

УДК 624.139:620.193:579.26

**МНОГОФАКТОРНАЯ ОЦЕНКА КОРРОЗИОННОЙ АГРЕССИВНОСТИ
ГРУНТОВ О. КОТЕЛЬНЫЙ (АРКТИКА)**¹Доманский В.О., ¹Рузов И.В., ^{1,2}Доманская О.В., ¹Кулакова А.Ю.¹Тюменский государственный нефтегазовый университет, Тюмень,

e-mail: vdomanskiy@gmail.com;

²Тюменский научный центр СО РАН, Тюмень

Настоящая статья посвящена исследованию грунтов криолитозоны, как коррозионно опасной среды для нефтегазопроводов. Рассматриваются факторы, определяющие коррозионную агрессивность грунтов. Электрохимическая и микробиологическая активность грунтов тесно связана с изменением температуры и режимом протаивания-промерзания верхних горизонтов криолитозоны. Оценивалась коррозионная агрессивность песчаных и глинистых грунтов криолитозоны. Результаты определения удельного электрического сопротивления, плотности катодного тока, анализа водных вытяжек и потеря массы стального образца при трех температурных режимах. Установлено, что увеличение количества циклов замораживания-оттаивания приводит к увеличению потерь массы стального образца в песчаных грунтах и уменьшению в засоленных песчаных и глинистых грунтах. Постоянная отрицательная температура замедляет коррозионные процессы в исследуемых грунтах. В образцах были выявлены аммонифицирующие и тионовые группы бактерий, способные продуцировать минеральные кислоты.

Ключевые слова: многолетнемерзлые породы, коррозия металла, микроорганизмы

**MULTIFACTOR EVALUATION OF GROUNDS CORROSION
OF THE KOTELNY ISLAND (ARCTIC)**¹Domanskii V.O., ¹Ruzov I.V., ^{1,2}Domanskaya O.V., ¹Kulakova A.Y.¹Tyumen State Oil and Gas University, Tyumen, e-mail: vdomanskiy@gmail.com;²Tyumen Scientific Center, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tyumen

This article is devoted to the study of soil permafrost zone as corrosion dangerous environment for oil and gas pipelines. Examines the factors that determine the corrosivity of soils. Electrochemical and soil microbial activity is closely linked to changes in temperature and freezing-thawing mode the upper horizons of the permafrost zone. Estimated corrosiveness sandy and clay soils permafrost zone. The results determine the electrical resistivity, the cathode current density, analysis of aqueous extracts, and the mass loss of the steel sample at three temperatures. An increase in the number of freeze-thaw cycles increases the mass loss of the steel sample in sandy soils and a decrease in the saline sandy and clay soils. The constant negative temperature slows down the corrosion processes in the studied soils. The samples were identified ammonifying bacteria and thiobacteria capable of producing a mineral acid.

Keywords: permafrost, metal corrosion, microorganisms

Развитие промышленной инфраструктуры в Арктической зоне и особенно способов хранения и транспортировки углеводородного сырья требует проведения детальных исследований условий, обусловленных экстремальными природно-климатическими свойствами сред верхних широт.

Известно, что в трубопроводах и емкостях для хранения газа и нефтепродуктов используются углеродистые и низколегированные стали, подверженные самопроизвольному разрушению при взаимодействии с газообразными и жидкими веществами. Часть трубопроводов эксплуатируется при подземной схеме укладки, обеспечивающей меньшие затраты относительно наземной и полуподземной. Соприкасаясь с грунтами, нефтепроводы подвергаются коррозионному разрушению. Внутренняя и внешняя коррозия труб является одной из основных причин аварий. Например,

в ХМАО с 2008 по 2013 гг. зафиксировано 23000 критических коррозионных повреждений (рис. 1) [2, 3, 4, 5].

В существующих нормативных документах описаны только общие требования к оценке коррозионной агрессивности среды, не учитывающие ее динамику под воздействием климатических условий, что снижает эффективность используемых методов защиты, а также повышает риски, связанные с коррозией металла.

Коррозия металла или самопроизвольное разрушение металлических конструкций является следствием химического и электрохимического взаимодействия с окружающей средой [6]. В зависимости от условий, в которых находится металлическое сооружение, выделяют различные виды коррозии: атмосферная, морская, подземная и т.д.

Подземная коррозия (коррозия в почве) зависит от многих факторов: структуры, по-

ристости, влажности, воздухопроницаемости, величины pH , концентрации и состава солей, общей кислотности, а также климатических условий и рельефа местности. Скорость протекания коррозионного процесса может зависеть от наличия на трубе окалина и слоя продуктов коррозии, наличия блуждающих токов, резкого изменения состава, структуры грунтов, содержания солей и пр. [6].

Интенсивность почвенной коррозии возрастает с увеличением уровня насыщенности почвы и грунтов кислородом, и механизм переноса кислорода к поверхности металла более сложный, чем в электролитах. Основным средством доставки кислорода к поверхности металла выступает диффузия газов в поровом пространстве. Скорость диффузии зависит от влажности и объема порового пространства. В условиях неравномерной аэрации, возникают микрогальванические коррозионные зоны, и разрушение металла протекает на тех участках, к которым затруднен доступ кислорода. Ионы хлора и водорода способствуют разрушению оксидной пленки, образующейся на поверхности металла. Кислород, с одной стороны, усиливает коррозионный процесс, а с другой, препятствует, усиливая защитные пленки. Исходя из этого, электрохимический процесс коррозии металла можно разделить на два типа: анодный – переход металла в раствор в виде гидрированных ионов и катодный – ассимиляция избыточных электронов в металле деполяризатором (водородом и кислородом).

В настоящее время коррозионную агрессивность грунтов по отношению к стали оценивают в полевых и лабораторных условиях по удельному электрическому сопротивлению ($\text{Ом} \cdot \text{м}$) и средней плотности катодного тока (А/м^2). Оценка производится по ранжированной шкале («Низкая», «Средняя», «Высокая»), не учитывающей влияния изменений температуры, на происходящие в грунтах физико-химические и биологические процессы.

Одним из самых сложных вопросов является оценка коррозионной агрессивности многолетнемерзлых грунтов, по причине их высокого удельного электрического сопротивления. Работами исследователей доказано, что в криолитозоне происходят химические и биохимические процессы, миграция, новообразование веществ и т.д. Коррозионная активность грунтов криолитозоны объясняется наличием незамерзшей воды, концентрацией в ней ионов водорода, углекислоты и органического вещества [1]. Увеличению скорости коррозии способствуют колебания температуры в слое сезонного промерзания и оттаивания, а также в слое многолетнемерзлого грунта.

При подземной прокладке трубопроводов происходит неизбежное изменение природной среды (нарушение растительного покрова, режима грунтовых вод и надмерзлотных вод и т.д.), а в процессе эксплуатации «теплого» трубопровода происходит оттаивание мерзлых грунтов и изменение физико-химических и теплофизических свойств.



Рис. 1. Аварийность на нефтепромысловых трубопроводах за 2008–2013, ХМАО

При аварийных разливах на промышленных нефтепроводах в окружающую среду попадают углеводороды и различные соли, а также микроорганизмы, представленные аэробными (гетеротрофы, денитрифицирующие, сапрофиты, нефтеокисляющие) и анаэробными (сульфатредуцирующие, тионовые) группами [11].

Сегодня уже не вызывает сомнений, что коррозия металлов под воздействием микроорганизмов и их метаболитов относится к числу важнейших научно-технических проблем. В связи с тем, что трубопроводы эксплуатируются в естественной природной среде, значительная часть коррозионных разрушений происходит за счет деятельности микроорганизмов и их метаболитов, способных изменять физико-химические характеристики среды [7].

При проектировании, строительстве подземных инженерных сооружений и прокладке коммуникаций в криолитозоне следует полнее учитывать влияния микроорганизмов.

Цель работы – комплексное исследование грунтов, как коррозионно-опасной среды, физико-химическими, электролитическими и микробиологическими методами.

Материалы и методы исследования

Для оценки коррозионной агрессивности грунтов о. Котельный, были выбраны два типа грунта – песок и суглинок. Определены физико-химические свойства – гранулометрический состав (с использованием ситового и ареометрического метода), степень засоленности (кондуктометрический метод анализа) и содержание агрессивных ионов в водной вытяжке грунта. Удельное электрическое сопротивление и плотность тока катодной защиты измеряли на анализаторе АКАГ в соответствии с ГОСТ 9.602-2005.

В лабораторном эксперименте были использованы стальные водогазопроводные трубы (Ст. 10) и пластины низкоуглеродистой конструкционной стали 09Г2С (ГОСТ 19282-73). Длина трубы 100 мм, диаметр 22 мм, размер пластин 90 мм×70 мм×5 мм. Для определения коррозионной активности грунтов по потере массы была собрана установка, схема показана на рисунке (рис. 2).

В отличие от стандартной методики нами были изменены температурные условия проведения эксперимента. Эксперимент проводили при трех температурных режимах – при +23 °С, –17 °С и в переменном режиме замораживания-оттаивания. Установку с грунтом помещали в морозильную камеру с температурой –17 °С, включали ток и выдерживали в течение 2 (4, 6) часов, затем установку вынимали и выдерживали в течение 2 (4, 6) часов при комнатной температуре +23 °С. Таким образом проходил один цикл замораживания и оттаивания.

При рассмотрении воздействия микробиологического фактора на коррозионную агрессивность грунтов исследовали три физиологические группы коррозионно-опасных бактерий – аммонифицирую-

щие, сульфатредуцирующие и тионовые. Для обнаружения аммонифицирующих бактерий использовали мясопептонный бульон (МПБ). Признаками процесса развития аммонификаторов являются помутнение среды, образование пленки и осадка, положительная реакция на аммиак с реактивом Несслера. Накопительную культуру сульфатредуцирующих бактерий (СРБ) получали путем культивирования согласно соответствующей методике [10]. Для получения накопительной культуры группы тионовых бактерий использовалась среда Сильвермана и Люндгрена 9К. При наличии тионовых бактерий среда становится мутной через 2–3 дня, и на поверхности появляется пленка молекулярной серы, образующаяся при окислении тиосульфита [9]. Характер развития бактерий оценивался визуально по образованию пленки, осадка или помутнения среды по шкале мутности. Биологическую активность в пробах грунта оценивали по ферментативной активности инвертазы [12].

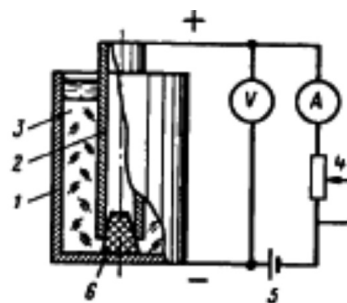


Рис. 2. Схема лабораторной установки: 1 – жестяная банка; 2 – образец стали; 3 – грунт; 4 – источник регулируемого сопротивления и 5 – постоянный ток

Результаты исследования и их обсуждение

Протяженные подземные линии нефтегазопроводов пересекают различные климатические зоны и геолого-географические провинции. Вмещающая сооружения среда – это сложная система, состоящая одновременно из твердых, жидких и газообразных веществ. Скорость коррозии металла в различных грунтах может изменяться в десятки раз, поэтому очень важна детальная характеристика и оценка воздействия среды на металлические конструкции.

В результате гранулометрического анализа исследуемые грунты классифицировали согласно ГОСТ 25100-2011 и классификации В.В. Охотина: П1 – песок крупный; СГ1 – пылеватый средний суглинок; П2 – песок гравелистый; СГ2 – пылеватый средний суглинок; СГ3 – пылеватый легкий суглинок (табл. 1). Воздухопроницаемость грунтов влияет на коррозионную агрессивность, но прямой зависимости между воздухопроницаемостью и скоростью кор-

розии нет. Коррозия может увеличиваться с ростом воздухопроницаемости до известного предела, а затем сильно снижается. Аналогичная закономерность наблюдается и для влажности. Для каждого вида грунта существует значение критической влажности, при котором коррозионные потери достигают максимума (песчаные – 10–20%, глинистые – 15–25%).

Водопроницаемость грунтов определяет размер частиц и содержание органического вещества. На основе результатов изучения органического вещества методом прокаливании пески П1 и П2 были проклассифицированы по ГОСТ 25100-2011 как минеральные (1,37% и 1,42%), СГ2 и СГ3 – органо-минеральные с низким содержанием органики (18,38% и 14,30%), СГ1 – с примесью органического вещества (5,60%).

Для коррозионной активности грунтов основное значение имеет химический состав водорастворимых солей, определяющие свойства порового раствора – электролита. По результатам анализа водной вытяжки определено содержание основных ионов (табл. 2). Исследуемые образцы имеют морской тип засоления и характеризуются по ГОСТ 25100-2011: П1 и П2 – слабо засоленный; СГ1 – средnezасоленный; СГ2 и СГ3 – сильнозасоленный.

Для большинства грунтов pH находится в интервале 6,0–7,5. Щелочные суглинки (pH от 11 до 14) или кислые среды – торф, грунты с высоким содержанием органического вещества ($pH = 3,0–4,0$) отличаются высокой агрессивностью. В зависимости от типа грунта и значения pH , исследуемые грунты можно охарактеризовать: П1, П2, СГ1 – средней коррозионной активности; СГ2 и СГ3 – высокой коррозионной активности. По результатам содержания ионов Cl и pH степень коррозионной активности среды оценивается: П1, П2, СГ1 – средняя; СГ2 и СГ3 – высокая.

Определение степени коррозионной агрессивности грунтов осуществляется на основе измерения двух параметров удельного электрического сопротивления и плотности катодного тока. Электропроводность и электрическое сопротивление грунтов являются изменчивыми и сложно зависимыми характеристиками от минерального состава, структуры грунта, влажности, концентрации порового раствора, температуры и т.д. [8]. Существует мнение, что удельное электрическое сопротивление грунта нужно рассматривать не как показатель, а как признак возможной интенсивной коррозии. В табл. 3 представлены результаты определения удельного электрического сопротивления и плотности катодного тока образцов.

Таблица 1

Гранулометрический состав грунта

Тип грунта	Гранулометрический состав, %										
	Диаметр частиц, мм										
	10	10–5	5–2	2–1	1–0,5	0,5–0,25	0,25–0,1	0,1–0,05	0,05–0,01	0,01–0,005	< 0,005
П1	0	0	0	0	2,83	29,96	45,90	21,32	0	0	0
СГ1	0	0	0	0	0,24	0,34	0,95	26,99	43,94	9,53	18,0
П2	2,58	23,68	36,34	16,39	10,17	3,68	4,25	2,93	0	0	0
СГ2	0	0	0	0	0,5	0	0,3	25,81	43,64	12,30	17,45
СГ3	0	0	0	0	0,34	0,31	0,58	0,52	62,67	21,24	14,34

Таблица 2

Содержание основных ионов

Тип грунта	pH	В мг на 1 кг абсолютно сухого грунта						D_{sal}
		HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\Sigma(K+Na)^+$	
П1	7,47	305,00	213,00	172,80	20,04	24,31	266,57	0,100
СГ1	7,91	183,00	230,75	153,60	400,80	243,12	627,35	0,183
П2	8,08	244,00	390,50	326,40	100,20	60,78	271,16	0,139
СГ2	9,52	1281,00	7206,50	1862,40	200,40	54,70	5705,93	1,631
СГ3	9,03	610,00	6922,50	2169,60	140,28	121,56	5358,94	1,532

Таблица 3

УЭС и плотность катодного тока грунтов

№ п/п	Тип грунта	УЭС	Классификация ГОСТ 9.602-2005	Плотность катодного тока	Классификация ГОСТ 9.602-2005
1	Песок (П1)	94	Низкая	0,07	Средняя
2	Суглинок (СГ1)	24	Средняя	0,17	Средняя
3	Песок (П2)	30	Средняя	0,17	Средняя
4	Суглинок(СГ2)	1	Высокая	0,25	Высокая
5	Суглинок(СГ3)	1	Высокая	0,25	Высокая

Таблица 4

Потеря массы стального образца при разных температурных режимах

№ п/п	Тип грунта	m, г, при t = -17°C	m, г, при t = +23°C	m, г, при t = - 17°C/+ 23°C		
				2 ч	4 ч	6 ч
стальные водогазопроводные трубки (Ст. 10)						
1	П1	0,20	0,63	1,28	—	—
2	СГ1	0,38	2,02	1,06	—	—
3	П2	0,35	2,46	0,96	—	—
4	СГ2	1,43	8,73	9,37	—	—
5	СГ3	1,26	8,38	7,90	—	—
пластины низкоуглеродистой конструкционной стали 09Г2С						
1	П1	0,17	0,31	0,44	0,34	0,31
2	СГ1	0,12	0,96	0,62	0,79	0,90

Таблица 5

Потеря массы стального образца при различной концентрации NaCl и циклической заморозке-оттаивании (2 ч/2 ч)

Тип грунта	NaCl, г	В мг на 1 кг абсолютно сухого грунта						D _{sal}	Потеря массы, г
		HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Σ(K+Na) ⁺		
П1	0,5	427	604	173	30	128	355	0,172	0,46
П1	1	580	1491	192	60	134	954	0,341	1,14
П1	2	366	1704	211	80	73	1112	0,355	1,39
П1	3	244	2379	154	180	219	1085	0,426	1,57
П1	4	732	4988	230	100	122	3270	0,944	2,33
СГ1	0,5	275	675	134	70	176	191	0,152	1,28
СГ1	1	610	1101	134	50	115	731	0,274	1,98
СГ1	3	488	2521	211	70	103	1641	0,503	2,24
СГ2	4	244	4828	173	281	243	2519	0,829	2,5

Электролитический метод определения коррозионной агрессивности грунтов, или метод определения коррозии по потере массы, считается одним из наиболее легко выполнимых лабораторных методов. Результаты исследования по потере массы стальных образцов при разных температурных режимах приводятся в табл. 4 и 5. Для стандартных образцов металлических труб при потере веса коррозионная активность оценивалась: до 1 г – «низкая»; от 1 до 2 г – «средняя», больше двух граммов – «высокая». Так же определяли потерю массы стальной пластины с различной концентрацией NaCl.

На рис. 3 представлены результаты изменения поверхности металлических пластин при использовании электролитического метода.

При определении коррозионной агрессивности в работе исследовалась коррозионно-опасная микрофлора мерзлых грунтов о. Котельный, архипелага Новосибирские острова (табл. 6). Грунты о. Котельный представлены супесями, суглинками, глинами и крупнообломочными породами с высоким содержанием гидрокарбонатов, сульфатов и хлоридов, с высоким показателем влажности и характеризуются слабокислыми условиями поровых растворов (pH 6,0).

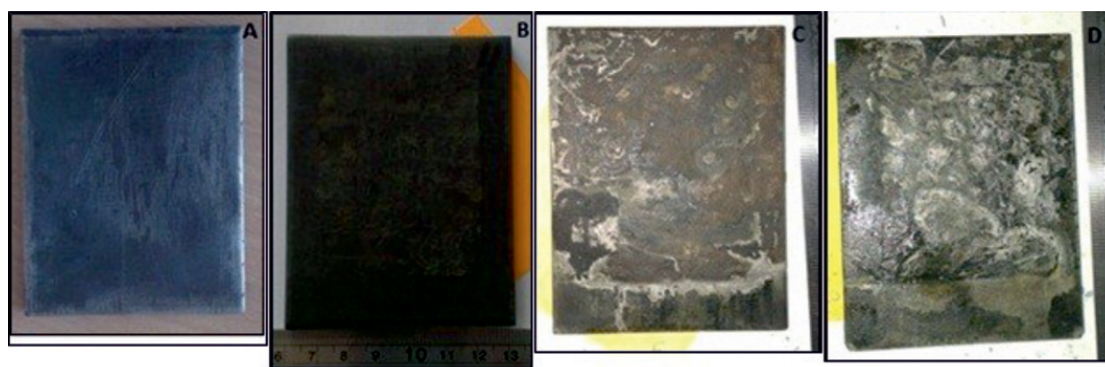


Рис. 3. Поверхность пластин: А – до испытания; В – после замораживания-оттаивания (2 ч/2 ч) в СГ1; С – III и D – СГ1 с добавлением NaCl после замораживания-оттаивания (2 ч/2 ч)

Таблица 6

Оценка коррозионно-опасной микрофлоры и содержания инвертазы в грунтах

Скважина	Глубина, м	Аммонифицирующие бактерии	СРБ	Тионовые бактерии	Инвертаза, мг глюкозы на 1 г за 24 ч	Степень биогенности
1	0,0–0,3	Средний	слабый	Средний	35,884	средняя
1	0,3–0,5	Сильный	Нет роста	Средний	53,111	богатая
1	0,5–0,7	Средний	слабый	Средний	25,067	средняя
1	0,7–1,0	Сильный	слабый	Сильный	36,909	средняя
1	1,0–1,2	Средний	Нет роста	Нет роста	38,227	средняя
1	1,2–1,45	Средний	средний	Сильный	–	
1	1,45–1,7	Сильный	слабый	Средний	18,072	средняя
1	1,7–1,9	Средний	слабый	Средний	9,256	бедная
1	1,9–2,0	Сильный	слабый	Средний	7,141	бедная
1	2,0–2,2	Средний	Нет роста	Средний	5,986	бедная
1	2,2–2,5	Средний	слабый	Сильный	5,986	бедная
1	2,5–2,65	Средний	слабый	Средний	5,710	бедная
1	2,65–2,8	–	средний	Сильный	2,147	бедная
1	2,8–3,2	Средний	–	Сильный	5,287	бедная

Примечание. Слабая степень развития бактерий – среда мутная, без осадка; средняя степень развития – среда мутная, с осадком; сильная степень развития бактерий – среда мутная с хорошо выраженным осадком и образованием пленки.

В результате микробиологического анализа во всех исследуемых образцах обнаружены аммонифицирующие бактерии. Наиболее ярко выражен процесс аммонификации на глубине 1,7–1,9 м. В результате микробиологического анализа сульфатредуцирующие бактерии (СРБ) были обнаружены только в нескольких образцах грунта. Отсутствие СРБ в большинстве исследуемых грунтов может быть связано, на наш взгляд, с неблагоприятными для их развития значениями *pH*. В свою очередь, слабокислую реакцию среды грунтов можно объяснить развитием тионовых бактерий.

Заключение

Понять механизм подземной коррозии металлов и сделать надежную оценку сте-

пени влияния физико-химических и микробиологических процессов в грунтах невозможно без комплексного анализа системы «сооружение-вмещающая среда» и ее динамического изменения.

Экспериментально установлено, что увеличение количества циклов замораживания-оттаивания приводит к увеличению потерь массы стального образца в песчаных грунтах и уменьшает потери массы стального образца в глинистых грунтах. Постоянная отрицательная температура только замедляет коррозионные процессы в песчаных и глинистых грунтах. Для засоленных суглинков и песков о. Котельный характерно увеличение потери массы стального образца с увеличением концентрации *NaCl*. В засоленных песча-

ных грунтах наибольшие потери массы наблюдаются при положительной температуре, а циклическое промораживание-оттаивание уменьшает потери в два раза. Для засоленных глинистых грунтов потери массы при малой продолжительности циклического замораживания-оттаивания сопоставимы с потерями при постоянной положительной температуре.

В образцах грунтов о. Котельный были выявлены аммонифицирующие и тионовые группы бактерий, которые в результате своей деятельности продуцируют сильные минеральные кислоты, ускоряющие развитие коррозии металла. По данным Н.В. Остроумовой, характерной чертой бактериальных сообществ, при оттаивании мерзлых пород и почв является «взрывной рост». Тем самым при оттаивании грунтов о. Котельный создаются благоприятные условия для бурного роста и размножения коррозионно-опасной микрофлоры.

Детальное исследование экстремальных природно-климатических свойств сред верхних широт позволяет качественнее оценить коррозионную агрессивность грунтов, а следовательно, сократить затраты при эксплуатации промышленных систем в Арктике.

Список литературы

1. Великоцкий М.А., Егурцов С.А. К проблеме оценки коррозионной активности многолетнемерзлых дисперсных грунтов криолитозоны // Криосфера Земли. – 2008. – Т. XII, № 3. – С. 50–57.
2. Доклад об экологической ситуации в Ханты-Мансийском автономном округе – Югре в 2010 году. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.prirodnadzor.admhmao.ru/wps/portal/env/home/statisticheskaja-informacija> (дата обращения 10.12.2015).
3. Доклад об экологической ситуации в Ханты-Мансийском автономном округе – Югре в 2011 году. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.prirodnadzor.admhmao.ru/wps/portal/env/home/statisticheskaja-informacija> (дата обращения 10.12.2015).
4. Доклад об экологической ситуации в Ханты-Мансийском автономном округе – Югре в 2012 году. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.prirodnadzor.admhmao.ru/wps/portal/env/home/statisticheskaja-informacija> (дата обращения 10.12.2015).
5. Доклад об экологической ситуации в Ханты-Мансийском автономном округе – Югре в 2013 году. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.prirodnadzor.admhmao.ru/wps/portal/env/home/statisticheskaja-informacija> (дата обращения 10.12.2015).
6. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 475 с.
7. Максимович Н.Г., Хмурчик В.Т. Влияние микроорганизмов на минеральный состав и свойства грунтов // Вестник Пермского университета. – 2012. – Вып. № 3 (16). – С. 47–54.
8. Мельников В.П. Электрофизические исследования мерзлых пород. – Новосибирск, «Наука», 1977. – 108 с.
9. Нетрусов А.И. Практикум по микробиологии. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 608 с.
10. РД 39-0147103-350-89. Руководящий документ. Оценка бактерицидной эффективности реагентов относительно адгезированных клеток сульфатовосстанавливающих бактерий при лабораторных испытаниях (утв. ВНИИСПТ нефть 09.03.1989).
11. Сваровская Л.И., Алтунина Л.К. Активность почвенной микрофлоры в условиях нефтяных загрязнений // Биотехнология. – 2004. – № 3. – С. 63–69.
12. Хазиев Ф.Х. Методы почвенной энзимологии. – Издательство: Наука, 2005. – 252 с.