновесные соотношения между параметрами подземных вод функционально связаны между собой - изменение рН, как правило, ведет к закономерному изменению Еһ и наоборот. Наиболее отчетливо такая взаимосвязь проявляется в условиях отсутствия и/или малого количества органического вещества. Общее кислотно-щелочное состояние условно характеризуется концентрацией или активностью водородных ионов и выражается величиной рН. Окислительновосстановительный потенциал (Еһ) представляет собой меру окислительной или восстановительной способности среды. Эта способность определяется либо как положительная, либо как отрицательная и заключается в возможности отдавать или принимать электроны относительно стандартного водородного электрода. Для окислительных условий характерны положительные значения Еһ (от 0 до +400 мВ), тогда как для восстановительных условий - значения Еһ изменяются в пределах от 0 до -400 мВ. Положительные значения Еһ характерны для условий, богатых кислородом, в то время как отрицательные фиксируются при анаэробной обстановке. Кроме того, существует, так называемая, переходная зона, при которой еще присутствует малое количество кислорода, но микроаэрофильная среда постепенно сменяется анаэробной (0<Eh<+50мВ).

Основными процессами, приводящими к изменению величин Eh–pH подземных вод, являются: физико-химические (диссоциация кислот и оснований, гидролиз катионов и анионов, температурный фактор и, в меньшей степени, изменение давления) и биохимические процессы за счет микробиологической

деятельности. Кроме того, на изменение кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных состояний подземных вод влияет фактор техногенной нагрузки. Неудовлетворительное состояние подземных коммуникаций, свалки бытовых и промышленных отходов, погребенные болотные отложения увеличивают техногенную нагрузку на все компоненты подземного пространства, приводя к изменению физико-химической и биохимической обстановки, которая оказывает влияние на преобразование минерального состава грунтов и изменение их свойств. Для песчано-глинистых грунтов, служащих основанием сооружений различного назначения, влияние этих условий особенно велико. Изменение рН наиболее резко сказывается на растворимости гидроокислов железа, карбонатов, в отличие от сульфатов и хлоридов, относящихся к средне- и хорошо растворимым соединениям, не чувствительных к изменению рН. Окислительно-восстановительный потенциал играет важную роль в осаждении железа и марганца элементов, способных образовывать окисные и закисные соединения. Для накопления гидрокарбонатов решающее значение имеет содержание растворенной углекислоты, количество которой во многом определяет рН и Еh среды и косвенно влияет на поведение других элементов. Геохимический облик подземных вод в данном случае формируют следующие реакции:  $CO_2 + OH^- = HCO_3^-$  или  $CaCO_3 + CO_2 + OH^- = HCO_3^-$ .

Кроме того, химический состав подземных вод определяет степень агрессивности подземных вод по отношению к конструкционным материалам. Повышенное содержание в подземной воде хлоридов и сульфатов в виде ионов, наличие агрессивного углекислого газа, сероводорода и других агрессивных компонентов вызывают коррозионные процессы в бетонах, железобетонных конструкциях и чугуне.

Весьма важным для формирования окислительно-восстановительных условий в подземном пространстве является наличие органического вещества. Органические вещества, не находясь в равновесии со средой, в результате биохимических окислительных преобразований изменяют соотношения между окисленными и восстановленными формами электрохимически активных элементов в потенциалзадающих системах подземных вод (универсальные - системы кислорода и серы, способные формировать весь окислительно-восстановительный диапазон подземных вод, и частные — системы железа, водорода и органических веществ, действующие только в определенных гидрогеохимических ситуациях), что ведет к соответственному смещению Еh в сторону отрицательных значений и образованию анаэробных условий.

В настоящее время известно, что биохимические процессы на несколько порядков повышают скорость разрушения таких конструкционных материалов, как бетоны, цементы и чугуны по сравнению со скоростью протекания деструкции материалов под воздействием только физико-химических и химических факторов [6]. Активное протекание природных биохимических процессов особенно характерно для верхней части разреза г. Санкт-Петербурга, представленной четвертичными водонасыщенными песчано-глинистыми отложениями различного генезиса, являющихся вмещающей средой для фундаментов различных сооружений, коллекторов и тоннелей малой и средней глубины заложения. Содержание большого количества органического вещества в подземном пространстве города предопределено наличием болотных отложений (до основания города заболоченность территории составляла около 75 %), часть которых в процессе освоения города была снята или погребена под слоем техногенных образований.

Болотные отложения оказывают существенное негативное воздействие на подземные воды и подстилающие грунты, обогащая их органическими компонентами, а также создают благоприятную обстановку для развития микроорганизмов, которые во многих случаях генерируют в процессе жизнедеятельности метан, азот, сероводород, диоксид углерода и другие газы. Депонирование малорастворимых газов ( $\mathrm{CH_4}$ ,  $\mathrm{N_2}$ ) приводит к созданию газодинамического давления [2, 6, 8]. Растворенные газы (сероводород и углекислый газ) формируют агрессивность водонасыщенной подземной среды по отношению к конструкционным материалам подземных сооружений (бетонам, железобетонам, металлам).

Углекислота является одним из важнейших компонентов подземных вод, определяющих их агрессивную способность растворять первичные минералы и породы (особенно породы карбонатного состава). Процесс растворения таких минералов и пород идет по обобщенной схеме:  $CaCO_3+H_2O+CO_2=Ca^{2+}+2HCO_3^-$  [5]. Наиболее активно процесс растворения карбонатов происходит в маломинерализованных грунтовых водах гумидной зоны, в которой расположен г. Санкт-Петербург. При малых природных содержаниях  $HCO_3^-$  эти воды, вследствие биохимических процессов разложения органических веществ, имеют весьма высокие концентрации агрессивной углекислоты ( $CO_{2arp}$ ). При этом с уменьшением рН подземных вод ее доля растет. Таким образом, негативное влияние подземных вод на различные конструкции за счет углекислотной агрессивности еще более усиливается.

Образование и депонирование в толще малорастворимых газов (метан, азот) создает условия для снижения прочности песчано-глинистых грунтов и изменения их напряженно-деформируемого состояния. В таких условиях существенно возрастает вероятность возникновения тиксотропных свойств песчано-глинистых грунтов, снижения угла внутреннего трения вплоть до перехода их в состояние плывунов. Кроме того, грунты, перекрытые болотными отложениями, обладают выраженной биокоррозионной агрессивностью. Учитывая вышесказанное, наличие органического вещества в грунтах и подземных водах и связанное с ним негативное влияние необходимо учитывать при проектировании подземных сооружений, их строительстве и эксплуатации на таких территориях.

Немаловажным фактором для протекания биохимических процессов в подземном пространстве мегаполисов за счет техногенного воздействия является длительное и непрерывное поступление органических соединений со стоками из систем водоотведения.

Канализационные стоки характеризуются относительной стабильностью химического состава (таблица 1). В них преобладающими компонентами являются азот аммонийный, хлориды, фосфаты, сульфаты, соединения калия, натрия. Окисляемость этих вод может достигать 120 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> при высокой степени их разбавления.

Таблииа 1.	Химический	состав	канализаі	ионных	стоков	[2]	7

Загрязняющий компонент	Содержание, мг/л*		
Взвешенные вещества	300-416		
Азот аммонийный	60-130		
Хлориды	70-90		
$\Phi$ осфаты ( $P_2O_5$ )	12,5-16,0		
Окисляемость (О2)	35-120		
$Б\Pi K_{20}$	291-416		

<sup>\*</sup> — Содержание минеральных веществ во взвесях — 42 %; органических — 58 %. В 1 мл стоков  $10^7$  —  $10^8$  клеток бактерий.

Известно, что органические поллютанты при их содержании даже в несколько миллиграммов на литр способны существенно изменять значения Еh-рН водной среды и грунтов. Под их действием происходит трансформация окислительно-восстановительных условий до отрицательных значений окислительно-восстановительного потенциала (Еh) при широком варьировании рН. Подобное изменение окислительно-восстановительной обстановки сопровождается изменением соотношения форм железа  $Fe^{2+}$  и Fe<sup>3+</sup>. Происходит образование более растворимых и подвижных соединений закисного (двухвалентного) железа и снижение содержания цементирующих гидроокисных соединений трехвалентного железа  $(4Fe^{3+}+C_{opr}+2H_2O=4Fe^{2+}+CO_2+4H^+$  и  $Fe^{2+}+3H_2O=Fe(OH)_3+3H^++e^-$ ). Снижение Eh сказывается на высокой скорости роста активности микрофлоры в обводненных грунтах. Изменение температурного режима грунтов за счет отепляющего эффекта подземных конструкций также вызывает рост численности микроорганизмов в грунтовой толще. Анаэробная обстановка, возникающая вследствие нарушенного (застойного) техногенного гидродинамического режима грунтовых вод, также способствует ускорению накопления микробной массы в грунтах. Здесь необходимо отметить, что активность микроорганизмов в значительной степени определяется окислительно-восстановительной обстановкой. Соответственно, при оценке интенсивности трансформации основных компонентов подземного пространства важное место занимают исследования окислительно-восстановительной обстановки водной среды и микробиологического фактора.

Опробование грунтовых вод островной части Санкт-Петербурга показало высокий уровень их контаминации (Таблица 2). Низкие (преимущественно отрицательные) значения окислительновосстановительного потенциала указывают на восстановительную обстановку в подземной среде. Наличие большого количества водорастворенной органики фиксируется высокими значениями перманганатной окисляемости. Практически повсеместно отмечается присутствие в водах агрессивной углекислоты (СО<sub>2агр</sub>). Все это характеризует глубокую трансформацию физико-химических и биохимических условий подземной среды.

Таблица 2. Химический состав и окислительно-восстановительный потенциал в грунтовых водах островной части Санкт-Петербурга под влиянием стоков [2]

Элементы	Адмиралтейс	Коломенский	Васильевский	Заячий	Петроградский	Безымянный
	кий					
pH*	6,85-7,23	7,21-7,38	6,84-7,29	6,88-7,47	7,21-7,68	6,85-7,69
Еh, мВ*	(+68)-(-55)	(-61)-(93)	(+63)-(-105)	(-68)-(-107)	(+85)-(+17)	(-61)-(127)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , мг/л	1,4-25,3	2,3-4,0	1,8-33,0	1,9-2,7	2,4-5,0	1,5-9,8
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	24,6-65,7	16,0-41,1	16,0-164,4	8,0-57,5	22,0-123,3	13,8-657,6
Cl-, мг/л	39,0-709,6	42,5-60,4	35,4-857,9	35,4-226,9	32,0-71,2	28,7-531,0
НСО3 мг/л	122,0-1384,5	463,6-573,4	244,0-1723,0	183,0-427,0	97,6-488,1	158,6-1220,0
Минерализа	577,1-2484,5	895,2-723,6	449,1-2780,4	418,4-897,8	361,2-956,9	482,8-2725,5
ция, мг/л						
Пермангана	24,7-112,2	25,6-112,0	13,2-80,0	16,6-64,0	14,8-80,0	19,0-144,0
тная						
окисляемост						

ь, мгО2/л						
CO <sub>2</sub> агр., мг/л	17,6-24,2	до 2,2	до 48,8	2,2-13,2	2,2-22,0	2,2-103,4
Нефтепроду кты, мг/л	0,14	0,12	0,04-0,92	0,12-0,26	0,07	0,08-0,91

<sup>\*-</sup> значения Eh и pH определены в полевых условиях.

Как уже было отмечено выше, процессы преобразования органических веществ происходят при непосредственном участии микроорганизмов, которые в результате своей деятельности на основе органических субстратов потребляют и выделяют вещества, являющиеся окислителями и восстановителями. Такая деятельность микроорганизмов является мощным потенциалзадающим фактором для изменения окислительно-восстановительной обстановки подземного пространства.

Влияние микробиоты на подземную среду активно изучают на кафедре гидрогеологии и инженерной геологии Национального минерально-сырьевого университета «Горный» под руководством доктора геолого-минералогических наук, профессора Дашко Регины Эдуардовны, начиная с 80-х годов прошлого века [2].

Как уже упоминалось выше, микроорганизмы оказывают существенное влияние на состав твердой, жидкой и газовой компоненты грунтов. Они обуславливают разрушение минералов, входящих в состав породы, их трансформацию (переход в другие), образование новых минералов, минерализацию, изменение состава порового раствора, газогенерацию и др. Концентрируясь на поверхности и контактах минеральных частиц посредством адгезии и/или адсорбции, сообщества микроорганизмов формируют биопленки и заключенные в них синтезированные внеклеточные полимерные вещества — продукты метаболизма, составляющие 65-95 % от общей массы биопленки. При этом происходит формирование биогенных структурных связей, меняющих структуру грунта [2]. «Склеивание» частиц грунта продуктами жизнедеятельности вызывает их агрегацию, изменение характера и морфологии порогового пространства. На скорость питания и размножения микроорганизмов в биопленке большое влияние оказывают температура, концентрация веществ, плотность контакта с дисперсными частицами и движение поровой воды.

Взаимодействуя с различными компонентами грунта, микроорганизмы влияют на физикохимические, физико-механические и водные свойства грунтов, а также формирование таких процессов, как снижение фильтрационной способности песков, их переход в состояние плывунов за счет накопления микробной массы и биохимической газогенерации в водонасыщенной толще (Таблица 3).

Таблица 3. Изменение коэффициента фильтрации песков средне-мелкозернистых и разнозернистых в зависимости от величины микробной массы (ММ) (Исторический центр Санкт-Петербурга) [2]

ММ, мкг/г	6	28	62	105	130	140
Коэффициент	4	10 <sup>-1</sup>	2.10-2	8.10 <sup>-3</sup>	10-3	5.10-4
фильтрации, м/сут	4	10	2.10	8.10	10	3.10

Влияние микробиоты на глинистые грунты проявляется также в изменении их прочности во времени  $\tau(t)$ . Согласно экспериментальным исследованиям, характер снижения  $\tau(t)$  может быть выражен в виде уравнения:

$$\tau(t) = A_1 A_2 A_3 A_4 \tau_0$$
 [2],

где  $\tau_0$  — начальная прочность глинистых грунтов; A — коэффициенты снижения прочности глинистых грунтов во времени за счет: разрушения цемента (соединений трехвалентного железа) в восстановительных условиях  $(A_1)$ ; накопление биомассы  $(A_2)$ ; разрыхления грунтов при биохимическом газообразовании  $(A_3)$ ; деградация (аморфизация) глинистой составляющей  $(A_4)$ .

Одним из наиболее ярких примеров влияния микробиотического фактора на изменение гранулометрического состава и свойств песчано-глинистых грунтов служит процесс глееобразования, который протекает в анаэробной обстановке и сопровождается переходом окисных соединений в закисные. При участии микроорганизмов и наличии органического вещества происходит деградация алюмосиликатов и образование новых минеральных веществ, а также смена окислительно-восстановительных условий. Наличие растворенных органических соединений, двухвалентного железа и водорода, метана и углеводородов, при этом отсутствие в среде сульфатов служат показателями глеевой среды (по А. И. Перельману). Особое значение при глееобразовании приобретает анаэробная редукция железа и марганца. В процессе оглеения происходит снижение содержания частиц размером 0,25-0,002 мм и увеличение содержания частиц менее 0,002 мм [2].

Наличие микроорганизмов в подземном пространстве играет определяющую роль в формировании биоагрессивности грунтов. На сегодняшний день биокоррозия считается ключевым процессом в разрушении сооружений и конструкций, находящихся в подземном пространстве. В большинстве случаев за счет жизнедеятельности микроорганизмов образуются агрессивные компоненты - кислоты, щелочи, растворимые

биохимические газы, ферменты, под действием которых происходит снижение устойчивости конструкционных материалов. Среди подземных объектов крупных мегаполисов наиболее подвержены биокоррозии фундаменты и стены подвалов, трубопроводы, тоннели неглубокого и глубокого заложения, а также другие инженерные коммуникации. Агрессивному воздействию микробиоты в различной степени подвержены бетон, железобетон, керамические материалы, дерево, сталь, чугун.

Микробиологическая коррозия может происходить как в аэробных, так и анаэробных условиях (в зависимости от степени насыщенности среды кислородом). Возбудителями аэробной коррозии могут быть тионовые, нитрифицирующие, железобактерии и др.

Наиболее важными в коррозионных процессах бетонов, железобетонов и металлов являются тионовые бактерии, окисляющие сульфиды до серной кислоты и сульфатов:

```
HS^{-}+2O_{2}\rightarrow H^{+}+SO_{4}^{2-}, S_{2}O_{3}^{2-}+2O_{2}+H_{2}0\rightarrow 2H^{+}+2SO_{4}^{2-} [2, 6].
```

Формирование сульфатов приводит к развитию сульфатной коррозии бетона, в результате которой происходит полное разрушение цементного камня — его дезинтеграция за счет образования гидросульфоалюмината кальция, который формируется в виде кристаллогидратов.

Тионовые бактерии вида ferrooxidans способны окислять закисное (двухвалентное) сернокислое железо до окисного (трехвалентного), являющегося чрезвычайно агрессивным по отношению к металлоконструкциям:

```
4\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} [2, 6].
```

Известно, что потеря в весе стальной конструкции за счет биокоррозии может достигать 70 мг на 1 см² за 7 месяцев. В благоприятных условиях для развития тионовых бактерий, процесс биокоррозии может идти непрерывно, создавая угрозу при длительной эксплуатации металлических конструкций, особенно стенок трубопроводов в связи с их утончением.

Нитрифицирующие бактерии и железобактерии различных видов также приводят к разрушению металлических конструкций. Первые – создают агрессивные для металлов кислые среды за счет образования азотной кислоты из аммиака, которым богаты сточные воды; последние же (железобактерии) стимулируют процесс образования ржавчины с образованием гидроксида железа.

При высокой обводненности разреза, застойном гидродинамическом режиме подземных вод, наличии природного или техногенного органического вещества и анаэробной или микроаэрофильной обстановки в толще грунтов создаются благоприятные условия для развития и активизации анаэробных форм микроорганизмов: сульфатредуцирующих, водородобразующих, метанобразующих, аммонифицирующих бактерий.

Сульфатредуцирующие бактерии способны восстанавливать сульфаты с образованием большого количества сероводорода, агрессивного по отношению к бетонам и металлам. Сероводород, попадая в поры бетона, нейтрализует гидроксид кальция, происходит образование кальциевых солей различной растворимости по следующей схеме:

```
H_2S+2H_2O+2OH^- \rightarrow 4H_2+SO_4^{-2} (окисление сероводорода);
```

 $Ca^{2+}+SO_4^{2-}\rightarrow CaSO_4$  (образование сульфата кальция);

 $3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 6H_2O+3CaSO_4+25H_2O\longrightarrow 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3CaSO_4\cdot 31H_2O$  (образование эттрингита, так называемой «цементной бациллы») [6, с. 44].

Разрушение металлических конструкций под действием сероводорода происходит в результате процессов восстановления железа с образованием сульфида железа и гидроокиси через процесс ионизации железа:

```
4Fe+8H^+ \rightarrow 4Fe^{2+}+4H_2;

4Fe^{2+}+H_2S+2OH^-+4H_2O \rightarrow FeS+3Fe^{2+}+6OH^-+6H^+ [7].
```

Сульфатредуцирующие бактерии вызывают активизацию электрохимической коррозии. Установлено, что 50 % всех потерь от коррозии подземных трубопроводов на городских территориях происходит при активном участии сульфатредуцирующих бактерий. Большое количество сульфатредуцирующих бактерий содержится в сточных и канализационных водах.

Продуктом метаболизма водородобразующих бактерий являются органические кислоты, которые увеличивают концентрацию водородных ионов в среде до величины рН=4 и ниже, что повышает агрессивность подземных вод к металлам. Действие водородобразующих бактерий приводит к повышению хрупкости стальных конструкций.

Метанобразующие бактерии встречаются в подземной среде в пределах погребенных болотных отложений, используя в качестве питания продукты первичных и вторичных деструкторов торфа (ацетат,  $CO_2$  и  $H_2$ ). Результатом окисления метана являются вода и диоксид углерода, что усиливает углекислотную агрессивность подземных вод.

Под действием аммонифицирующих бактерий происходит разложение белков, поступающих в подземное пространство с канализационными стоками и образование минерального азота из органического. В результате распада белков в бескислородной среде образуется углекислота, органические кислоты, сероводород и другие соединения, проявляющие агрессивность к конструкционным материалам.

Таким образом, биокоррозионные процессы предопределяют высокую скорость коррозии большинства конструкционных материалов, эксплуатируемых в подземных средах.

## Заключение

Окислительно-восстановительная обстановка подземного пространства оказывает существенное влияние на физико-химические, механические и водные свойства грунтов, предопределяет агрессивность подземных вод и водонасыщенной толщи по отношению к различным элементам подземных сооружений и конструкционным материалам, способствует активизации микробной деятельности и росту численности микроорганизмов, населяющих подземное пространство.

При оценке трансформации компонентов ПП, формирования агрессивновности среды и интенсивности коррозионного воздействия на подземные конструкции основное внимание необходимо уделять исследованиям и наблюдениям за изменением окислительно-восстановительной обстановки водной среды, гидродинамического режима, химического состава подземных вод и микробиологического фактора.

Окислительно-восстановительные процессы, протекающие в подземном пространстве, играют ключевую роль при биохимической трансформации органических соединений, имеющих природное происхождение или поступающих в ПП вследствие техногенных и/или антропогенных факторов (промышленные стоки, загрязнения от систем водоотведения, городские кладбища). Активные биохимические процессы протекают при участии микрофлоры и предопределяют глубокую техногенную трансформацию дисперсной толщи. Значительную роль в разрушении минеральной составляющей грунтов, строительных материалов фундаментов и подземных конструкций играют жизнедеятельность бактерий и продукты их метаболизма – кислот, газов, ферментов.

## Литература

- 1. Мироненко В. А., Шестаков В. М. Основы гидрогеомеханики. М., Недра, 1974. 23-63 с.
- 2. *Дашко Р. Э., Власов Д. Ю., Шидловская А. В.* Геотехника и подземная микробиота. СПб, Институт «ПИ Геореконструкция», 2014. 20-175 с.
- 3. C M  $\Phi$ . Проблема окислительно-восстановительного потенциала в геологии. М., Недра, 1968. 208 с.
- 4. *Щербаков А. В.* Геохимические критерии окислительно-восстановительных обстановок в подземной гидросфере. Сов. геол. № 50, 1956. С. 72-82.
- 5. *Крайнов С. Р., Швец В. М.* Гидрогеохимия. М., Недра, 1992. 101-131 с.
- 6. Дашко Р. Э, Александрова О. Ю., Котюков П. В. и др. Особенности инженерно-геологических условий Санкт-Петербурга. Развитие городов и геотехническое строительство, выпуск № 1/2011. С. 8-11, 41-45.
- 7. *Бельтноков Г. В.* Гидрогеологические и гидрогеохимические особенности территорий городских агломераций. М., АО «Геоинформмарк», 1994. С. 44.
- 8. *Дашко Р. Э., Шидловская А. В. и др.* Роль инженерно-геологических и гидрогеологических факторов при обосновании эксплуатационной надежности подземных транспортных сооружений. Геология крупных городов. Материалы международной конференции. СПб, «Геоинформ», 2009. С. 17-18.
- 9. *Дашко Р. Э., Жукова А. М. и др.* Инженерная геология и геоэкология подземного пространства Санкт-Петербурга: проблемы его освоения и использования. Геология крупных городов. Материалы международной конференции. СПб, «Геоинформ», 2009. С. 18-19.