

УДК 691.5

Плугин А.Н., доктор хим. наук, профессор,
 Плугин А.А., доктор техн. наук, профессор,
 зав. каф. СМКС, УкрГАЗТ, г. Харьков
 Гасан Ю.Г., канд. техн. наук, профессор,
 Червенко Е.Н., ассистент, КНУСА, г. Киев

РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О СТРУКТУРЕ ГИПСОВОГО КАМНЯ

Природа контактов между кристаллогидратными частицами двуводного гипса

В соответствии с имеющимися представлениями, твердение полуводного гипса протекает по механизму, согласно которому в пересыщенном растворе возникает большое количество зародышей $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые растут до устойчивых кристаллов, образующих вначале контакты коагуляционного типа и, соответственно, коагуляционную структуру, являющуюся пластичной и малопрочной. Затем возникают фазовые кристаллизационные контакты, рис. 1 [1], и кристаллизационная структура, обеспечивающая прочность гипсового камня.

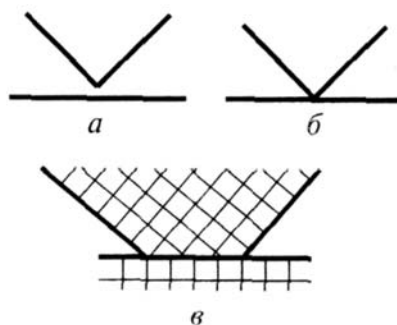


Рисунок 1 - Контакты между частицами:
 а и б – коагуляционные, в - фазовый

В фазовых контактах сцепление частиц обусловлено близкодествующими силами когезии, и переход из объема одной частицы в объем другой осуществляется непрерывно внутри одной фазы [1], т.е., возникают контакты срастания.

А.Ф. Полаком дано термодинамическое доказательство возможности контактообразования по такому механизму [2], при котором фазовые контакты срастания образуются за счет перемещения зародышей по поверхности кристалликов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в зазор между ними. Достоверность такого механизма кристаллизационного срастывания кристалликов гипса, по мнению автора, основывается на понижении свободной энергии зародыша в зазоре, по сравнению с его положением на поверхности. При этом в качестве движущих факторов перемещения зародышей с поверхности частицы в зазор и образования зародышей контактов рассматривается диффузионное перемещение, а также флуктуация, по Фольмеру, и возникновение молекулярных связей между зародышами противоположных поверхностей в зазоре.

Однако такой механизм не учитывает образования двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности кристалликов, а, следовательно, энергии ион-ионного притяжения между потенциал образующим ионом (ПОИ) и противоионом (ПРИ), ион-дипольного притяжения молекул воды к ПОИ (энергия адсорбции молекул воды) и энергии ион-ионного отталкивания между ПРИ в ДЭС. Величины этих энергий намного превышают энергию теплового движения и молекулярного притяжения. Так, энергия теплового движения 1 моля вещества равна 2,435 кДж/моль, а энергия гидратации ПОИ, т.е. связывания воды на поверхности частиц, равна 1641 кДж/моль (для Ca^{2+}), а ион-ионного взаимодействия - еще больше. Об огромной энергии адсорбционного взаимодействия молекул воды с поверхностью свидетельствует и тот факт, что последние молекулы воды удаляются с поверхности твердого тела при температуре около 500-600° С.

Такое преобладание величин энергий ион-ионного и ион-дипольного взаимодействий над энергиями теплового движения и диффузионного перемещения, на наш взгляд, свидетельствует о малой вероятности образования фазовых контактов между кристаллическими частицами двуводного гипса.

Развиваемые нами представления о структуре, прочности и водостойкости гипса, контактах между ее структурными элементами (кристалликами двуводного гипса) основываются на фундаментальных положениях коллоидной химии и физико-химической механики дисперсных систем и материалов, развитых А.Н. Плугиным и А.А. Плугиным с соавт. применительно к вяжущим [3, 4], в том числе гипсу [5]. основополагающим в них являются представления об электроповерхностных потенциалах простых и сложных веществ [6], латеральном электроповерхностном отталкивании между потенциалопределяющими ионами ПОИ и электроповерхностное давление, обусловленное энергией их гидратации. Согласно этим представлениям, полуводный и двуводный гипс обладают

абсолютными $\Psi_{ЭП}^0$ электроповерхностными потенциалами, соответственно, полуводный $\Psi_{ЭП}^0 = 0,21B$ и двуводный $\Psi_{ЭП}^0 = 0,1B$ [5].

При контакте гипса с водой под влиянием абсолютного электроповерхностного потенциала происходит разделение зарядов. При этом образуется ДЭС, и частицы приобретают равновесные электроповерхностные потенциалы (при pH7, для собственной среды гипса). Для продольных

граней блока $\Psi_{ЭП}^P = \Psi_{ЭП}^0 = 0,1B$, что обусловлено выходом на поверхность грани ДЭС пакетов, и отсутствием в них свободной воды [5]. На торцевые грани ДЭС пакетов не выходят, и на них устанавливается равновесный электроповерхностный потенциал:

$$\Psi_{ЭП}^P = 0,1B - 0,059 \cdot pH = 0,1 - 0,059 \cdot 7 = -0,31B$$

Строение кристаллической решетки двуводного гипса

Двуводный гипс обладает явно выраженной слоистой структурой. Два листа, состоящие из анионных групп $[SO_4]^{2-}$ и тесно связанных с ними катионами Ca^{2+} , слагают двойные слои, между которыми расположены молекулы H_2O , что обуславливает совершенную спайность двуводного гипса [7]. По [8], слои (пластинчатые пакеты) в структуре $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ формируют цепи $SO_4-Ca-SO_4$, в которых каждый из тетраэдров сульфат-ионов связан через кислородные атомы с двумя катионами Ca, рис. 2. Эти пакеты держатся вместе водородными мостиковыми связями, рис. 3, рис. 4 [8, 9].

Согласно многочисленным электронно-микроскопическим снимкам (ЭМС) основными структурными элементами двуводного гипса являются крупные длинные кристаллические частицы призматической формы, рис. 5. Они имеют длину до 15 мкм, зачастую образуют параллельные сростки.

Предварительно выполненное увеличение ЭМС на рис. 5 позволило выявить, что крупные призматические кристаллогидраты состоят из маленьких частиц, по форме близких к сферическим. Такие частицы обычно характерны для гелевых частиц, например, гидросиликатного геля порландцемента.

Для уточнения этого на рис. 6 представлен один из характерных ЭМС гидросиликатов кальция с большим увеличением из [10], и на обоих ЭМС на (рис. 5 и рис. 6) выделены и увеличены фрагменты структуры (светлые рамки), рис. 7, рис. 8 в сопоставимом масштабе.

На фрагменте рис. 7 наименьшие светлые частички имеют размер частиц - около 570 Å, а на рис. 8 - около 130 Å (определено при увеличении изображений на экране монитора). Как видим, размер гелевых частиц гипса существенно превышает размер частиц гидросиликатов кальция.

По аналогии с равновесными размерами кристаллогидратов гипса [5, 12], можно предположить, что равновесный размер этих частиц определяется действием сил (энергии) латерального электроповерхностного отталкивания ПОИ, электроповерхностного давления, а также силы притяжения ПОИ к решетке частицы. Сила латерального электроповерхностного отталкивания, а, следовательно, равновесный размер частицы b , в свою очередь, определяются абсолютной величиной

равновесного электроповерхностного потенциала $\Psi_{ЭП}^P$ и расстоянием между ПОИ a_0 , по выражениям:

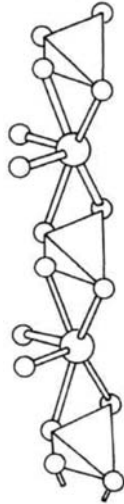


Рисунок 2 - Структура цепи $\text{SO}_4\text{-Ca-SO}_4$

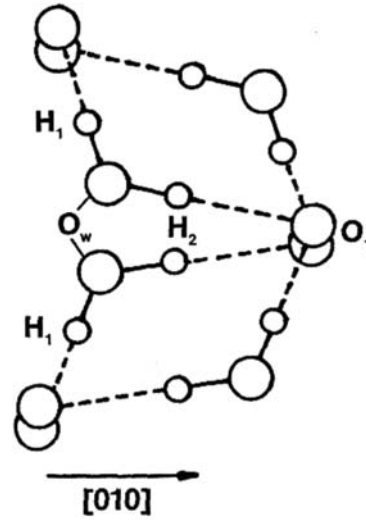


Рисунок 3 - Конфигурация водородных мостиковых связей в $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [8]

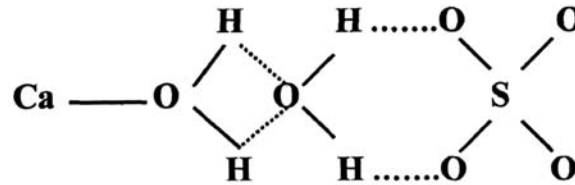


Рисунок 4 - Водородная связь в структуре двухводного гипса [9]

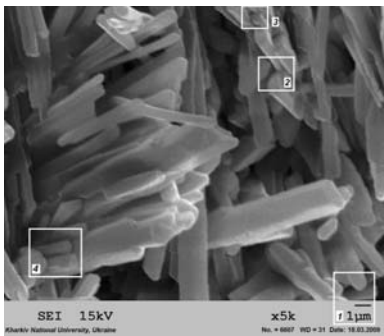


Рисунок 5 - Структурные элементами двухводного гипса [11]

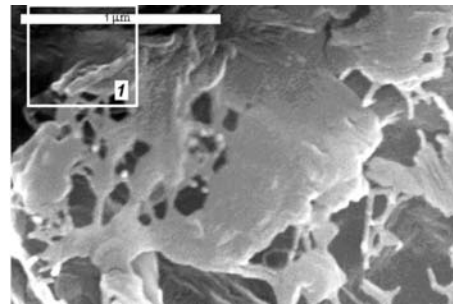


Рисунок 6 - ЭМС гидросиликатов кальция

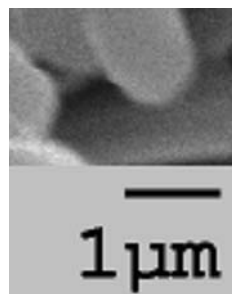


Рисунок 7 - Увеличенный фрагмент (рамка внизу справа) из ЭМС на рис. 5

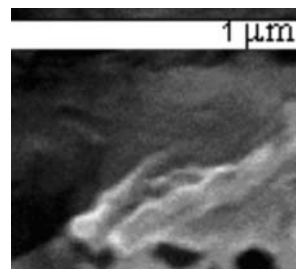


Рисунок 8 - Увеличенный фрагмент из ЭМС на рис. 5

$$b = \frac{4\epsilon\epsilon_0 a_0^3}{z^2 e^2} f_{\text{ПР}} \quad (1)$$

$$a_0 = \sqrt{\frac{1}{n}} = \sqrt{\frac{d_1 \cdot z_1 \cdot e}{\epsilon_1 \epsilon_0 \phi_{\text{ЭП}}^P}} \quad (2)$$

С учетом этих выражений отношение равновесных размеров частиц гипса и гидросиликатного геля определится выражением:

$$\frac{b_{\text{ГИПС}}}{b_{\text{ГСК}}} = \left(\frac{\Psi_{\text{ЭП.ГИПС}}^P}{\Psi_{\text{ЭП.ГСК}}^P} \right)^{1,5} \quad (3)$$

Подставляя потенциалы $\Psi_{\text{ЭП}}^P$ гипса и низкоосновных гидросиликатов кальция, получим:

$$\frac{b_{\text{ГИПС}}}{b_{\text{ГСК}}} = \left(\frac{0,22}{0,1} \right)^{1,5} = 3,26$$

что соответствует действительному отношению размеров этих частиц по данным ЭМС:

$$\frac{b_{\text{ГИПС}}}{b_{\text{ГЕЛЬ}}} = \frac{570}{160} = 3,56$$

Следовательно, кристаллогидратные призматические блоки двуводного гипса возникают из пересыщенного раствора вначале в виде гелеобразных, близких к сферическим, частиц, равновесный размер которых около $570 \times 10^{-10} \text{ м} = 570 \text{ \AA}$, из которых затем образуются крупные призматические блоки кристаллогидратов.

Такой механизм кристаллизации через гелевые частицы соответствует данным работы [13], где показано, что возникновение шарообразных аморфных частиц размером от нескольких сотых мкм до 0,1 мкм – обычное явление при возникновении новой фазы при протекании процесса кристаллизации.

Для визуальной оценки возможности возникновения фазовых контактов между кристалликами $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из приведенных ЭМС выбраны и увеличены наиболее наглядные фрагменты в местах контакта кристаллогидратов, в частности фрагмент 1, рис. 9, из ЭМС на рис. 5, а также фрагменты 1 и 2, рис. 11, из ЭМС на рис. 11.

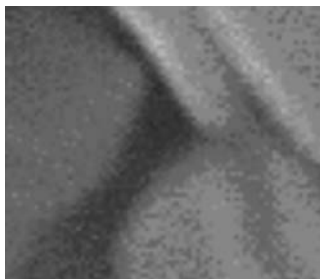


Рисунок 9 - Увеличенный фрагмент 1 (справа внизу) из ЭМС на рис. 5

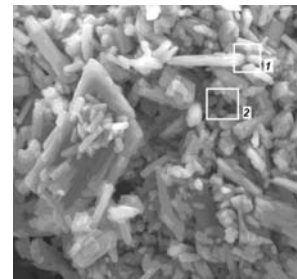


Рисунок 10 - Гипс с хлоридом натрия [14]



**Рисунок 11 - Увеличенные фрагменты
1 (слева) и 2 (справа) из ЭМС на рис. 10**

Из этих фрагментов видно, что фазовые контакты между кристаллогидратами не возникают. Видно также, что кристаллики образовывались из дисперсной системы, дисперсная фаза в которой состоит из маленьких гелевых частиц (как отмечалось, около 570 \AA) за счет их коагуляции.

На основании выявленных нами структурных единиц – небольших гелевых частиц, слагающих кристаллогидратные частицы (блоки), и в развитие представлений по [5] полагаем, что для

маленьких частиц величина силы $f_{ЛАТ}^{ЭП}$ еще недостаточна для их разрушения. Определяющим является электроповерхностное давление от энергии гидратации ПОИ $U_{Г.И.}^{ЭП}$. Для проверки этого предположения выполним на основе исходных расчетных положений по [5] с учетом энергии гидратации ПОИ соответствующие расчеты равновесных размеров кристаллогидратных частиц и выявленных нами гелевых частиц и установим критерии их равновесия.

Равновесный размер гелевых частиц двуводного гипса и определение условий их роста и растворения

По [3], энергия гидратации ПОИ равна:

$$u_{Г.ПОИ}^{ЭП} = \frac{U_{Г.И.}}{2 \times N_A} \quad (4)$$

где $U_{Г.И.}$ – энергия гидратации иона Дж/моль; N_A – число Авогадро ($9,65 \cdot 10^4$ 1/моль)

По существу, электроповерхностная энергия гидратации ПОИ представляет собой ион-дипольное притяжение между ПОИ и гидратированными им молекулами воды. Соответственно, в поверхностном слое воды возникает электроповерхностное давление, которое передается во все стороны одинаково и, следовательно, в латеральном (вдоль поверхности), а также вдоль ребра направления.

Вырежем мысленно на грани призмы (куба) полосу шириной a_0 , равной расстоянию между ПОИ, и длиной, равной длине ребра призмы (размеру гелевой частицы). Энергия электроповерхностного давления на поверхности этой полосы равна:

$$u_{Г.ПОИ}^{ЭП} = \frac{U_{Г.И.}}{2 \cdot N_A \cdot a_0^2} b_{ГЕЛ} \cdot a_0 = \frac{U_{Г.И.} \cdot b_{ГЕЛ}}{2 \cdot N_A \cdot a_0} \quad (5)$$

Это давление передается на реберный (угловой) ПОИ Ca^{2+} , стремясь оторвать его от кристаллической решетки, сформированной из элементов $\text{SO}_4\text{-Ca-SO}_4$, рис. 12. Отрываясь под влиянием давления, создаваемого электроповерхностной гидратацией ПОИ, реберный ПОИ

совершает работу отрыва, равную $f_{ПР} \cdot \delta_{\text{Ca}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}}$.

Сила связи ПОИ с ионом SO_4^{2-} :

$$f_{\text{ПР}} = \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon \epsilon_0 \cdot (\delta_{Ca^{2+}-SO_4^{2-}})^2} \cdot 2 \cdot \cos 45^\circ, \quad (6)$$

где: z – валентности ионов ПОИ Ca^{2+} и аниона SO_4^{2-} ;
 ϵ и ϵ_0 – относительная (между этими ионами) и абсолютная диэлектрические проницаемости ($\epsilon = 1$ и $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$);
 e – заряд электрона ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл).

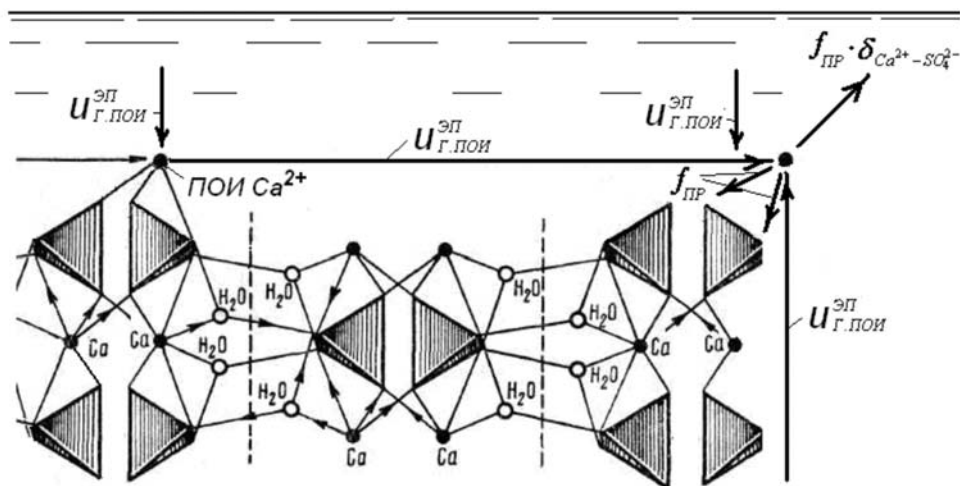


Рисунок 12 - Схема действия давления от энергии электроповерхностной гидратации ПОИ

$u_{\text{Г.ПОИ}}^{\text{ЭП}}$ и работы отрыва реберного ПОИ $f_{\text{ПР}} \cdot \delta_{Ca^{2+}-SO_4^{2-}}$

При этих и ранее вычисленных величинах сила притяжения ПОИ Ca^{2+} к двум анионам SO_4^{2-} , рис. 12:

$$\begin{aligned} f_{\text{ПР}} &= \frac{2 \cdot 2 \cdot 1,6^2 \cdot 10^{-38}}{4 \cdot 3,14 \cdot 1 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 3,77^2 \cdot 10^{-20}} \cdot 2 \cdot 0,707 = \\ &= \frac{10,24 \cdot 10^{-38}}{1580 \cdot 10^{-32}} \cdot 1,41 = 0,91 \cdot 10^{-8} \text{ Н} \end{aligned}$$

где 2 – отражает связь ПОИ Ca^{2+} с двумя анионами SO_4^{2-} .

В изотермических условиях энергия электроповерхностной гидратации переходит в работу отрыва ПОИ

$$u_{\text{Г.ПОИ}}^{\text{ЭП}} = f_{\text{ПР}} \cdot \delta_{Ca^{2+}-SO_4^{2-}}, \quad (7)$$

При подстановке в это уравнение выражения (5) для $u_{\text{Г.ПОИ}}^{\text{ЭП}}$ оно приобретает вид:

$$\frac{U_{\text{Г.И}}}{2 \cdot N_A} \cdot \frac{b_{\text{ГЕЛ}}}{a_0} = 2 f_{\text{ПР}} \cdot \delta_{Ca^{2+}-SO_4^{2-}}, \quad (8)$$

откуда

$$b_{ГЕЛ} = \frac{4 f_{ПР} \cdot \delta_{Ca^{2+}-SO_4^{2-}} \cdot N_A \cdot a_0}{U_{Г.И}} \quad (9)$$

Расстояние между ПОИ на продольной грани двуводного гипса определим по выражению (2):

$$a_0 = \sqrt{\frac{2,53 \cdot 10^{-10} \cdot 2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{1,8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 0,1} \left(\frac{M \cdot Кл}{B} = \frac{M \cdot Кл \cdot M}{Кл} = M^2 \right)} =$$

$$= \sqrt{\frac{8,096 \cdot 10^{-29}}{0,885 \cdot 10^{-12}}} = \sqrt{9,15 \cdot 10^{-18}} = 96 \cdot 10^{-10} \text{ м};$$

При энергии гидратации ПОИ (катиона Ca^{2+}) $U_{Г.И.} = 1641000$ Дж/моль [15].

$$b_{ГЕЛ} = \frac{4 \cdot 0,91 \cdot 10^{-8} \cdot 3,77 \cdot 10^{-10} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 96 \cdot 10^{-10}}{1641000} =$$

$$= \frac{7962 \cdot 10^{-5}}{1,641 \cdot 10^6} = 4,85 \cdot 10^{-8} \text{ м} \approx 500 \text{ \AA},$$

что соответствует среднему размеру наименьших частиц на ЭМС, рис. 7.

Частица такого размера является равновесной. При $u_{Г.ПОИ}^{ЭП} < f_{ПР} \cdot \delta_{Ca^{2+}-SO_4^{2-}}$ частица растёт, а при $u_{Г.ПОИ}^{ЭП} > f_{ПР} \cdot \delta_{Ca^{2+}-SO_4^{2-}}$ растворяется.

Равновесный размер кристаллогидратов двуводного гипса и условия его разрушения и растворения

При росте блока и, соответственно, увеличении размеров увеличивается количество ПОИ на его поверхности, а, следовательно, увеличивается сила латерального (вдоль поверхности)

электроповерхностного отталкивания между ПОИ $f_{ЛАТ}^{ЭП}$.

Эта сила передается на реберный ПОИ и реберную гелевую частицу. Но, т.к. для равновесной гелевой частицы двуводного гипса энергия электроповерхностной гидратации скомпенсирована работой отрыва реберного ПОИ, движущей силой разрушения будет сила

латерального электроповерхностного отталкивания между ПОИ $f_{ЛАТ}^{ЭП}$, величина которой, как отмечалось, увеличивается с увеличением размера блока.

Как отмечалось, строение грани призматического блока двуводного гипса формируют цепи $SO_4-Ca-SO_4$. С учетом этого представлена схема действия силы латерального электроповерхностного

отталкивания $f_{ЛАТ}^{ЭП}$ между ПОИ, действующей на реберный ПОИ или реберную гелевую частицу, рис. 13.

С учетом этой схемы результирующая сила латерального электроповерхностного отталкивания, действующая на реберный ПОИ, определяется выражением:

$$F_{ЛАТ}^{ЭП} = \frac{z^2 e^2 \cdot b}{4 \epsilon \epsilon_0 a_0^3} \cdot \cos 45 \cdot N_{ПОИ.БЛ} \quad , \quad (10)$$

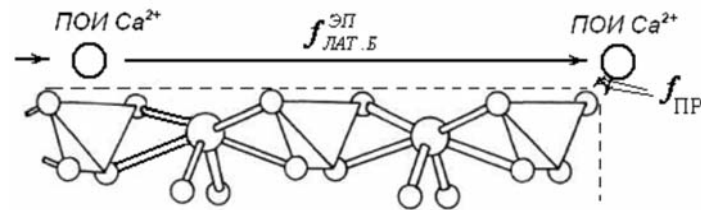


Рисунок 13 - Уточненная схема действия сил $f_{ЛАТ.Б}^{ЭП}$ и $f_{ПР}$

При увеличении $f_{ЛАТ}^{ЭП}$ сверх определенной величины разрушение блока может происходить как за счет отрыва реберных ПОИ, так и за счет отрыва реберных гелевых частиц в торцевой грани блока, в зависимости от величин силы связи ПОИ с решеткой и частицы с блоком. Сравним эти силы.

Сила притяжения ПОИ к решетке блока определяется выражением:

$$F_{ПР} = \frac{z^2 \cdot e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon \epsilon_0 \cdot (\delta_{Ca^{2+}-SO_4^{2-}})^2} \cdot 2 \cdot \cos 45^\circ \quad (11)$$

Подставляя соответствующие величины, получим:

$$\begin{aligned} F_{ПР} &= \frac{2 \cdot 2 \cdot 1,6^2 \cdot 10^{-38}}{4 \cdot 3,14 \cdot 1 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 3,77^2 \cdot 10^{-20}} \cdot 2 \cos 45^\circ = \\ &= \frac{10,24 \cdot 10^{-38}}{1580 \cdot 10^{-32}} \cdot 1,41 \left(\frac{Кл^2}{м^2} = \frac{Кл \cdot В}{м} = \frac{Н \cdot м}{м} \right) = 6,48 \cdot 10^{-9} = 0,91 \cdot 10^{-8} Н \end{aligned}$$

Частицы геля связываются друг с другом через слои, в свою очередь связанные через водородные связи (мостики), рис. 3, рис. 4. С учетом этого сила притяжения между этими частицами

$$F_{ГЕЛ} = f_{ГЕЛ} \cdot N_{ГЕЛ}, \quad (12)$$

В этом выражении $f_{ГЕЛ}$ - сила, приходящаяся на 1 ПОИ:

$$f_{ВС} = \frac{dU_{ВС}}{d\delta_{ВС} \cdot N_A} = \frac{U_{ВС}}{\delta_{ВС} \cdot N_A}, \quad (13)$$

а $N_{ГЕЛ}$ - количество ПОИ на грани частицы геля (кубической формы):

$$N_{ГЕЛ} = \frac{(b_{ГЕЛ})^2}{a_0^2}, \quad (14)$$

При средней величине энергии водородной связи для воды $U_{ВС} = 20000$ Дж/моль и ее длине $l_{ВС} = 1,75 \text{ \AA} = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ м}$:

$$f_{ВС} = \frac{20000}{1,75 \cdot 10^{-10} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} \left(\frac{\frac{Дж}{\text{моль}}}{\frac{м \cdot 1}{\text{моль}}} = Н \right) = 1,9 \cdot 10^{-10} Н$$

$$N_{ГЕЛ} = \frac{(570 \cdot 10^{-10})^2}{(96 \cdot 10^{-10})^2} = 35 \quad F_{ГЕЛ} = 2 \cdot 1,9 \cdot 10^{-10} \cdot 35 \cdot 2 \cdot \cos 45^\circ = 133 \cdot 10^{-10} \cdot 1,41 = 1,88 \cdot 10^{-8} Н$$

что превышает силу связи реберного ПОИ с решеткой блока кристаллогидрата на торцевой грани ($0,91 \cdot 10^{-8}$ Н). В связи с этим блок в продольном направлении будет разрушаться за счет отрыва реберных ПОИ на торцевой грани, т.е. за счет его растворения, сопровождаясь укорочением. Подставляя соответствующие величины, из равенства этих силы определены упрощенные

выражения для $f_{\text{ЛАТ.Б}}^{\text{ЭП}}$ продольной и торцевой граней, соответственно:

$$F_{\text{ЛАТ}}^{\text{ЭП}} = 0,000736 \cdot b(\text{Н}) \quad , \quad (15)$$

$$f_{\text{ЛАТ}}^{\text{ЭП}} = 0,00368 \cdot b(\text{Н}) \quad , \quad (16)$$

По этим равенствам и величинам $F_{\text{ПР}}$ определены поперечный размер двуводного гипса $b = 2500$ nm ($25000 \text{ \AA} = 2,5$ мкм) и продольный $b = 12500$ nm ($1250000 \text{ \AA} = 12,5$ мкм).

Таким образом, первичными элементами структуры двуводного гипса являются гелевые частицы, формирующие затем за счет уплотнения блоки кристаллогидратов. Фазовые контакты между частицами не возникают. Прочность и водостойкость обусловлены возникновением между частицами единичных электрогетерогенных контактов типа ПОИ- H_2O -ПОИ (между торцевой и продольной гранями) и типа $\text{Ca}-\text{H}_2\text{O} \cdots \text{SO}_4$ (\cdots – водородная связь) между продольными гранями частиц кристаллогидратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шукин Е.Д., А.В.Перцов, Е.А.Амелина. Коллоидная химия. – М: Высшая школа, 2006. – 444 с.
2. Полак А.Ф. Тведение мономинеральных вяжущих веществ.- М.: Стройиздат, 1966, 208 с.
3. Плугин А.Н. Электрогетерогенные взаимодействия при твердении цементных вяжущих / Дис. доктора химических наук. – К.: ИКХХВ, 1989. – 282 с.
4. Плугин А.А. Долговечность бетона и железобетона в обводненных сооружениях: Коллоидно-химические основы. Дисс...д.т.н.- Харьков: ХГТУСА, 2005. - 442 с.
5. Плугин А.Н. Механизм структурообразования и дегидратации гипсовых вяжущих / А.Н.Плугин, Х.-Б.Фишер, А.А.Плугин, К.А.Рапина // Зб.наук.праць УкрДАЗТ.- Харків: УкрДАЗТ, 2010.- Вип.115.- С.5-22.
6. О механизме возникновения электроповерхностного потенциала различных веществ в водных растворах / Плугин А.Н., Вдовенко Н.В., Бирюков А.И., Овчаренко Ф.Д. // ДАН СССР.-1988.- Т.298.-№3.-С.656-661.
7. Бетехтин А.Г. Курс минералогии.- М.: Госгеотехиздат, 1956.- 558 с.
8. Examination of the hygro-mechanical stability of crystalline ...H.-U. Hummel, B. Abdussalamow, Iphofen, H.-B. Fischer, J. Stark,. Weimar/Germany. www.bauverlag.de/domains/bauverlag/zk.
9. Mandal Pradip K., Mandal Tanuj K. Anion water in gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) / Cement and Concrete Research. – 32. – 2002.- P. 313–316.
10. Microscopy and Spectroscopy of Stream Rocks with Green Coating caveslime.org/VillaLuz/greenslime/- Microscopy and Spectroscopy of Stream Rocks with Green Coating caveslime.org/VillaLuz/greenslime/-
11. Рапіна К.В. Гіпсові самонівелюючі стяжки з фізико-хімічним стоком вологи: Автореф. Дис... канд. Техн. Наук. – Харків: УкрДАПЗТ, 2009. – 20 с.
12. Плугин А.Н., Плугин А.А. Коллоидно-химические основы прочности и долговечности бетона и конструкций // Строительные материалы. - 2007. - №7 (631). - С. 68-71.
13. Берестнева З. Я., Корецкая Т.А., Каргин В. А. Электронно-микроскопическое изучение алюмокремниевых гелей // Колл. журн. 1955. - Т17, № 3. — С. 196-199.
14. Hee Tai Eun, Yong Sig Ko. Preparation of Gypsum Using STS Sludge and Waste Sulfuric Acid Produced in Iron & Steel Industry / Ind. Eng. Chem. - V. 9. - № 5. – 2003. – P. 614-618.
15. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. - М.: Химия, 1976. - 488 с.