

Санкт-Петербургский государственный университет

ЕВЕНКОВА Татьяна Дмитриевна

Выпускная квалификационная работа

**Оценка влияния постоянных токов системы электрохимической
защиты трубопроводов от коррозии на структуру глинистых
грунтов**

Уровень образования: магистратура

Направление: 05.04.01 «Геология»

Основная образовательная программа: ВМ.5798 «Гидрогеология и инженерная геология»

Научный руководитель: зав.
каф. гидрогеологии и
инженерной геологии
Ин-та наук о Земле,
к.г.-м. н., доцент
Бурлуцкий Станислав
Борисович

Рецензент: главный
специалист, ЗАО
«Трубопроводные
системы и технологии»,
к.г.-м.н. Яблучанский
Анатолий Игнатьевич

Санкт-Петербург
2023

Содержание

Введение	3
Глава 1. Коррозия и электрохимическая защита металлических сооружений	5
Теоретические аспекты возникновения коррозии	5
Особенности коррозионного процесса в грунтах	6
Защита от подземной коррозии	14
Катодная защита.....	15
Выводы к главе 1	16
Глава 2. Строение глинистого грунта.....	18
Структура грунта	18
Межфазная граница с твердой компонентой.....	22
Электропреобразование структуры глинистого грунта	23
Выводы к главе 2	25
Глава 3. Геологическое строение территории	27
Выводы к главе 3	35
Глава 4. Основные результаты исследования.....	36
Материалы и методы исследования	36
Результаты исследования	39
Выводы к главе 4.....	55
Заключение.....	57
Список литературы.....	58
Приложения	63

Введение

На данный момент воздействие постоянных электрических токов на грунт достаточно хорошо изучено и применяется при очистке, мелиорации, закреплении слабых грунтов и т. д. грунта. Такие методы, использующие электрохимический принцип работы, в основном, улучшают свойства грунта в анодном пространстве, а именно: уплотняют, осушают и удаляют различные соли и поллютанты (Королев, 2015; Чувакин, 2017; Mohammad et al, 2022; Vocciante et al, 2021). Главная особенность электрохимических методов - наличие водоотводных систем близи катода. Но, несмотря на изученность свойств грунтов при наложении на них электрического поля, большинство исследований проводились в дренированных условиях или при искусственном удалении воды. Помимо этого, работ, где изучается электропреобразование структуры грунта в целом, почти не проводилось.

Эксплуатация подземных металлических сооружений всегда сопровождается рисками возникновения отказов по причине коррозионных процессов. Для борьбы с коррозией используют электрохимическую защиту трубопроводов, в том числе и катодную поляризацию, которая применяется на протяжении всего срока эксплуатации сооружения (более 10 лет). Однако при организации катодной защиты не учитывается влияние токов на грунт, особенно скопление воды рядом с трубопроводом. Так, при понижении плотности тока в результате упрочнения грунта в анодном пространстве и миграции электроосмотической воды в сторону трубопровода, могут создаваться условия, благоприятствующие дальнейшему протеканию коррозионных процессов. В зависимости от множества факторов среды в околочатодном пространстве может происходить ухудшение свойств и преобразование структуры грунта, вследствие чего может повышаться коррозионная агрессивность и формироваться техногенно-измененный грунт.

Целью данного исследования является оценка изменения структуры глинистого грунта под действием токов катодной защиты трубопроводов.

Для достижения цели были выполнены следующие задачи:

1. выполнение физического моделирования работы катодной защиты в недренированных условиях на образце глинистого грунта;
2. определение физических свойств, гранулометрического состава и рН грунта лабораторными методами;
3. выявление реологических особенностей;
4. изучение микроструктуры грунта с помощью анализатора удельной поверхности, рентгеновской микротомографии, атомно-силовой и электронной микроскопии.

Автор выражает особую благодарность Бурлуцкому Станиславу Борисовичу, Лаздовской Марине Артуровне, Караму Жоржу Симоновичу, Зубкову Борису Борисовичу, Орловскому Александру Андреевичу, Кропотовой Ксении Сергеевне и Научному парку СПбГУ за помощь в проведении данного исследования.

Глава 1. Коррозия и электрохимическая защита металлических сооружений

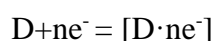
Теоретические аспекты возникновения коррозии

«Коррозией металлов называют самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой.» (Жук, 1976). Самопроизвольное протекание коррозии в первую очередь связано с термодинамической неустойчивостью металла, так как вещество стремится перейти в более энергетически стабильное состояние. Коррозионные процессы относятся к окислительно-восстановительным реакциям, где восстановителем является металл, а окислителем – агрессивная среда. Из приведенного выше определения видно, что по механизму протекания выделяют два главных процесса, а именно: химическую и электрохимическую коррозию. Если химическая коррозия характерна для сред (газовая, жидкая), не проводящих электрический ток, то электрохимический коррозионный процесс протекает в тех средах, где наблюдается ионная проводимость (Петрова и др., 2016). Так, при химической газовой коррозии окисление происходит при контакте газа с поверхностью металла, но только при полном отсутствии конденсированной влаги и при высокой температуре. В неэлектропроводной жидкой среде коррозионный процесс вызывается агрессивностью раствора (Бурлуцкий, Еремеева, 2020). Электрохимическая коррозия связана с появлением электрического тока, основанного на взаимодействии неоднородного (гетерогенного) металла с электролитом (природная вода, растворы солей, почва, грунт и т. д.). Данная неоднородность характеризуется не только составом сплавов, но и различными микроскопическими включениями. Таким образом, возникновение электрической энергии за счет химической реакции по своей сути является гальваническим элементом.

Металлические сооружения, находящиеся в почве, грунте, являются системой металл-электролит. В результате неоднородности любого металла на стенках трубопровода могут возникать микро- и макрогальванические элементы. В ходе окисления электролитом металла, вещество теряет электрон/ны. Процесс представленный ниже, называется анодной реакцией.

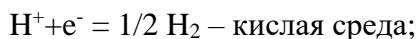


После высвобождения свободные электроны, начинают перемещаться по металлу в сторону катода, где расходуются в реакции восстановления ионов/молекул (деполяризатора).

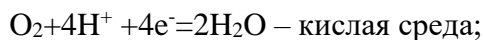


Такая реакция называется катодной и в зависимости от состава электролита имеет различную природу химического взаимодействия. Наиболее распространенные катодные реакции следующие:

Водородная деполяризация



Кислородная деполяризация



$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$ - нейтральная и щелочная среда. Кислород является главным деполяризатором при протекании коррозионных процессов.

Дальнейшее движение ионов через электролит замыкает электрическую цепь (рис. 1). Стоит отметить, что при коррозии подземных трубопроводов расстояние между анодными и катодными участками может измеряться в километрах.

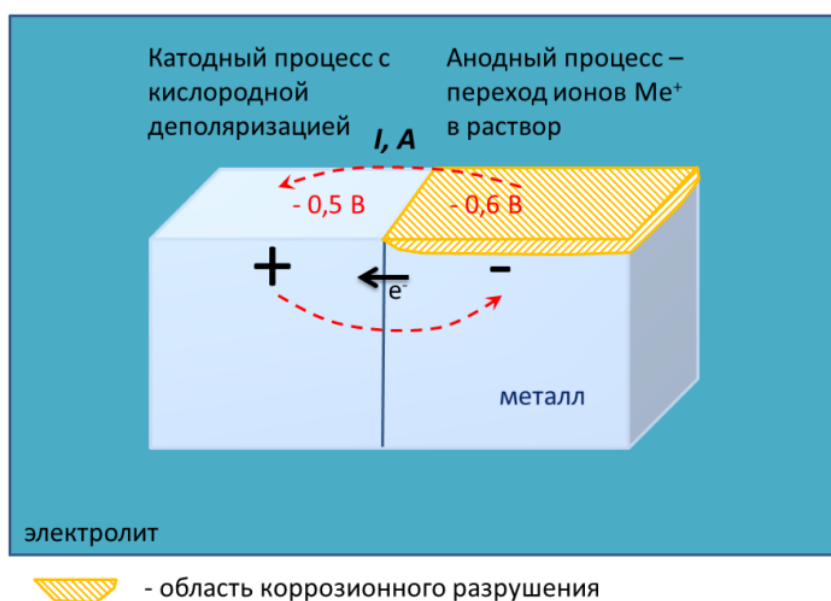


Рисунок 1. Образование электрохимической цепи (Бурлуцкий, Еремеева, 2020).

Возможность протекания данного процесса определяется энергией Гиббса (ΔG). Самопроизвольное протекание реакции возможно только тогда, когда в системе металл-электролит $\Delta G < 0$, т.е. система стремится в более термодинамически устойчивое окисленное состояние. Термодинамической характеристикой активности окислительно-восстановительных реакций на поверхности металла является электродный потенциал. Разность потенциалов анодной и катодной реакции связано с энергией Гиббса.

$$\Delta E = E_{\text{K}} - E_{\text{A}},$$

$\Delta G = -\Delta E n F$, где F – число Фарадея, n – число электронов, затрачиваемых в реакции (Медведева и др., 2013).

Таким образом, чем больше значение разности потенциалов, тем меньше будет величина энергии Гиббса, тем самым увеличивается возможность возникновения коррозии.

Особенности коррозионного процесса в грунтах

Грунт – это сложная динамическая система, состоящая из твердых, жидких,

газообразных и биотических элементов. Объемное содержание этих компонентов может быть различным. Твердая составляющая представлена в основном минералами, органическим веществом и кристаллами льда, жидкая – водой и ее растворами, газообразная – газами природного и техногенного происхождения, биотическая – макро- и микроорганизмами (Трофимов и др., 2005). Различное содержание тех или иных компонентов грунта и их непрерывное взаимодействие определяет степень агрессивности грунта по отношению к трубопроводу. Основными факторами при определении скорости подземной коррозии являются:

- тип, структура и гранулометрический состав грунта;
- влажность грунта, качественный и количественный химический состав грунтовых вод, водородный показатель электролита (рН);
- воздухопроницаемость;
- удельное электрическое сопротивление грунтов;
- микробиологический фон;
- природные условия;
- состав металла и конструктивные особенности (Бурлуцкий, Еремеева, 2020).

Наибольшая часть подземных трубопроводов расположено в дисперсных грунтах на глубине не более 2 м. Согласно ГОСТ 25100-2020 «Грунты. Классификация» размер фракций дисперсного грунта может составлять, как $d > 800$ мм, так и $d \leq 0,002$ мм. При таком разбросе важно понимать, что опасность появления коррозионных разрушений возникает в грунтах аэрируемых и способных удерживать влагу. Характеристикой взаимодействия минеральной части с другими фазами грунта является удельная поверхность:

$S_{уд} = S/m$ (m^2/g), где S – суммарная площадь поверхности частиц, m – масса твердых компонентов грунта.

Значения удельной поверхности зависят от дисперсности грунта, формы, поверхности частиц, строения и характера распределения пор. Максимальные значения удельной поверхности наблюдаются в системах с высокой дисперсностью и шероховатостью поверхности, с низкой степенью окатанности частиц. Данная характеристика определяет многие свойства грунта, такие как: проницаемость, адсорбционная способность, влагоемкость и т.д. Ниже представлен ряд наибольших значений $S_{уд}$ по типу грунтов:

Глина тяжелая > глина > суглинок/супесь > песчаный грунт (Трофимов и др., 2005).

Следовательно, при возрастании значения удельной поверхности увеличивается гидрофильность грунта, тем самым объясняется свойство глин удерживать влагу. Песок же

из-за низких значений $S_{уд}$, которое по своей сути определяет степень трения воды/раствора о скелет системы, дренирует воду, поэтому воздухопроницаемость у него выше. Несмотря на это, при формировании благоприятной среды для коррозионного процесса необходимо, чтобы одновременно проходили как катодная, так и анодная реакции, поэтому поровое пространство среды должно включать и кислород, и электролит. В результате географического и геологического разнообразия условий могут возникать обстановки, подходящие для протекания коррозионного процесса.

Влага в составе грунтового массива является одним из главных факторов возникновения коррозии. Однако в качестве электролита может выступать только свободная вода, занимающая поровое пространство. Слой воды, связанный с минеральной частицей, не является электролитом и не препятствует воздухопроницаемости системы (Притула, 2003). Свободная же вода, заполняя поры, блокирует доступ газового кислорода к металлу. Остальные формы кислорода (растворенного, сорбированного твердой фазой) незначительны по концентрации и существенного эффекта в электрохимический процесс не приносят. В зависимости от величины влажности в грунте коррозионные процессы либо активизируются, либо полностью отсутствуют. Однако для каждого типа грунта процент влажности, при которой наступает коррозия, разный. При минимальных значениях влажности, т.е. электролита, электрохимическая коррозия начинает затухать или вообще не возникает. Для глин максимальные скорости коррозии наблюдаются в диапазонах влажности от 10-25%, дальнейшее увеличение влажности снижает скорость электрохимической коррозии (Притула, 2003). Для всех типов грунтов отмечено, что при увеличении влажности скорость коррозии возрастает, однако наступает такой момент, когда скорость коррозии начинает падать при дальнейшем повышении влаги в грунте. Обычно такое пороговое значение называют критической точкой влажности (Wasim et al, 2018; Cole and Marney, 2012). Несмотря на это, существуют исследования, которые указывают, что при снижении влаги, т.е. при уменьшении площади соприкосновения металла с электролитом, процесс коррозии начинает локализоваться и скорость такого повреждения может быть даже выше (Akkouche et al, 2016; Azoor et al, 2019). Дополнительно к этому, локализация коррозии возможна при формировании на анодной части неравномерной пленки оксидов металлов, которые огораживают металл от взаимодействия с электролитом. Формирование оксидной пленки также зависит от влажности грунта. При низких содержаниях электролита в порах грунта анодные и катодные участки располагаются в непосредственной близости друг от друга. Следовательно, ионы, например Fe^{2+} , образующиеся в анодной зоне начинают реагировать с OH^- группой, выделяющейся в области катода, в результате чего образуется соединение

$\text{Fe}(\text{OH})_2$, которое выпадает на поверхность металла и выступает в качестве защитного слоя. В грунте с высокой влажностью, где катодная и анодная область разделены большим расстоянием, ион металла мигрирует и не вступают в реакцию с гидроксидом, т.е. не формируется защитная пленка, препятствующая протеканию коррозии (Ezuber et al, 2021).

Между тем некоторыми исследователями не было выявлено зависимости скорости коррозии от влажности и дисперсности грунта. По их мнению, данные характеристики являются второстепенными в формировании повреждений по причине коррозии, когда как основополагающими являются химический, микробиологический состав грунта и наличие загрязнителей (Norhazilan et al, 2012). Так, например, было выявлено, что формирование локальной коррозии при пониженных значениях влажности связано с большим поступлением кислорода к металлу и высокими концентрациями ионов в растворе (Cole and Marney, 2012). Другие же ученые получили корреляционную зависимость скорости сплошной коррозии от влажности, однако делают акцент на том, что главным фактором активизации коррозии является концентрация химических элементов в электролите и микробиологический состав грунта, нежели величина влажности и дисперсность грунта (Yahaya et al, 2011). Стоит заметить, что в основном химический состав грунтового раствора рассматривается в качестве второстепенного параметра, так как активизация механизмов коррозии по причине содержания неорганических соединений возникает при достижении их концентраций порогового значения (Kim et al, 2021).

На коррозионные свойства почвенного электролита влияет качественный и количественный состав неорганических соединений, в особенности водорастворимые формы. Состав электролита в основном представлен следующими ионами: HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ; Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ (Медведева и др., 2013). Преобладающее содержание в грунтовом электролите двухвалентных металлов, аммония и анионов сильных кислот повышают коррозионную агрессивность грунта, в то время как присутствие анионов слабых кислот и катионов одновалентных металлов уменьшают скорость электрохимической коррозии. Увеличение концентрации солей в электролите может повышать скорость протекания электрохимического процесса в грунте, но только до определенного момента. В засоленном грунте скорость коррозии затухает. Данная особенность связана с повышенной гидрофильностью и пониженной аэрируемостью засоленных грунтов. Также замедление коррозии зависит от времени нахождения металла в электролите. Связано это с образованием защитной оксидной пленки, которая препятствует течению катодной реакции на поверхности металла. Однако известно, что присутствие в растворе хлоридов и сульфатов уменьшает оксидную пленку, что указывает на повышенную агрессивность рассмотренных анионов (Притула, 2003). Помимо этого, Cl^-

формируют локальную, а SO_4^{2-} - сплошную коррозию, которая по мере увеличения содержания солей становится более выраженной (Rossi et al, 2022).

В состав электролита входят также ионы H^+ и OH^- . Концентрация свободных ионов водорода является мерой кислотности раствора, которая измеряется с помощью водородного показателя (pH). Состав сплава металла определяет устойчивость конструкции к определенному диапазону кислотности среды. Поэтому активизация коррозионных процессов может происходить как в кислой (pH <7), так и в щелочной среде (pH >7). Наиболее агрессивной средой для металлов является кислотная (Притула, 2003). Хотя pH среды до сих пор используют в качестве фактора обнаружения агрессивности грунта по отношению к металлу, многие исследователи не выявили корреляционной зависимости скорости коррозии и водородного показателя грунта. Такие исследования проводились для различных составов металла и единственным признаком коррозии остаются низкие значения pH, однако в некоторых случаях высокая кислотность среды так же не является главным фактором коррозионного повреждения конструкций (Wasim et al, 2018). По мнению некоторых ученых важность pH состоит в определении термодинамически устойчивых форм элементов. Для таких целей используют диаграммы, у которых на оси абсцисс откладывается значение pH, а на оси ординат окислительно-восстановительный потенциал раствора (Eh). Наиболее используемые в науке о коррозии – это диаграммы электрохимического равновесия, созданные М. Пурбэ (рис. 2). С помощью таких диаграмм можно определять преобладающие условия, в которых вероятно формирование продуктов коррозии, уменьшающие скорость ее протекания (Kim et al, 2021).

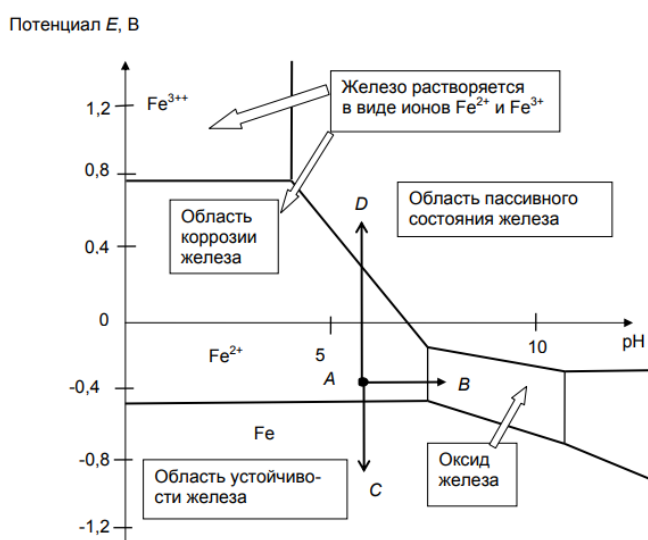


Рисунок 2. Упрощенная диаграмма Пурбе для системы железо-вода. Точка А – естественный потенциал железа; В – изменение потенциала путем повышения pH; С – уменьшение потенциала с помощью катодной поляризации; D – увеличение потенциала с

помощью анодной поляризации (Петрова и др, 2016).

Для образования электрохимической коррозии необходимо, чтобы в системе присутствовал деполяризатор. Самым распространенным деполяризатором при подземной коррозии является свободный кислород. Помимо кислорода, газовая составляющая грунта может содержать различные элементы. Газовая компонента в грунте бывает природного и техногенного происхождения. Среди газов природного происхождения выделяют геологический, атмосферный и биологический типы (Трофимов и др., 2005). Так как сети подземных коммуникаций располагаются в приповерхностной зоне грунтовой толщи, то наиболее влияющими на коррозионные свойства грунта являются газы атмосферного и биологического происхождения. В зоне аэрации присутствуют преимущественно CO_2 , N_2 , O_2 . Из-за пространственной изменчивости грунта вдоль трубопроводов состав данной компоненты может меняться как качественно, так и количественно. Для биологического типа распространенными газами являются метан, азот, углекислый газ, сероводород и водород. Грунтовые газы могут переходить в жидкую компоненту в результате их способности растворяться в воде. Наиболее растворимыми газами являются углекислый газ и сероводород. Переход в электролит обычно сопровождается понижением pH, так как данные вещества способствуют образованию в растворе кислот. Доля растворенного метана и азота невелика из-за их малой химической активности. Процент растворенного кислорода так же невелик. Так как CH_4 и N_2 являются инертными газами, то наиболее опасным в коррозионном отношении является свободный кислород (Медведева и др., 2013). В бескислородной водонасыщенной среде главным деполяризатором является водород, однако коррозионные процессы, вызванные H^+ , не такие интенсивные, как при наличии в порах свободного кислорода. В аэрируемых грунтовых толщах скорость коррозии постепенно снижается в результате образования защитного слоя продуктов коррозии на анодном участке, в то время как в хорошо удерживающих влагу грунтах при повышении влажности формирование оксидной/гидроксидной пленки затрудняется в результате увеличения миграции элементов внутри раствора, т.е. протекание коррозионных процессов, до наступления критической точки влажности, становится более интенсивным (Azoog, 2019). По статистическим исследованиям некоторых ученых классифицировать грунты по коррозионной агрессивности необходимо по уровню аэрации массива, так как выявленная зависимость между характером протекания коррозии и кислородом является наиболее высокой, нежели при рассмотрении других коррозионных свойств грунта (Wang et al, 2018).

Характеристикой, определяющей способность среды к сопротивлению прохождению электрического тока, является удельное электрическое сопротивление (УЭС). Данная величина является одним из факторов при рассмотрении коррозионной агрессивности почв.

Общеизвестно, что наиболее электропроводящую среду имеют глинистые, наименее – песчаные грунты. Поэтому из-за низких значений УЭС в глинистых грунтах протекание коррозионных процессов становится более вероятным. С другой стороны, существует множество исследований как в полевых, так и в лабораторных условиях, где связь между УЭС и коррозией не была обнаружена. Так, например, некоторыми учеными вдоль трубопровода проводились замеры удельного электрического сопротивления, которые в дальнейшем сопоставлялись с данными по коррозионным повреждениям трубопроводов. В ходе анализа результатов выявленные аварии по причине коррозии были и при низких, и при высоких значениях УЭС (Melchers and Wells, 2018). В других исследованиях, наивысшая скорость коррозии металла наблюдалась в грунтах с высоким значением удельного электрического сопротивления, в то время как в грунтах с низким УЭС фиксировали малую степень коррозионного воздействия (Cole and Marney, 2012). Также отмечается, что корреляция между удельным электрическим сопротивлением и коррозией возможна при недлительном воздействии грунта на металл. При долгосрочных наблюдениях связь между параметрами становится слабой из-за образования продуктов коррозии на поверхности металла (Wang et al, 2018). Отметим, что удельное электрическое сопротивление определяется для всей системы в целом, однако при объяснении локализации коррозии, в том числе в грунтах с высоким значением УЭС, данный параметр бесполезен. Объясняется это неравномерностью структуры и пространственного расположения минеральной фазы грунта. Даже при низком проценте влажности грунтовый массив может иметь участки, где капиллярные каналы или поры заняты частично кислородом и водой. При контакте таких областей с поверхностью металлов возникают микрогальванические элементы, т.е. происходит локализация коррозии (Melchers and Wells, 2018). Таким образом, можно утверждать, что удельное электрическое сопротивление довольно чувствительный параметр, который зависит от многих факторов рассматриваемого грунта: влажность, химический состав электролита, гранулометрический состав, структура, наличие загрязняющих веществ, условия окружающей среды и т.д. Из-за динамического изменения УЭС среды во времени в результате суммарного эффекта различных параметров грунта, данную величину начинают рассматривать в качестве косвенного фактора при выявлении агрессивности грунтового массива (Медведева и др., 2013).

Аккумуляция микроорганизмов на трубопроводах всегда сопровождается рисками возникновения аварий по причине коррозии. В местах скопления микроорганизмов скорость коррозии достигает высоких значений, а участками поражения могут быть любые участки трубопровода. Наиболее разнообразный численный и видовой состав

микроорганизмов встречается в грунтах, обогащенных органическим веществом и/или загрязненных различными веществами техногенного характера (Дашко, Перевощикова, 2012). Главную опасность для металлических сооружений представляют анаэробные сульфатвосстанавливающие и аэробные сероокисляющие бактерии. Первые бактерии встречаются в водонасыщенных грунтах. В ходе образования сульфатвосстанавливающими микроорганизмами биопленки на поверхности металла формируются участки с различными концентрациями кислорода, тем самым возникают условия формирования анодных реакций. Помимо этого, продуктом их жизнедеятельности является сероводород, который, входя в состав электролита, понижает кислотность среды. Также существуют исследования, где указывается, что в зависимости от состава питательных веществ в растворе те же бактерии могут оказывать эффект ингибирования на процессы коррозии (Wasim et al, 2018). Сероокисляющие же бактерии напрямую не формируют условия для электрохимической коррозии, но в ходе растворения их продуктов дыхания в воде образуется серная кислота, которая является химически агрессивным веществом по отношению к металлу (Медведева и др., 2013). Чаще всего в грунте встречаются как анаэробные бактерии, так и аэробные. Так, во влажном грунте на поверхности биопленок анаэробных бактерий могут обитать микроорганизмы, потребляющие кислород. Поэтому при сосуществовании различных бактерий возникает особая сложность при определении отдельного эффекта конкретного микроорганизма (Spark et al, 2020). Грибные культуры также входят в число микроорганизмов, понижающих устойчивость металла к биоповреждениям. Обитание на поверхности металла бактерий и микромицет усиливает протекание коррозионных процессов (Дашко, Перевощикова, 2012).

Помимо факторов, рассмотренных выше, существует ряд других причин, влияющих на коррозионные процессы. Из макропараметров выделяют следующие: климатические, ландшафтные и гидрогеологические особенности территории. Так, например, в зависимости от рельефа могут создаваться условия для застоя воды, резкие колебания температур могут привести к растрескиванию глинистого грунта, значения атмосферного давления регулируют проникновение газов в грунт и т. д. Дополнительно к этому, особую роль играет выбранный состав металла, наличие швов и контактов с другими металлами; возникновение блуждающих постоянных и переменных токов и т.д. (Cole and Marney, 2012; Wang et al, 2018; Медведева и др., 2013).

Таким образом, споры о вкладе тех или иных факторов среды на коррозионную агрессивность грунта продолжают до сих пор. Влияние влажности, воздухопроницаемости и микроорганизмов наименьшим образом подвергается сомнениям при выявлении коррозионных процессов. По нашему мнению, определение доминирующих

параметров, влияющих на интенсивность коррозии, необходимо проводить отдельно для каждого конкретного случая. Кроме того, следует учитывать их изменение во времени и в пространстве.

Защита от подземной коррозии

Ввиду химической неустойчивости большинства металлов, конструкции, состоящие из них, подвержены разрушению в результате возникновения коррозии. Для увеличения срока эксплуатации подземных трубопроводов используют различные методы для уменьшения скорости коррозии, такие меры подразделяются на активную, пассивную и комплексную защиту (Мальцева, 2001). Обычно, одновременно применяют несколько способов защиты (рис. 3). К основным относят следующие мероприятия:

1. минимизация контакта поверхности металла с грунтом с помощью изоляции и уменьшения влияния блуждающих токов;
2. использование более устойчивых к коррозии сплавов металла;
3. снижение агрессивности грунтов;
4. электрохимическая защита;



Рис. 3. Классификация способов защиты от подземной коррозии трубопроводов (Мустафин, 2003).

Под пассивной защитой понимают создание изоляционного покрытия для устранения контакта между металлом и электролитом, а также специальные методы укладки, которые ограничивают влияние блуждающих токов на подземные конструкции. Изоляционные покрытия делятся на органические, неорганические и металлические. В качестве органических материалов используют лаки, краски, эмали и т.д.; неорганические покрытия – специальные растворы, образующие пленку из малорастворимых солей;

металлическая изоляция состоит из металла менее подверженного коррозии. При борьбе с блуждающими токами прокладка трубопровода проводится таким образом, чтобы между сооружением и грунтом имелся воздушный зазор, не проводящий электрический ток

Для улучшения свойств металла, в том числе и коррозионной устойчивости, в состав на этапе изготовления добавляют или удаляют определенные компоненты, в ходе этого сплавы модифицируются. Помимо этого, внедряются конструкции, состоящие из неметаллических материалов, в результате их более высокой химической стойкости.

Снижение коррозионной агрессивности грунта направлено, в первую очередь, на деаэрацию, гидрофобизацию и изменение рН грунта. При выявлении коррозии, вызванной водородным деполяризатором, грунтовый массив подщелачивают для выведения из системы свободных ионов водорода. Уменьшение кислородного деполяризатора в среде может осуществляться с помощью специальных химических растворов, вступающих в реакцию с окислителем, тем самым снижая концентрацию свободного кислорода. Для борьбы с биокоррозией используются различные вещества, способствующих подавлению жизнедеятельности микроорганизмов. Дополнительно к этому, в некоторых случаях проводят замену грунта.

Активные меры борьбы с коррозией делятся на электрохимическую и электродренажную защиты. Электрохимическая, в первую очередь, направлена на подавление коррозии в условиях образования дефектов в изоляции трубопроводов. Для уменьшения скорости коррозии на незащищенных участках сооружения создают искусственную электрохимическую цепь, ток которой при протекании через среду компенсирует или ускоряет потерю электронов на анодном участке. При катодной электрохимической защите потенциал металла смещают в более отрицательную сторону. Разновидностью катодной защиты является протекторная защита, главное отличие которой состоит в том, что электрическая цепь возникает не из-за внешнего источника тока, а в результате появления в среде металла с более отрицательным потенциалом. Электродренажная защита трубопроводов направлена на борьбу с блуждающими токами, которые возникают в ходе движения электрифицированного рельсового транспорта. Сущность метода заключается в отводе блуждающих токов с сооружения обратно к их источнику. Данный тип защиты разрабатывается только тогда, когда трубопровод находится рядом с источником блуждающих токов. Активные методы защиты используются преимущественно в электропроводной среде. (Бурлуцкий, Еремеева, 2020; Мальцева, 2001; Мустафин, 2003).

Катодная защита

Для борьбы с коррозионными отказами наиболее часто применяемым методом

является катодная защита (рис. 4).

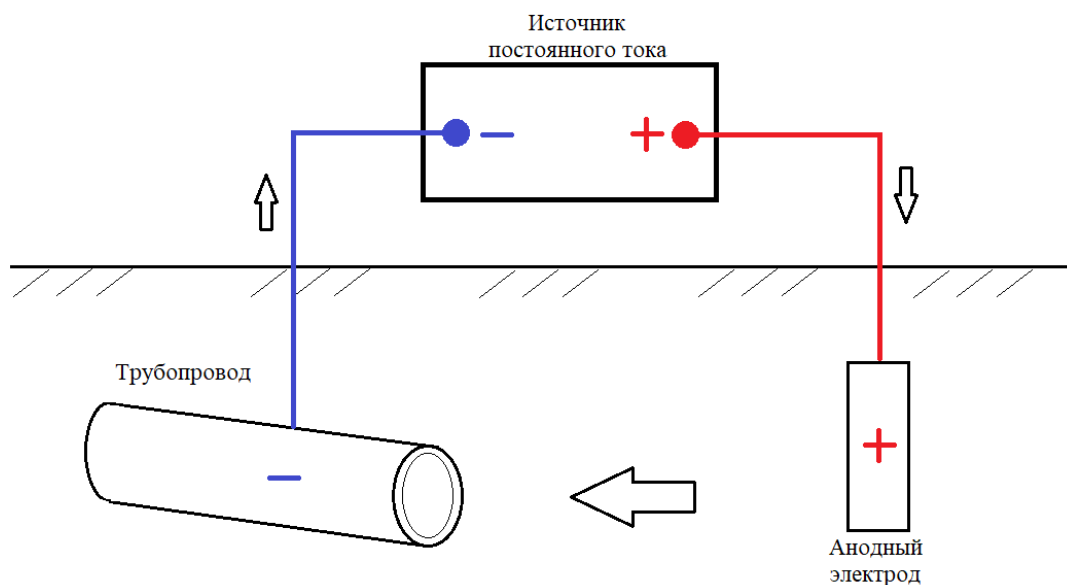


Рисунок 4. Схематическое изображение работы катодной защиты трубопровода.

В первую очередь, формирование электрической цепи возможно благодаря внешнему источнику тока. Отрицательный полюс источника с помощью соединительных проводов соединяется с металлическим сооружением, т.е. катодом, а положительный – с анодным заземлителем (анод). При включении станции катодной защиты ток начинает двигаться в сторону анода, затем стекает в грунт и натекает на трубопровод (катод). Замыкание цепи происходит при достижении токов источника. Главная цель организации катодной защиты – это отклонение потенциала защищаемого металла в значения от $-0,85$ до $-1,15$ В, указанных в ГОСТ 9.602-2016 «Единая система защиты от коррозии и старения. Сооружения подземные. Общие требования к защите от коррозии». Величина потенциала, обеспечивающего уменьшение скорости коррозии, выбирается в зависимости от состава сплава защищаемой конструкции. Суть работы такой установки состоит в компенсации электронов, которые могут расходоваться в процессе анодных реакций на поверхности трубопровода. Контроль потенциала трубопровода производится с помощью вольтметра, которой так же подключается к медно-сульфатному электроду сравнения, находящемуся в грунте. Значение подаваемого тока, необходимое для регулирования потенциала, устанавливается в зависимости от площади, длины и наличия дефектов в изоляционном покрытии защищаемого сооружения (Мальцева, 2001; Медведева и др., 2013).

Выводы к главе 1

1. Подземные металлические сооружения подвержены разрушению в результате самопроизвольного протекания электрохимической коррозии.

2. Коррозионная агрессивность грунта в основном зависит от влажности, воздухопроницаемости среды, а также численного и видового состава микроорганизмов. Факторы, влияющие на скорость коррозии, могут изменяться во времени и в пространстве.
3. Для борьбы с коррозией используют различные способы защиты, в том числе электрохимическую. Среди электрохимической защиты наиболее часто применяемым методом является катодная поляризация.

Глава 2. Строение глинистого грунта

Структура грунта

Трактовки термина «структура грунта» довольно разнообразны в научной литературе. Под структурой грунта могут понимать, как и морфометрические свойства отдельной частицы и агрегата, так и более масштабные признаки выделяемые на визуальном уровне. Использование термина «структура» в более широком смысле синонимично с понятием «строение породы», так как в таком варианте применения входят также текстурные особенности грунта. В макромасштабное определение «структуры грунта» входит совокупность следующих признаков:

1. размер, форма, характер поверхности элементов. Количественное соотношение компонентов грунта, поровое пространство;
2. пространственная организация;
3. тип структурных связей, общая энергия системы (Осипов и др, 1989).

Размер отдельной частицы связан с минеральным составом грунта. В зависимости от устойчивости минерала к выветриванию определяется конечный размер частицы. Наиболее крупными частицами выступают зерна кварца, наименее стойкие глинистые минералы обычно имеют самые маленькие размеры элементов. Среди глинистых минералов каолинит имеет самые крупные, смектит – самые мелкие размеры частиц. Однако при долгом воздействии агентов выветривания наибольшая деградация глинистого грунта отмечается при слюдином и каолиновом минеральном состав (Трофимов и др, 2005).

Элементы твердой компоненты, формирующей скелет грунта, подразделяют на первичные (отдельные минералы), вторичные (сцепленные в агрегаты) частицы, зерна, а также различные включения. В зависимости от размера сцепленных частиц выделяют ультрамикроагрегаты, микроагрегаты и агрегаты. Первичные частицы обычно более устойчивы к разрушению нежели агрегаты. Однако отличить ультрамикроагрегаты от первичных частиц затруднительно, так как первые формируют прочные уплотненные скопления глинистого материала. Образование ультрамикроагрегатов возможно во всех типах глинистых грунтов. Представление об истинной дисперсности грунта дает гранулометрический состав. Микроагрегатный состав показывает естественное состояние системы в данных условиях. Стоит отметить, что даже использование диспергаторов при определении гранулометрического состава не гарантирует разделение первичных частиц от ультрамикроагрегатов. Различать агрегаты от микроагрегатов, помимо их разных размеров, возможно благодаря изометричности первых. Первичные минеральные элементы имеют на своей поверхности «рубашки», т.е. тонкие слои дисперсного материала, что является их

характерной особенностью (Осипов и др, 1989).

Первичные глинистые минералы имеют форму пластинок, чешуек и трубочек. Так, например, частицы каолинита выделяются благодаря гексагональной и псевдогексагональной форме, иллит имеет форму пластинок. Форма ультрамикроагрегатов схожа с первичными частицами; микроагрегаты имеют листоватый, вытянутый и изогнутый характер элемента. Так как размер агрегатов одинаковый по всем направлениям, а края имеют нечеткие края, то визуальное разделение их между собой вызывает большие трудности, так как они сливаются в агрегатную массу. Агрегаты являются наиболее разрушающимися элементами при действии диспергатора. Первичные элементы, имеющие размер менее 0,002 мм, в том числе и глинистые, имеют низкую степень окатанности из-за небольшого веса и наличия на поверхности гидратных пленок. Известно, что чем больше частица, тем лучше ее расположенность к окатанности (Осипов и др, 1989; Трофимов и др, 2005)

Наибольшее количество включений встречается в морских и озерных глинистых отложениях. Могут встречаться микроостатки растений и животных, а также различные соли. Морские отложения богаты рудными включениями (Осипов и др, 1989).

Общее поровое пространство системы зависит от размера и формы твердой компоненты, от пространственного распределения и упаковки совокупности элементов. Среди поровой пустотности выделяют открытую, закрытую и эффективную (активную). Открытая пористость – это объем пор, связанных между собой; закрытая характеризует изолированное поровое пространство. Активная пористость также выражает объем пор, сообщающихся между собой, однако в данную характеристику не входит связанная вода (адсорбционная, осмотическая, капиллярная). Помимо пор в системе могут наблюдаться трещины и каверны. Форма пор бывает изометричная, анизометричная и щелевидная. В зависимости от взаимодействия между структурными элементами выделяют межчастичные, межультрамикроагрегатные, межмикроагрегатные, межагрегатные, межзернистые, межмикроагрегатно-зернистые, внутрезернистые и поры биогенного происхождения (Осипов и др, 1989). Размер пор в глинистом грунте меняется в широком диапазоне. Так, могут встречаться ультрамикропоры (0,1-10 мкм), мезопоры (10-1000 мкм) и макропоры (более 1000 мкм) (Осипов и др, 1989).

Характеризующим структурным фактором взаимодействия между глинистыми минеральными элементами является их контакты. Так, выделяют базис-базис, базис-скол и скол-скол контакты (Осипов и др, 1989). Под базисом понимают взаимодействие всей пластинчатой или листообразной поверхности элемента, соединение же с конкретным участком возможно при наличии сколов на частице или микроагрегате. Контакты со

сколами чаще всего встречаются в молодых слабоуплотненных глинистых грунтах. В литифицированных и сильно уплотненных глинистых грунтах все взаимодействия переходят в базис-базис контакты. По природе и энергии сил, действующих при взаимодействии элементов, различают три типа контактов: коагуляционный, переходный и фазовый (рис. 5).

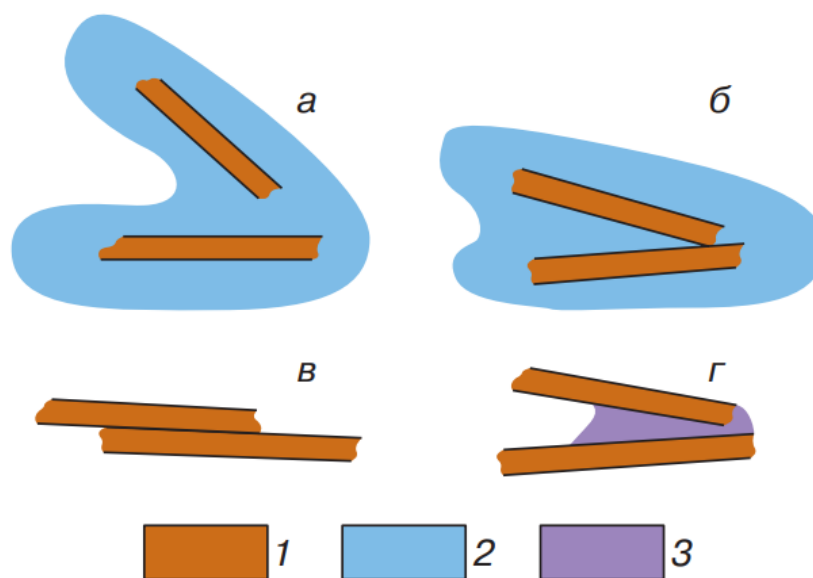


Рисунок 5. Энергетические контакты в глинистых грунтах: а – коагуляционный, б – переходный, в, г – фазовый; 1 – твердая компонента, 2 – связанная вода, 3 – цементирующее вещество (Осипов и др., 1989; Соколов, 2000).

Коагуляционные контакты наблюдаются в слабоуплотненных молодых глинистых отложениях. Особенность таких контактов – малая прочность и способность быстро восстанавливаться. Соединение частиц происходит в результате молекулярных, магнитных и электростатических сил. Переходные контакты возможны благодаря ионно-электростатическим и валентным силам. Такой тип контакта возникает при частичном соприкосновении частиц. Характерной чертой переходного контакта является их сменяемость, при увлажнении грунта они переходят в коагуляционный тип, а при высыхании снова становятся переходными. Фазовыми контактами называют либо полное слипание двух частиц всей площадью поверхности, либо цементация элементов, происходящая в результате выпадения солей. Данный контакт встречается в сильно уплотненных и сцементированных глинистых породах. Грунты с фазовыми контактами являются наиболее прочными и при увлажнении не пластифицируются (Осипов и др., 1989; Соколов, 2000).

При визуальном рассмотрении монолита глинистого грунта можно выявить

особенность макротекстуры, которая делится на беспорядочную и упорядоченную ориентированность. В свою очередь, беспорядочная делится на массивную, глыбовую, комковатую, ореховидную, а упорядоченная – на слоистую, столбчатую, плитчатую, сланцеватую и листоватую макротекстуры (Трофимов и др, 2005). Микротекстура грунта изучается с помощью электронного микроскопа, где можно увидеть пространственную организацию элементов менее 1 мкм. Среди микротекстур глинистого грунта выделяют следующие основные типы: ячеистый, скелетный, матричный, турбулентный и ламинарный. Следует учитывать, что в научной литературе понятие «микротекстура» и «микроструктура» используются одинаково для обозначения пространственной организации грунта, т.е. по своей сути они синонимичны. Ячеистая микроструктура встречается в молодых глинистых отложениях с коагуляционными связями. Само название указывает на наличие ячеек, которые обладают изометричными формами. Такая микротекстура образуется благодаря тому, что микроагрегаты, имеющие листообразную форму, лежат ребром и формируют стенки. Глинистые породы с данной структурой отличаются высокой пористостью и влажностью. При накоплении в водных бассейнах песчано-пылевато-глинистых частиц в породах, образующихся впоследствии, будет наблюдаться скелетная микроструктура, в основном сложенная первичными минералами. В таких породах недостаточно глинистого материала для создания сплошной матрицы, поэтому, чаще всего, глинистые скопления встречаются в виде «рубашек» на поверхности минералов. Обычно, такие «рубашки» взаимодействуют между собой с помощью коагуляционного контакта, в результате чего формируются глинистые мостики. При полном водонасыщении такая пространственная организация может быть дезорганизована из-за любого механического воздействия, поэтому породы с такой микротекстурой и проявляют плавунные свойства. Дальнейшее преобразование горной породы сопровождается уплотнением системы, которое приводит к преобразованию микротекстуры в матричную. В микроструктуре такого грунта наблюдается преобладание сплошной неориентированной глинистой матрицы, в которой располагаются не контактирующие между собой пылеватые и песчанистые зерна. Глинистые грунты, имеющие матричную микроструктуру, имеют высокие прочностные свойства. Для древних глинистых отложений характерно уплощение и сближение микроагрегатов и частиц, обладающих высокой степенью ориентации. Микротекстура таких пород называется ламинарной и турбулентной. В ходе образования фазовых контактов кристаллизационной и цементационной природы в древних глинистых породах отмечаются высокие прочностные свойства. Однако высокая прочность характерна только при ортогональном рассмотрении микрослоистости, т.е. для данных грунтов характерна анизотропия

прочности. Дополнительно к этому, устойчивость к разрушению может падать при повышении влажности сильно уплотненных глин в результате появления эффекта Ребиндера, который возникает из-за расклинивающего действия воды. Данный эффект ослабляет химические связи между частицами и микроагрегатами, что приводит к уменьшению устойчивости грунта (Соколов, 1996).

Межфазная граница с твердой компонентой

Физико-химическая активность твердой составляющей глинистого грунта возникает в результате избытка свободной энергии на ее поверхности. Энергия всего кристалла, имеющая на своей поверхности некомпенсированные электрические заряды, стремится к равновесию за счет адсорбирования катионов, как из газа, так и из воды. В ходе этого на границе твердой и газовой, жидкой фазы возникает двойной электрический слой (ДЭС). В системе минерал-газ ДЭС является однослойным из-за плотного прилегания катионов к твердой компоненте. Электрический потенциал ДЭС линейно уменьшается от минерала до границы катионов. В увлажненных грунтах возможно взаимодействие между твердым телом, газом и жидкостью. Формирование двойного электрического слоя зависит от гидрофильности минеральной части. Глинистые минералы являются смачивающимися компонентами, поэтому на их поверхности формируется ДЭС. Характерная особенность двойного электрического слоя, сформированного в системе твердая фаза-жидкость, — это образование двух плоскостей, которые приводит систему к электронейтральности. Ближайшая плоскость к поверхности минерала является наиболее прочной из-за электростатических и адсорбционных сил. Данный слой называется адсорбционным. Внешняя обкладка формируется под действием теплового движения молекул, вследствие чего катионы распределяются диффузно, поэтому данный слой называется диффузным. В некоторых случаях, например на сколах, поверхность минерала может быть перезаряжена в положительную сторону из-за изменения рН среды, в результате чего возникает адсорбция анионов. Однако процесс гидратации анионов происходит не так интенсивно, как катионов, поэтому и толщина ДЭС в такой ситуации значительно меньше. Следует учитывать, что вышеизложенные представления о ДЭС являются упрощенными моделями, так как для различных систем и условий они могут иметь ряд отличий. Так, в зависимости от количества взаимодействующих фаз, ДЭС делится на простые (участвует две фазы водонасыщенного грунта) и сложные (три и более компонента). В случае отсутствия диффузного слоя двойной электрический слой называют неразвитым или тонким, полностью сформированный является развитым или толстым соответственно. При взаимном притяжении двух ДЭС возникает перекрывающийся, при отталкивании — свободный тип. В зависимости от объемной конфигурации ДЭС подразделяют на плоские,

сферические, цилиндрические и более сложные формы. Двойной электрический слой, появляющийся в нулевом или постоянном электрическом поле называется равновесным. При появлении переменного электрического поля возникает поляризованный ДЭС. В природных дисперсных грунтах возможно сочетание различных типов ДЭС. Наличие двойного электрического слоя определяет электроповерхностные явления, в том числе электрокинетические и сопутствующие им. В зависимости от особенностей строения ДЭС образуются определенные условия для адсорбции, ионного обмена, структурообразования, коагуляции, диспергирования и т.д. (Королев, 2015; Осипов и др. 1989; Трофимов и др., 2005).

В межфазной границе между твердыми компонентами поверхностные явления, описанные выше, не проявляются. Понижение поверхностной энергии происходит либо из-за соприкосновения поверхностей минералов, либо из-за формирования цементирующего вещества. При данном типе контакта так же возникает диффузия, однако скорость ее протекания намного меньше, чем в жидкой и газовой среде. Обычно, в местах сцепления двух минералов наблюдается микротрещиноватость, которая образуется благодаря специфическим поверхностным явлениям, возникающим при контакте с другой фазой (жидкой, газовой). Так как поверхность границ двух минералов не идеальна, то там возможно накопление жидкости, которая начинает вклиниваться между двумя минералами. Такое просачивание жидкости зависит как и от состава минералов, так и от характера раствора (Трофимов и др., 2005).

Вклад в преобразование микроструктуры вносит и биотическая составляющая грунта. В процессе жизнедеятельности микроорганизмов происходит разрушение минералов. Кроме того, большинство микроорганизмов несут определенный электрический заряд, который влияет на потенциал частицы грунта, а также на формирование ДЭС (Трофимов и др., 2005).

Электропреобразование структуры глинистого грунта

Среди активных методов защиты трубопроводов, катодная является наиболее распространенной при борьбе с коррозионными процессами. В ходе катодной поляризации подземных металлических сооружений возникает внешнее электрическое поле, из-за которого проявляются различные явления в глинистом грунте. Появление таких процессов неизбежно ведет к электропреобразованию структуры породы. Главные явления, возникающие в грунте под действием токов, — это электрокинетические (электроосмос, электрофорез) и сопутствующие им процессы. Протекание электрокинетических процессов приводит к следующим основным последствиям:

1. уплотнение грунта в анодной части и разуплотнение породы в катодной зоне за счет

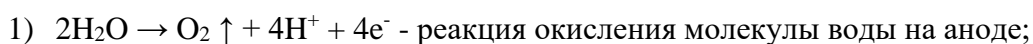
- возникновения электроосмоса;
2. электрокоагуляция и диполофорез частиц;
 3. изменение водородного показателя;
 4. концентрирование ионов, вызванное электромиграцией;
 5. электронагревание анодной зоны (Королев, 2015).

Электроосмотическое движение воды связано с частичным либо полным «отрывом» катионов из диффузной части двойного электрического слоя. Катионы, находящиеся в подвижной части ДЭС, начинают двигаться в сторону катода, увлекая за собой молекулы воды. В результате этого у анода происходит осушение, а у катода – повышение влажности грунта. В первую очередь электроосмос зависит от количества и характера двойного электрического слоя в породе. Чем развитей и свободнее ДЭС, тем лучше протекает электроосмотический процесс. Поэтому все факторы, влияющие на ДЭС, справедливы и для электроосмотического переноса. К таким факторам относят дисперсность, гидрофильность, плотность, влажность, концентрация электролита грунта, характер поверхности частицы и т.д. На интенсивность электроосмотического процесса так же влияет электронагревание грунта. При пропускании через грунт электрического тока выделяется тепло, особенно на участках с высоким электрическим сопротивлением. В ходе электроосмотического осушения анодной зоны возникает температурный градиент между катодным и анодными участками. В свою очередь, температурный градиент усиливает массоперенос воды. Преимущественное влияние электронагревания грунта отмечено в частично увлажненных грунтах.

При воздействии тока на грунт минеральная частица, наоборот, начинает стремиться в сторону анода, поэтому данный процесс называется электрофорезом. Однако протекание электрофореза в неводонасыщенных грунтах незначительно из-за малой подвижности минеральной частицы в условиях плотной упаковки структуры грунта. Неравновесным аналогом электрофореза является диполофорез. В неоднородных электрических полях возникает дрейф частиц, вызванный дипольным моментом частицы. В результате поляризационного взаимодействия частиц происходит их сближение и слипание.

Электрокоагуляция, т.е. слипание дисперсных частиц, происходит за счет электродных процессов и повышения концентрации многовалентных ионов в растворе в около электродном пространстве. Дополнительно к этому, в случае водонасыщенной системы электрокоагуляция и образование агрегатов происходит также по причине электрофореза. В таком случае слипание частиц проявляется из-за соударения частиц, стремящихся в сторону анода. Насыщение раствора многовалентными ионами, изменение рН и электромиграция ионов связаны с процессом электролиза. При помещении электродов

в грунтовой массив, поры которого частично или полностью заняты влагой, т.е. электролитом, под действием тока начинают происходить различные химические реакции. При появлении в системе электрического поля молекулы диссоциируют и их составляющие стремятся в сторону электродов. Катионы начинают двигаться в сторону катода, анионы – к аноду. После миграции ионов происходит восстановление катионов и окисление анионов в электродном пространстве. Молекула воды наиболее подвержена процессу разложения, в результате чего изменяется рН грунтового электролита у электродов:



Известно, что рН грунтового электролита уменьшается от катода к аноду. При изменении водородного показателя меняется состав обменных катионов в глине, находящихся в диффузном слое ДЭС. В щелочной среде преимущественно начинаются процессы обмена катионов, в кислой – анионов. Так как в катодной зоне происходит насыщение глины многовалентными катионами, то толщина ДЭС уменьшается и происходит слипание частиц. В анодной зоне из-за окисления самого металла происходит вынос в раствор катионов металла, которые вступают в реакцию с водой. Обычно, продукты такой реакции связывают частицы между собой и способствуют их коагуляции (Королев, 2015).

Преобразование микроструктуры под действием тока различно для каждого определенного грунта. Так, отмечается, что наибольшие микроструктурные изменения наблюдаются в высокодисперсных глинах (Некрасова, 2003). Природные глинистые грунты, чаще всего, встречаются в условиях ограниченного движения частиц из-за стесненных условий пространственной ориентации, поэтому наиболее важными процессами при преобразовании микроструктуры являются электрокинетические и электрохимические. При рассмотрении В. А. Королевым микроструктуры каолиновой глины после воздействия тока было выявлено, что в анодной зоне крупные поры практически исчезли, а микротекстура стала более плотной и однородной. В катодной зоне было отмечено формирование более рыхлой структуры с крупными порами, что связано с миграцией воды за счет электроосмоса. При исследованиях высокодисперсных монтмориллонитовых глин так же было отмечено формирование на анодном участке более плотной микроструктуры. Поры уменьшились в размере, а количество микроагрегатов увеличилось. Однако в катодной зоне микроструктуры почти не изменилась по сравнению с исходным образцом (Королев, 2015).

Выводы к главе 2

1. Структура грунта формируется из совокупности признаков, таких как: размер,

форма, характер поверхности элементов; количественное соотношение компонентов грунта, поровое пространство; пространственная организация; тип структурных связей, общая энергия системы.

2. Для понижения свободной энергии на поверхности твердой составляющей на границе твердой и газовой, жидкой фазы возникает двойной электрический слой. В межфазной границе между твердыми компонентами понижение поверхностной энергии происходит из-за частичного или полного соприкосновения плоскостей минералов и цементации элементов грунта.
3. При воздействии токов на грунт возникают электрокинетические и сопутствующие им процессы. Протекание таких явлений неизбежно ведет к электропреобразованию структуры грунта.

Глава 3. Геологическое строение территории

Отбор проб для исследования производился рядом с территорией УНБ «Саблино» Санкт-Петербургского государственного университета около п. Никольское, на левом берегу реки Тосны.

Территория полигона и прилегающие к нему участки долины Тосны известны классическими разрезами нижнего палеозоя, на которых проходят практику студенты СПбГУ. Здесь вскрываются кембрийские, ордовикские и девонские породы, вовсе не подвергшиеся метаморфическим или тектоническим преобразованиям (без учета гляциодислокаций), что позволяет рассматривать эти осадочные породы как наиболее полно сохранившиеся за столь длительный даже в геологическом смысле промежуток времени (Коробко, 2015).

Территория северо-запада Европейской части России представляет собой зону, переходную между кристаллическим фундаментом и осадочным чехлом Восточно-Европейской платформы. Граница между этими двумя геоструктурами проходит примерно параллельно реке Неве: к северу от нее развиты преимущественно магматические и метаморфические породы докембрия, а к югу – палеозойские осадки Московской синеклизы.

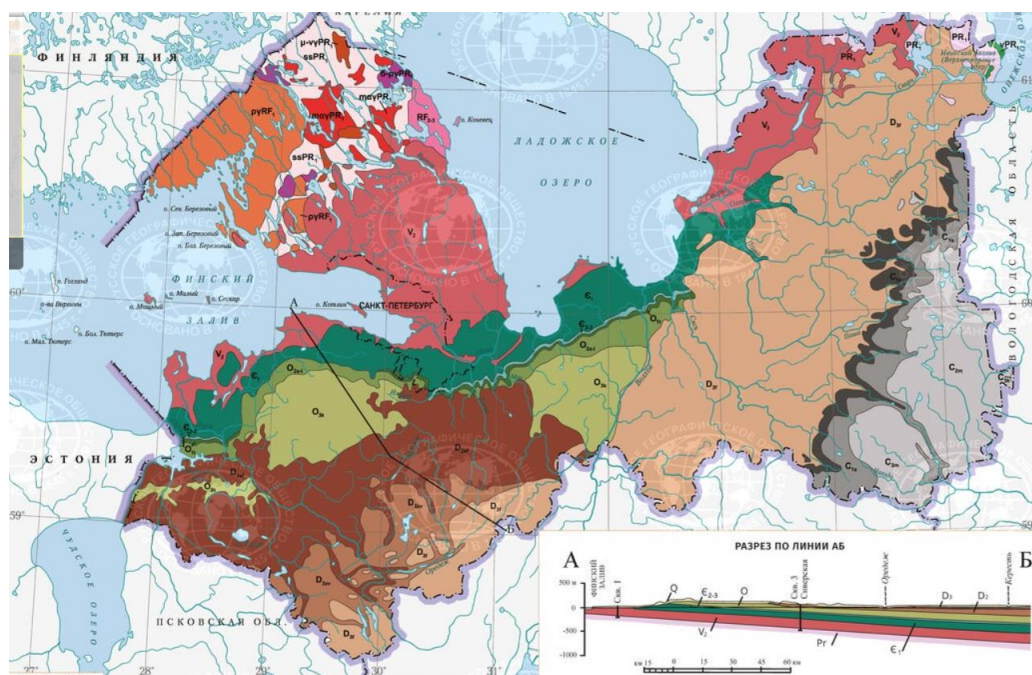


Рисунок 6. Карта геологического строения Ленинградской области (Атлас...,2022).

В основании геологического разреза в районе отбора проб залегают не обнажающиеся здесь на дневную поверхность кристаллические породы докембрия, перекрытые с разрывом глинисто-песчаными породами вендского комплекса. На породах котлинского горизонта вендской системы залегают синие кембрийские глины,

представляющие самую нижнюю часть видимого разреза, вскрывающегося в бассейне р. Тосны на участке от с. Никольское вверх по реке вплоть до железнодорожного моста (выше Тосненского водопада). Благодаря небольшому углу падения пород к юго-востоку (2-3-4°) и достаточно большому уклону реки Тосны на протяжении примерно 10 километров последовательно обнажаются кембрийские (сиверская, саблинская и ладожская свиты), ордовикские (тосненская, копорская, леэтсеская, волховская, силлаоруская и обуховская свиты) и девонские (наровская свита) отложения (Геологическая..., 1989).

Кратко рассмотрим основные литологические особенности разреза осадочных образований в исследуемом районе (рис. 7).

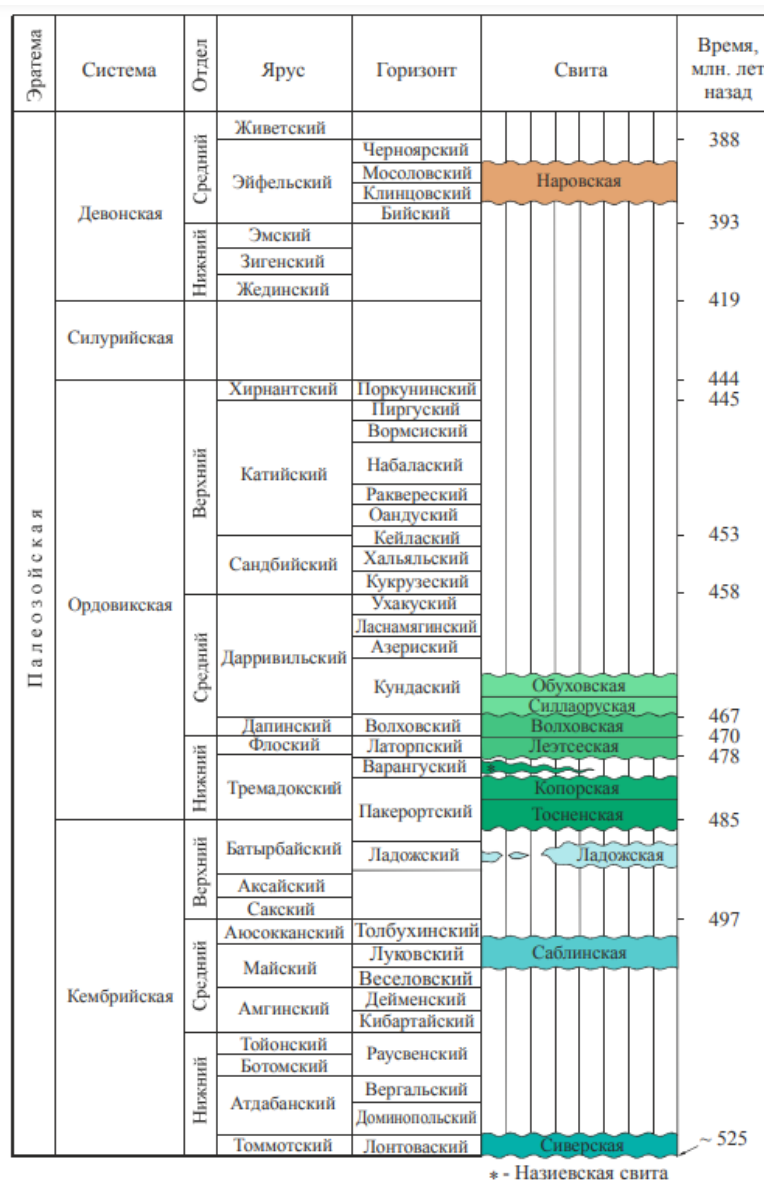


Рисунок 7. Стратиграфическая схема рассматриваемого участка (Федоров, 2019).

Палеозойская эратема

Кембрийская система

Нижний отдел

Томмотский ярус
Лонтоваский горизонт
Сиверская свита (Є1sv)

Сиверская свита сложена глинами пластичными, цвет их преимущественно зеленовато-голубой, голубой, светло-голубоватый. Глины тонкослоисты, местами наблюдается подобие ленточной слоистости. В разрезе слоистость заметна плохо, однако в шлифах и микропрепаратах наблюдается достаточно хорошо. Особенностью разреза глин в районе с. Никольского является наличие линзовидных прослоев тонкозернистых песчаников, иногда переполненных пиритовыми стяжениями, а также алевролитов и – реже – грубозернистых песчаников. Прослой последних очень маломощны и встречаются в разрезе спорадически. По всей толще синих глин развиты единичные кристаллы пирита и гипса, являющиеся скорее всего вторичными (Тарасенко, Подковыров, 2022).

Нижняя граница сиверской свиты плохо выражена литологически, так как переход от песчаников и алевролитов нижележащей ломоносовской свиты к глинам постепенный (согласный). Верхняя граница, наоборот, заметна достаточно хорошо и несет следы размыва. Особенно хорошо он заметен в обнажении «под базой» СПбГУ на левом берегу р. Тосны, где чуть выше уреза воды вскрываются сильно песчанистые породы сиверской свиты, в кровле уплотненные и имеющие неровную слабоволнистую верхнюю границу. В подошве вышележащих слабоглинистых песков и песчаников саблинской свиты встречаются гальки и валуны нижележащих глин и песчанистых глин сиверской свиты.

Мощность сиверской свиты составляет примерно 100-120 м.

По минералогическому составу основными минералами являются гидрослюда и каолинит (рис. 8). В районе р. Тосна и п. Саблино дополнительно выделяют монтмориллонит, в образцах же из Никольского карьера к породообразующим минералам причисляют иллит, каолинит и хлорит (Ломтадзе, 1958; Савоненков и др., 2012).

№№ проб	Класс < 0,005 мм, %		Другие минералы (обломочные)
	Гидрослюда	Каолинит	
1	88–89	11–12	Кварц, гематит, гидрогематит, кальцит, сидерит, хлорит
2	до 80	18–20	Кварц, плагиоклаз, кальцит, хлорит
3	85–87	12–13	Пирит, сидерит, кальцит, хлорит
4	80–83	13–15	Кварц, плагиоклаз, кальцит
5	89	10	Кварц, карбонаты, хлорит

Рисунок 8. Минералогический состав нижнекембрийских глин приповерхностной зоне около с. Копорье (Савоненков и др., 2012).

Содержание фракции менее 0,005 мм находится в диапазоне от 30 до 60%. Помимо

основных минералов присутствуют карбонаты, глауконит, пирит. Пирит во фракции менее 0,005 мм образует тонкодисперсные пленки на плоскостях слоистости синих глин. В песчанистой фракции преобладающими минералами являются кварц, полевой шпат, бесцветные слюды и т.д., также могут встречаться примеси пирита, циркона, турмалина и т.д. Отмечается постоянство химического состава синих глин. Их относят к малоглиноземистым с избыточным содержанием кремнезема, сосредоточенного в алевролитовой части породы. Содержание водорастворимых солей незначительно, среди выщелоченной части преобладают бикарбонаты и сульфаты. Кембрийская глина обладает низкой степенью обменной способности, в составе обменных катионов преобладает Ca^{2+} (Ломтадзе, 1958; Савоненков и др., 2012).

Кембрийские глины после отложения испытывали продолжительную, но меньшую по величине, нагрузку в палеозое и кратковременную, но более значительную, нагрузку в ледниковое время. Большую часть геологического времени они были разгружены и подвергались разуплотнению, сопровождающимся процессами гидратации. В настоящее время синие глины находятся на стадии регрессивного литогенеза, что приводит к увеличению влажности в верхней части разреза (Дашко, Волкова, 2004).

Среднее значение естественной влажности равно 16-17%, при этом максимальная достигает 28%, минимальная – 10%. В районе р. Нарва объемный вес глин составляет 2,16 г/см³, около р. Саблинка 2,23 г/см³, на других участках наблюдаются схожие значения. Среднее арифметическое значение объемного веса скелета составляет 1,86-1,90 г/см³. Отмечается повышенная уплотненность нижележащих кембрийских глин. Наибольшая разуплотненность, где наблюдается большой разброс естественной влажности, наблюдается в первых 10 метрах от поверхности. Удельный вес равен 2,77 г/см³. Среднее значение пористости варьирует от 30 до 33%, коэффициент пористости – от 0,42-0,49 соответственно. Консистенция синих глин тугопластичная или полутвердая (Дашко, Волкова, 2004; Ломтадзе, 1958).

Согласно В. Н. Соколову синие кембрийские глины имеют турбулентный характер микроструктуры (Соколов, 1996). При такой микроструктуре наблюдается уплощение первичных частиц и микроагрегатов, в результате чего частицы сближаются и приобретают высокую степень ориентации. В турбулентной микроструктуре преобладают фазовые кристаллизационные или цементационные контакты. Однако, скорее всего, данный тип микроструктуры описывался для более уплотненных синих глин из нижней части разреза (Соколов, 1996).

Средний отдел

Майский ярус

Луковский горизонт

Саблинская свита (Є2sb)

Саблинская свита представлена чистыми кварцевыми песками. Сортировка зерен кварца практически совершенная. Пески и песчаники саблинской свиты тонко- и мелкозернистые, светлых оттенков желтого цвета, иногда белые, реже розоватые за счет вторичного ожелезнения, проявленного локально. В нижней части свиты пески и песчаники горизонтальнослоистые, достаточно плотные и прочные, в приподошвенной части в песчаниках встречаются гальки глин, железистые стяжения и кристаллы пирита, что свидетельствует о достаточно интенсивном размыве залегающих ниже синих глин нижнекембрийского возраста. В верхней (большей) части саблинской свиты наблюдается косяя слоистость, свидетельствующая о высокой гидродинамической активности в палеобассейне в моменты накопления этих осадков. Пески верхней части менее плотно сцементированы, иногда совершенно не сцементированы (Рухин, 1939). В песках к поверхностям косослоистых серий приурочены вертикально ориентированные норки беспозвоночных животных. В верхней части свиты в песках иногда наблюдаются морозобойные трещины, подтверждающие палеогеографические реконструкции, согласно которым эта территория находилась в кембрийском периоде в высоких широтах.

Саблинская свита залегает на глинах сиверской свиты с размывом. Граница с вышележащими отложениями ладожской (в случае ее наличия) или тосненской свит повсеместно несогласная, также несущая на себе следы размыва.

Мощность саблинской свиты достаточно постоянна и составляет 12-15 метров.

Верхний отдел

Батырбайский ярус

Ладожский горизонт

Ладожская свита (Є3ld)

Ладожская свита сложена средне- и мелкозернистыми песками и песчаниками с глинистыми прослоями. Пески светло-серые, зеленовато-серые, бежевые, розовые (за счет вторичной минерализации окислами железа), местами косослоистые. Глины вязкие, плотные, в некоторых прослоях красноватые, а в некоторых – зеленовато-коричневые. В песках и песчаниках иногда встречаются достаточно хорошо сохранившиеся раковины беззамковых брахиопод *Obolus apollinis* («аполлоновы гроши»).

Ладожская свита развита на территории спорадически. Она несет отчетливые следы сильного размыва, местами полностью уничтожившего отложения свиты. В таких случаях саблинская свита непосредственно перекрывается отложениями тосненской свиты. К границе этих свит приурочено сильное ожелезнение, выраженное в сильном ожелезнении

поверхности раздела двух геологических тел (Рухин, 1939; Верзилин, Калмыкова, 2009).

Вне пределов Саблинского учебного полигона ладожская свита развита гораздо шире, мощность ее существенно увеличивается. При этом основную долю в отложениях свиты начинают занимать массивные крупнозернистые, иногда конгломератовидные сливные кварцевые песчаники с редкими скоплениями раковин беззамковых брахиопод.

Мощность ладожской свиты в долине р. Тосны составляет от 0 до нескольких (иногда первых десятков) сантиметров.

Кембрийская система, фурунгский отдел – ордовикская система,

нижний отдел

Батырбайский – тремадокский ярусы

Пакерортский горизонт

Тосненская свита (Є3-О1т)

Тосненская свита венчает существенно терригенную часть нижнепалеозойского разреза Балтоскандии. Она сложена разномасштабными песчаниками с обильной примесью раковинного детрита, состоящего из обломков беззамковых брахиопод рода *Obolus*. На кварцевых зернах, преимущественно слагающих песчаники, наблюдается сравнительно мощная «рубашка», образованная окислами железа, солями фосфора и др. Присутствуют иные акцессорные минералы. Песчаники косослоистые, перекрестно-волнистослоистые, наблюдается также мульдобразная слоистость. Многочисленны следы роющих бентосных организмов; хорошо сохраняются инкрустации по их вертикальным норкам, принадлежащие к ихнороду *Skolithos*. Цвет пород фиолетовый, розовый, темно-желтый, бурый. Отложения свиты формировались при активной гидродинамике в мелководном бассейне, в прибрежной зоне.

Нижняя граница тосненской свиты несет следы размыва, а перекрываются тосненские отложения черными аргиллитами и алевролитами копорской свиты без видимого несогласия. Более того, местами наблюдаются постепенные переходы от песчаников тосненской свиты к копорским «диктионемовым сланцам», что свидетельствует о многократной смене обстановок осадконакопления в палеобассейне на границе тосненского и копорского времени (Попов и др., 1989).

Мощность свиты не превышает 7,5 метров, обычно она меньше.

Ордовикская система

Нижний отдел

Тремадокский ярус

Пакерортский горизонт

Копорская свита (О1кр)

Копорская свита сложена аргиллитами и алевролитами, черными, битуминозными, плотными, тонкослоистыми. В обнажениях аргиллиты копорской свиты рассыпаются на мелкие остроугольные осколки; во влажном состоянии породы сильно глинистые, мягкие. В среде геологов эти отложения называются «диктионемовыми сланцами» – по роду граптолитов *Dictyonema*, в изобилии встречающихся на поверхностях напластования копорских аргиллитов и алевролитов (Попов и др., 1989). Эти сланцы формировались в достаточно глубоководных условиях при сероводородном заражении придонных вод, о чем свидетельствует наличие кристаллов и сростков (друз) пирита, халькопирита и марказита по всей копорской свите (Федоров, 2019). Часты сростки кристаллов антраконита. Диктионемовые сланцы содержат большое количество соединений урана, из-за чего при больших мощностях этих пород показатели фонового излучения весьма велики и могут быть вредны для здоровья.

На северо-западе России копорская свита является прекрасным маркирующим горизонтом, наблюдающимся практически во всех разрезах нижнего палеозоя. Граница с нижележащей тосненской свитой согласная, а кровля сланцев размыта, и выше залегает леэтсеская свита.

Мощность свиты невыдержанная: если в Саблино она достигает максимум 12 см, то на р. Ижоре она уже превышает 1 м, а в Копорье, под одноименной крепостью на речке Копорке, мощность свиты составляет не менее 6–7 метров.

Флоский ярус

Латорпский горизонт

Леэтсеская свита (O11s)

Отложения леэтсеской свиты, несмотря на очень небольшую мощность, отражают важнейший этап эволюции Балтоскандинавского бассейна – переход от терригенного к карбонатному осадконакоплению. Начинаясь песчаниками и песками, залегающими с небольшим размывом на отложениях копорских сланцев, леэтсеская свита вверх по разрезу становится сначала все более и более глинистой, потом глинисто-карбонатной, и в самых верхах свиты в ее сложении начинают участвовать мергели (снизу вверх: пески–пески глинистые–запесоченные глины–глины известковые–известняки глинистые). Все породы леэтсеской свиты содержат обильное количество глауконита, свидетельствующего о холодноводных условиях в процессе седиментации в неглубоком водоеме. Цвет пород – зеленый, зеленовато-серый, обусловленный большим количеством глауконитовых зерен в матриксе (Федоров, 2019).

В породах свиты встречаются органические остатки – брахиоподы, трилобиты, головоногие моллюски, губки. Мощность свиты составляет 80 см.

Средний отдел
Дарвинский ярус
Волховский горизонт
Волховская свита (O2ls)

Волховская свита сложена известняками глауконитовыми, массивными, плотными, прочными, зеленовато-серыми (за счет примеси глауконита), неясно- или среднеслоистыми, формирующими глыбовую отдельность. Между отдельными прослоями известняков встречаются маломощные (от 1-2 мм до 3-5 см) прослой глины, отделяющие друг от друга пласты известняков, что обусловило их применение в строительных целях (многие дома в Петербурге облицованы известняками волховской свиты). Известняки слабо доломитизированные. На поверхностях напластования часты ходы илоедов, порою полностью изменяющие первоначальную слоистую текстуру породы (Федоров, 2019). Весьма обильны органические остатки. Наиболее часты головоногие моллюски и замковые брахиоподы, обильно представлены известьвыделяющие водоросли, губки, конулярии (из стрекающих), трилобиты, двустворки и гастроподы, мшанки, иглокожие и полухордовые (граптолиты).

Мощность волховской свиты достигает 7,5 м.

Дарвинский ярус
Кундаский горизонт

Силлаоруская и обуховская свиты (O1sl+ob)

Силлаоруская и обуховская свиты в данной работе не расчленяются. В целом они сформированы известняками и мергелями с прослоями глины, причем прослой известняков имеют сравнительно небольшую мощность, так же как и прослой глины. Известняки в различной степени доломитизированные, серо-желтые, неслоистые. В нижней части разреза наблюдается прослой оолитовых железистых уплощенных образований, называемых «чечевицами». Этот уровень – чечевичный горизонт – является хорошо прослеживаемым литологическим маркером. Органические остатки весьма обильны, относятся к тем же группам, что указаны выше для волховской свиты. Для обуховской свиты характерно присутствие большого количества раковин головоногих моллюсков – ортоцератоидей, благодаря наличию которых этот уровень называется «ортоцератитовым известняком» (Федоров, 2019).

Суммарная мощность силлаоруской и обуховской свит составляет более 2 метров (верхняя часть разреза в районе Саблинского учебного полигона размыта; на эродированной поверхности известняков, мергелей и глины обуховской свиты залегают трохилисковые мергели наровской свиты эйфельского возраста).

Кайнозойская эратема
Четвертичная система
Верхний плейстоцен
Осташковский горизонт

Гляциальные и лимногляциальные отложения (QIIIgl+lgI)

На вышеописанных породах палеозойского возраста (от синих глин сиверской свиты до обуховских ортоцератитовых известняков) повсеместно с резким размывом и стратиграфическим несогласием залегают достаточно мощные отложения, сформировавшиеся в течение последнего оледенения. Они представлены моренными образованиями – валунными неслоистыми суглинками и (реже) супесями. Валуны имеют различные размеры, вплоть до весьма крупных (первые метры в поперечнике). Состав валунов различен, однако ясен их источник: граниты, гранито-гнейсы, мрамора, кварциты и другие магматические и метаморфические породы происходят с Балтийского кристаллического щита. Они хорошо окатаны (степень окатанности вплоть до совершенной). Существенно реже встречаются плохо или среднеокатанные валуны и галька известняков ордовикского возраста, что говорит о небольшой дальности их переноса.

Лимногляциальные (очень редко – флювиогляциальные) образования представлены песками и супесями, для лимногляциальных отложений характерны ленточные глины и гиттия. На правом берегу р. Тосны напротив обнажения «под базой» встречаются также железные бобовые руды, сформировавшиеся в условиях пойменного болота, скорее всего, в голоцене (Геологическая..., 1989).

Мощность четвертичных отложений на исследуемом участке около 5 метров.

Выводы к главе 3

1. Разрез территории с места отбора представлен кембрийскими, ордовикскими и девонскими породами. Для исследования отбирались нижнекембрийские синие глины.
2. Нижнекембрийские синие глины в целом характеризуются однородным строением породы. К породообразующим минералам относят в основном гидрослюда и каолинит. В районе п. Саблино также дополнительно выделяют монтмориллонит. Химический состав синих глин постоянен. Кембрийская глина обладает низкой степенью обменной способности, в составе обменных катионов преобладает Ca^{2+} .

Глава 4. Основные результаты исследования Материалы и методы исследования

В начале октября 2022 года на оползневом склоне левого берега р. Тосна был произведен отбор монолита кембрийской глины ненарушенного строения (рис. 9).



Рисунок 9. Отбор монолита. На фото – Карам Ж.

Рядом с местом отбора было обнаружено оползневое смещение. Поверхностью скольжения оползневого тела является синяя глина. Известно, что в зоне скольжения породы имеют нарушенную структуру и повышенную влажность (Чалкова, Черепанов, 2007). Само оползневое тело представлено желтовато-коричневыми четвертичными суглинками с большим количеством галек и валунов. Непосредственный отбор монолита производился немного ниже зоны скольжения. Визуально консистенция глины была мягкопластичная. В ходе осмотра монолита было отмечено неравномерное распределение прослоев песчанистой составляющей. Монолит, в целом, обладал неоднородным строением. После отбора грунт был обернут стрейтч-пленкой для сохранения естественной влажности и отправлен в лабораторию грунтоведения СПбГУ для дальнейшего проведения исследования.

В лаборатории грунтоведения монолит был обработан в соответствии с размерами цилиндра, который является частью экспериментальной установки. (рис. 10).



Рисунок 10. Процесс обработки цельного монолита кембрийской глины.

На фото - Евенкова Т.

Для целей имитации работы катодной защиты в лаборатории грунтоведения была собрана экспериментальная установка, которая состояла из следующих элементов:

- Стекланный цилиндр диаметром 13 см; высотой 30 см.
- Две стальные круглые пластины диаметром 12,8 см, толщиной около 1 мм.
- Источник постоянного тока (лабораторный блок питания QJ6005E).
- Соединительные линии (медные провода) (рис) 11).



Рисунок 11. Установка, моделирующая катодную защиту.

Станцию катодной защиты моделировал лабораторный блок питания, трубопровод – стальная пластина (+), помещенная в нижний торец цилиндра; верхняя пластина по своей сути являлась анодным заземлением (-). Все части установки были соединены проводами, через которые протекал ток. Для лучшей электропроводимости на контактах пластин с глиной были подложены марлевые тряпки, смоченные вытекшей водой того же грунта из предыдущего эксперимента (Хомутинников, 2020). Стоит отметить, что незащищенные пластины использовались для имитации дефекта защитного покрытия трубопровода. После сборки установки верхняя часть цилиндра плотно закрывалась крышкой, обворачивалась стрейч-пленкой и полиэтиленовым пакетом в целях предотвращения естественного высыхания грунта.

В качестве пространства, включающего систему анод-грунт-катод, как было сказано выше, был выбран стеклянный цилиндр. Выбранная схема системы является закрытой, т.е. создавались недренированные условия, при которых миграция осмотической воды за пределы установки была невозможна. Дополнительно к этому, был блокирован свободный доступ атмосферы к электродам.

Поляризация образца производилась в течение 57 дней. Выходное напряжение (U) составило 20 В. Сила тока (I) в начале эксперимента была равна 0,74 А, потом значение постепенно снижалось. В течение первых трех дней эксперимента плотность тока (j) составила примерно 5000 mA/m^2 , в дальнейшем был постепенный спад величины и на момент отключения установки было зафиксировано, что $j = 1523 \text{ mA/m}^2$.

Такие условия ведения эксперимента были необходимы из-за лабораторного метода работ. В условиях ограниченных лабораторных исследований необходимо было выбрать такие значения, при которых за короткий срок возможно получение видимого результата. Помимо этого, половина отказов по причине внешней коррозии связано с «эффектом перезащиты», вызванного сильным смещением потенциала защищаемого сооружения в отрицательную сторону (Хижняков и др., 2021). При «перезащите» трубопровода наблюдаются высокие значения плотности тока, в результате чего возможно усиление электрокинетических явлений, которые ведут к преобразованию структуры грунта.

После проведения эксперимента были определены физические свойства, pH и гранулометрический состав экспериментальных (у катода) и исходного образцов. Согласно ГОСТ 5180-2015 «Методы лабораторного определения физических характеристик» были определены следующие характеристики: влажность (W , %), нижний и верхний пределы пластичности (W_p и W_L , %), плотность (ρ , г/см^3), плотность скелета и частиц грунта (ρ_d и ρ_s , г/см^3). Расчетные значения, такие как пористость (n , %), коэффициент пористости (e , д.е.), число пластичности (I_p , д.е) и показатель текучести (I_L , д.е.) были вычислены с помощью

ГОСТ 25100-2011 и ГОСТ 25100-2020 «Грунты. Классификация». Определение водородного показателя велось в соответствии ГОСТ 26423-85 «Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки». Анализ гранулометрического состава выполнялся согласно ГОСТ 12536-2014 «Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава».

Дополнительно к этому, был проведен ряд исследований в научном парке СПбГУ:

1. Ресурсный центр «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники»:

- Удельная поверхность. Анализатор удельной поверхности площади поверхности и размеров пор Qusdrasorb SI.
- Вязкость, точка течения, предел текучести. Реометр MCR 702 с динамическим оптическим рео-анализатором (DORA).
- Изображения характера поверхности образцов с помощью атомно-силовой микроскопии. Комплекс люминесцентной и рамановской микроспектрометрии Интегра Спектра.

2. Ресурсный центр «Рентгенодифракционные методы исследования»:

- Рентгенофазовый качественный анализ. Определение состава выпавшего в осадок вещества.
- Рентгеновская микротомография. Анализ порового пространства. Рентгеновский микротомограф SkyScan1172.

3. Ресурсный центр микроскопии и микроанализа.

- Изучение микроструктуры глин с помощью сканирующего электронного микроскопа QUANTA 200 3D.

Также в ресурсном центре «Методы анализа состава вещества» проводился качественный анализ химического состава грунтовой влаги, однако в данной работе полученные результаты не используются.

Результаты исследования

По окончании эксперимента было отмечено появление макрослоистости монолита (рис. 12).



Рисунок 12. Монолит кембрийской глины после поляризации. Снизу - катод, сверху - анод.

Так, было выделено три слоя. Первый слой находился у анода и занимал почти $\frac{1}{2}$ всего монолита. Данная часть образца была сухой и имела твердую консистенцию. По всему объему первого слоя наблюдалась трещиноватость и железистые подтеки. Вторым слоем был наиболее влажный, липкий и пластичный. Третий слой, находящийся непосредственно у катода, имел рыхлую структуру (разрушался при любом взаимодействии) и был менее влажный, чем слой выше. На поверхности второго и третьего слоя отмечался неравномерно распределенный белый осадок. Помимо этого, на марлевой ткани, прилегающей к катоду и грунту, была обнаружена большая концентрация

выпавшего в осадок белого вещества. Дальнейшее исследование проводилась только для околокатодной части образца (второй и третий слой).

Образование такого рыхлого слоя грунта у катода объясняется появлением вторичных явлений при электрохимической защите. Известно, что водородный показатель уменьшается от катода к аноду, а наиболее щелочная и кислотная среда формируется вблизи электродов. Из-за изменения pH в околокатодном пространстве меняются условия равновесия ряда солей, поэтому некоторые соединения начинают выпадать в осадок (в основном образуются гидроокисно-карбонатные соединения). Данное явление, которое носит название «катодные осадки», встречается как при работе активной защиты трубопроводов, так и при электрохимической очистке грунта или почвы (Ткаченко, 2004; Abou-Shady et al, 2023). Дополнительно к этому, формирование слоя возникает из-за того, что в условиях повышенных значений плотности тока электромиграция ионов превалирует над электроосмосом, т.е. формирование солевого слоя произошло до насыщения влагой катодной области (Королев, 2015). Так, в ходе фазового анализа вещества, выпавшего в нашем эксперименте, было выявлено, что основным соединением является $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (рис. 13).

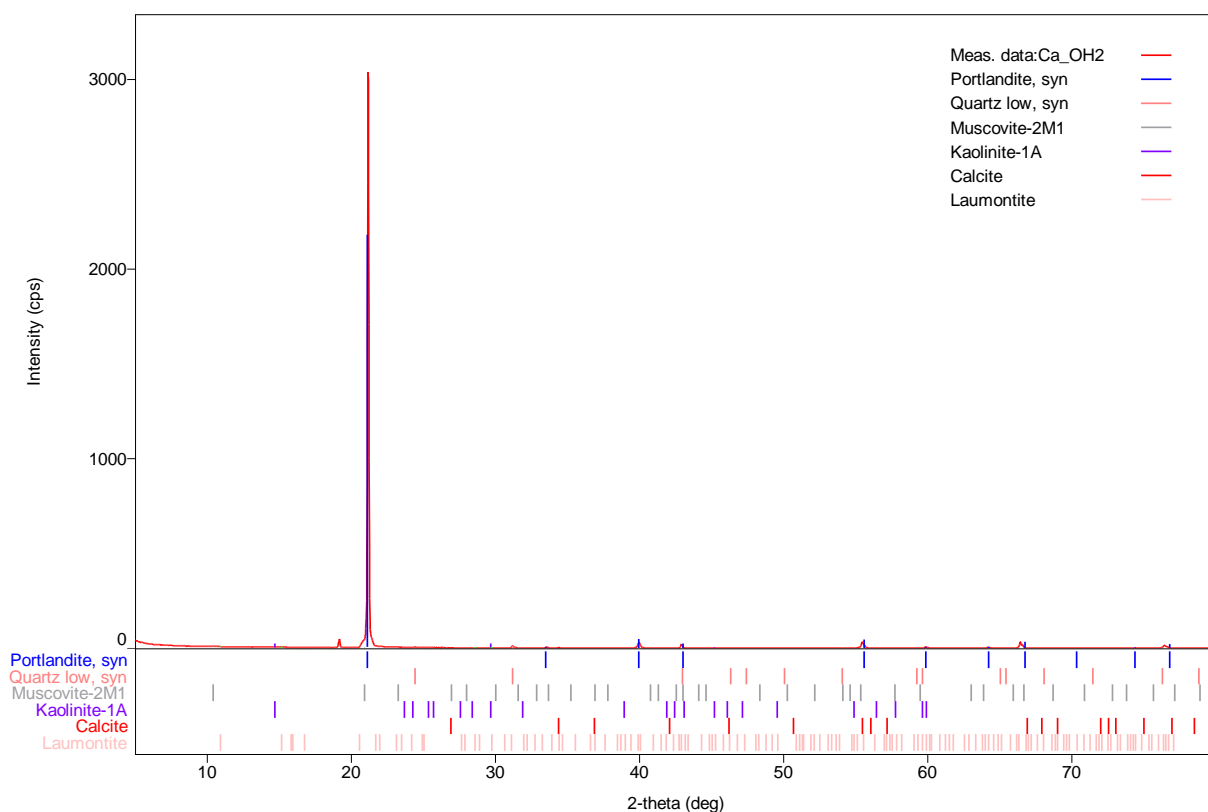


Рис. 13. Результаты рентгенофазового анализа.

Согласно диаграмме термодинамического равновесия выпадение в осадок $\text{Ca}(\text{OH})_2$ происходит независимо от окислительно-восстановительного потенциала при pH более

12,5 (рис. 14).

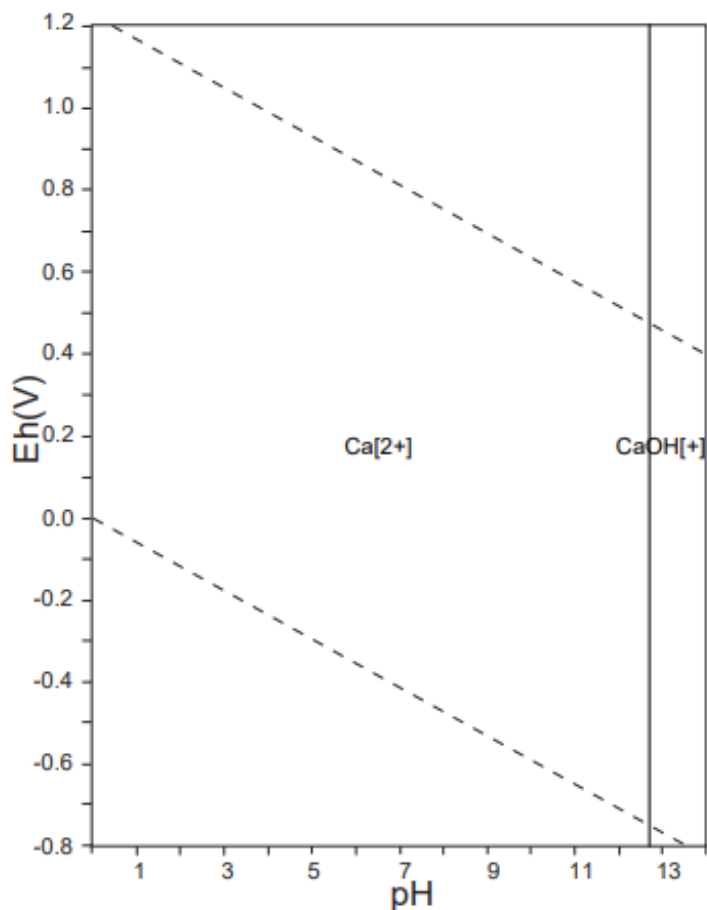


Рисунок 14. Eh-pH диаграмма для системы Ca-O-H. $\Sigma\text{Ca} = 10^{-10}$, 25 °, 10^5 Па (Takeno, 2005).

Катодные осадки по структуре могут быть как плотными, так и рыхлыми. Главная причина образования различных по свойствам слоев заключается в величине плотности тока (рис. 15).

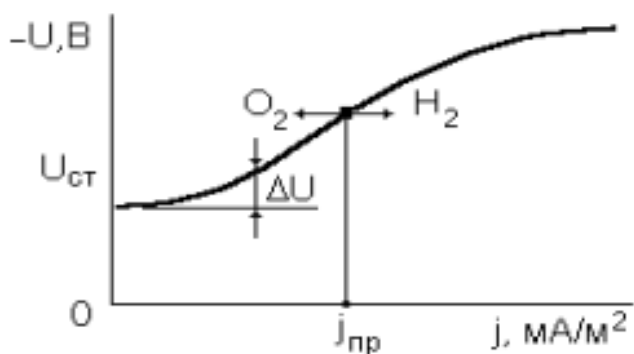


Рисунок 15. Катодная поляризационная характеристика для стального электрода (Ткаченко, 2004).

В зависимости от выбранной плотности тока катодной процесс может происходить при участии либо кислорода, либо водорода. Характер деполяризации определяется предельным диффузионным током ($j_{пр}$) (рис. 15). При малой плотности тока преобладает

кислородная деполяризация, поэтому слой грунта рядом с катодом будет более плотным. При превышении предельного диффузионного тока, как в нашем случае, преимущественно протекает водородная деполяризация, которая сопровождается выделением газообразного водорода, поэтому слой грунта имеет рыхлую структуру (Ткаченко, 2004).

После визуального осмотра грунт был разделен на слои для определения гранулометрического состава, физических свойств и pH. Для удобства двум образованным слоям было дано название «катод 1» (образец у катода) и «катода 2» (образец, который расположен выше от катода). На таблице 1 представлены результаты гранулометрического состава исходного и экспериментальных образцов (табл.1).

Таблица 1. Гранулометрический состав.

Песчанистая			Пылеватая			Глинистая	Исследуемый грунт
Размер фракций, мм							
1-0,5	0,5-0,25	0,25-0,1	0,1-0,05	0,05-0,01	0,01-0,002	<0,002	
Содержание фракций в %							Исходный
0,00	0,00	0,27	4,14	36,36	36,37	22,86	
0,07	0,07	0,60	6,08	27,07	29,67	36,44	
1,53	3,33	4,83	6,13	24,94	29,09	30,15	

В ходе анализа полученных данных был выявлен ряд изменений. Так, по сравнению с исходной глиной содержание глинистой фракции у катода 1 и 2 выросло на 7,29% и на 13,58 % соответственно. Также отмечается повышение размера частиц, относящихся к песчанистой фракции, у катода 1 на 11,41%, у катода 2 на 2,41 %. Все наблюдаемые изменения размеров частиц в большую или меньшую сторону происходили за счет уменьшения содержания фракции 0,005-0,002 мм. Выявленные отличия связаны с электролизом и электромиграцией ионов (рис. 16). Процессы, повлекшие изменения гранулометрического состава экспериментальных образцов, описаны ниже.

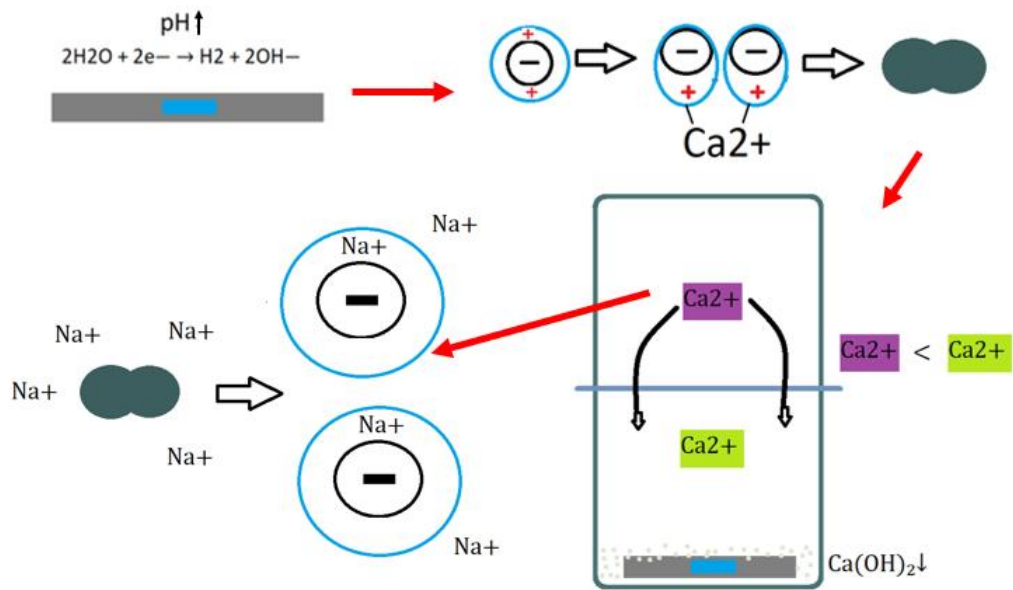


Рисунок 16. Схематическое изображение процесса электрокоагуляции и диспергирования в околокатодном пространстве.

Повышение содержания размера частиц более 0,05 мм в двух экспериментальных образцах связано с процессами электрокоагуляции. Согласно В. Д. Ломтадзе по содержанию поглощенных катионов кембрийские глины относятся к Са-глинам, что указывает на незначительную толщину ДЭС у минеральных частиц (Ломтадзе, 1958). В ходе работы нашей экспериментальной установки в грунте начал протекать ряд электрокинетических и электрохимических процессов. Так, при возникновении электрофореза и электромиграции ионов, твердая частица начала стремиться в сторону анода, а катионы, входящие в состав ее ДЭС, - к катоду. Таким образом, форма ДЭС деформировалась и в местах утоньшения двойного электрического слоя частицы стали слипаться. У катода 1 происходило насыщение порового раствора катионами, что приводило к дополнительному сжатию ДЭС и более интенсивной коагуляции, что видно из таблицы 1. Однако дальнейшее увеличение концентрации катионов в около катодном растворе и рН более 12 привело систему в неравновесное состояние, из-за чего электрокоагуляция сменилась на диспергацию частиц. Связано это с тем, что при выведении кальция из раствора, вследствие его осаждения, начал изменяться ионообменный комплекс глин. В условиях пониженных концентраций кальция в растворе и повышенных значений водородного показателя Ca^{2+} , находящийся в ДЭС, замещался ионами Na^+ , в результате чего толщина двойного электрического слоя увеличивалась. Повышение толщины двойного электрического слоя повлекло за собой увеличение сил отталкивания, следствием чего являлся рост содержания частиц менее 0,002 мм (табл. 1). Стоит отметить, что на дисперсность у катода 1 так же могли частично повлиять кристаллы

Ca(OH)₂. Как видно из таблицы 1, содержание фракции менее 0,002 мм у катода 1 меньше, чем у катода 2. Известно, что катионы кальция скапливаются и цементируют грунт у катода, а ионы натрия остаются в растворенной форме в растворе (Королев, 2015). Так как наша установка была сконструирована в недренированных условиях, растворенный натрий, вследствие одновременно протекающей диффузии, вызванной градиентом концентрации раствора, стал по сути «выдавливаться» в вышележащий слой (катод 2). Таким образом, диспергирование частиц у катода 2 происходило интенсивнее, чем у катода 1. Подчеркнем, что описанная схема протекания процессов является упрощенной, так как ДЭС частиц нашего образца имеет сложный характер.

При определении физических свойств и pH были получены значения, указанные в таблице 2.

Таблица 2. Физические свойства и pH.

Характеристики	Исходный грунт	Катод 2 (Вышележащий слой)	Катод 1 (Слой у катода)
Плотность (ρ , г/см ³)	1,96	1,97	1,98
Плотность твердых частиц (ρ_s , г/см ³)	2,79	2,78	2,79
Плотность сухого грунта (ρ_d , г/см ³)	1,48	1,43	1,51
Влажность (W, %)	32,02	38,06	31,23
Пористость (n, %)	46,85	48,75	45,85
Нижний предел пластичности (W_p , %)	21,00	27,76	34,64
Верхний предел пластичности (W_L , %)	47,00	47,67	69,01
Число пластичности (I_p , %.)	26	20	34
Показатель текучести (I_L , д.е.)	0,42	0,52	-0,10
Водородный показатель (pH, д.е.)	7,0	9,0	9,5

По сравнению с исходным образцом влажность у катода 2 увеличилась на 6,04 %, у катода 1 претерпела незначительное уменьшение. Рост величины влажности у катода 2 связан с миграцией воды, вызванной электроосмосом. Так как цементация катода 1 произошла раньше, чем дошла осмотическая вода, то процессы электролиза в слое у катода происходили за счет «зажатого» порового раствора системы, поэтому влажность немного уменьшилась. Повышение пористости у катода 2 так же объясняется электроосмосом. За счет миграции грунтовой влаги произошло увеличение порового пространства. У катода 1 пористость понизилась в результате заполнения пор цементирующим материалом. Плотность грунта и плотность твердых частиц у трех образцов почти не отличается. С одной стороны увеличение агрегатов должно разуплотнить грунт, с другой стороны повышение дисперсности ведет к уплотнению образцов. Наложение двух факторов

сохранило показатели на уровне исходного образца. Кроме того, несмотря на выделение водорода, который возможно разрыхляет грунт катода 1, а также увеличение пористости из-за электроосмоса у катода 2, плотность не поменялась из-за увеличения давления внутри закрытой установки. Небольшие различия плотности сухого грунта объясняются изменением пористости. Среда у исходного грунта нейтральная, когда как у экспериментальных образцов – щелочная. Полученные результаты по водородному показателю катодов 1 и 2 занижены, так как определение параметра проводилось не сразу после эксперимента, а также бралась усредненная проба из каждого образца. На высокие значения рН во время поляризации указывают вещества, выпавшие в осадок ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Согласно ГОСТ 25100-2020 по показателю текучести исходный грунт классифицируется как тугопластичный, катод 2 - мягкопластичный, катод 1 - твердый. Особо интересные значения получены по нижнему и верхнему пределу пластичности и по числу пластичности. Если для катода 1 объяснения, такие как: увеличение дисперсности и емкости обмена, рН грунта и т.д. – вполне могут применяться и обосновывать увеличение пластичности, то для катода 2 нет. Главным показателем, влияющим на пластичность грунта, является удельная поверхность грунта (Охотин; 1952). Чем больше удельная поверхность грунта, тем он пластичнее, что сходится с нашими данными по удельной поверхности трех образцов (табл. 3).

Таблица 3. Удельная поверхность.

Характеристики	Исходный грунт	Катод 2 (Вышележащий слой)	Катод 1 (Слой у катода)
Удельная поверхность (Суд, м ² /г)	37,96	35,63	42,20

Анализ полученных результатов указывает на снижение удельной поверхности у катода 2 (на 2,33%) и, наоборот, значительное увеличение этой характеристики у катода 1 (на 6,57%). Косвенным параметром, подтверждающим правильность полученных значений, является гидрофильность грунта. Так, у исходного грунта гидрофильность составила 2,06, у катода 2 – 1,31, у катода 1 – 2,29. Дисперсность грунта – главный фактор, который влияет на значение удельной поверхности грунта (Головатый и др., 2005; Осипов и др, 1989; Трофимов и др., 2005). Однако, рассматривая результаты по катоду 2, зависимость от дисперсности не прослеживается. Данные изменения удельной поверхности, и следовательно числа пластичности, возможно, связаны с частичным растворением кристаллической решетки самой минеральной частицы, а также новообразованием кристаллических и аморфных соединений (гидросиликаты, гидроалюмосиликаты, лимонит

и т.д.) (Бражник, 2008; Марков и др, 2010). Известно, что скорость разрушения структуры кристалла повышается при увеличении щелочности среды (Соколова, 2013). Помимо этого, существуют исследования, доказывающие влияние электрокинетического воздействия на изменение кристаллической решетки минералов в околокатодном пространстве (Корнилов и др., 2009). Аморфные соединения, образованные при взаимодействии глинистого минерала с различными соединениями, приводят к росту удельной поверхности, что отмечается у катода 1. Однако кристаллизация аморфных веществ приводит к снижению величины удельной поверхности для всей системы в целом (Сапожников, 1982). По-видимому, из-за высокой агрессивности среды в катоде 1 новообразования находились в аморфном состоянии, когда как при удалении от электрода, т.е. в катоде 2, условия для протекания процесса кристаллизации были более благоприятные. Дополнительно к этому, на удельную поверхность влияет расположение и форма новообразований. Влияние новообразований на свойства грунта пока что изучено недостаточно.

При рассмотрении реологических свойств были получены такие параметры, как: вязкость, предел текучести и точка течения (табл.4).

Таблица 4. Реологические свойства (среднеарифметические значения).

Характеристики	Исходный грунт	Катод 2 (Вышележащий слой)	Катод 1 (Слой у катода)
Эффективная вязкость, (η , мПа·с)	2,56E+10	2,34E+10	3,66E+10
Предел текучести, Па	719,57	610,26	1163,35
Точка течения, Па	12011,00	12576,50	15515,50

Эффективная вязкость является довольно чувствительным параметром, который зависит не только от структуры грунта, но и от факторов окружающей среды. Даже при малейшем изменении температуры величина вязкости может меняться, поэтому важно проводить измерения по возможности, сохраняя условия среды. Помимо этого, на вязкость влияет степень высыхания грунта при измерении. Так как невозможно учитывать все причины, влияющие на параметр, то небольшие отклонения при сравнении нескольких измерений являются нормой. Согласно усредненным результатам наибольшие величины вязкости отмечены у катода 1, наименьшие – у катода 2. Поскольку определения образцов проводились без нарушения структуры и с сохранением их влажности, то, вероятно, доминирующим параметром, влияющим на вязкость, является именно влажность.

Предел текучести грунта является механическим свойством грунта и показывает начало необратимых деформаций грунта. До появления предела текучести вещество

проявляет упругие свойства. Момент, когда грунт начинает течь, т.е. преобладают вязкие свойства, фиксирует точка течения. Интервал между пределом текучести и точкой течения называется зоной текучести (рис. 17).

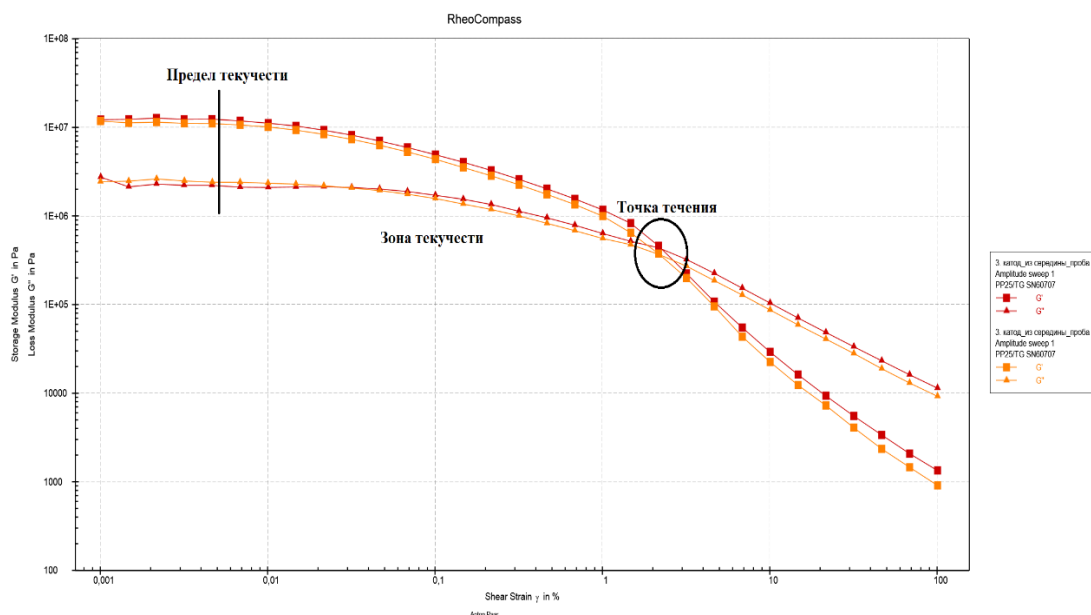


Рисунок 17. Результаты амплитудного теста для катода 2.

С помощью амплитудного теста можно фиксировать малейшие изменения в структуре грунта. Так, при анализе данных было выявлено, что наиболее подверженным к разрушению является катод 2. Катод 1 характеризуется повышением структурной прочности. Остальные графики по результатам амплитудного теста можно посмотреть в приложении 1. Согласно В. Н. Соколову кембрийские глины имеют турбулентную микроструктуру (Соколов, 1996). Такая структура обычно характерна для сильно уплотненных цементированных глин с пористостью менее 20%. Глинам с такой микроструктурой характерны фазовые контакты между минеральными частицами. Для нашего исследования монолит кембрийской глины отбирался из верхней части разреза, где порода подвержена процессам выветривания. Помимо этого, полученные физические свойства для исходного грунта, приведенные выше, и данные Р. Э. Дашко указывают на процесс разуплотнения глин с места отбора (Дашко, Волкова, 2004). Поэтому, скорее всего, для исходной глины из нашего эксперимента характерен смешанный тип контактов. Так, повышение структурной прочности у катода 1 возможно из-за частичного появления фазовых цементирующих контактов, в результате осаждения гидроксида кальция. Наибольшая подверженность к разрушению у катода 2 происходила из-за преобладания переходного типа контактов. Особенность переходного типа контактов – это зависимость от влажности. Чем выше влажность грунта, тем ниже его структурная прочность. Вследствие притока осмотической воды в зону катода 2, могли нарушаться

цементационные связи, вызванные растворением солей. Помимо этого, на структурную прочность мог повлиять механизм самосборки микрочастиц. При высокой влажности они могут «плавать» в межчастичном пространстве, а при высыхании собираются между минералами на краю мениска воды, тем самым повышая прочность структуры грунта (Королев, 2019).

Последующей частью нашего исследования было выявление структурных отличий на микроуровне. Для изучения структурных особенностей использовались сканирующий электронный и атомно-силовой микроскопы. На изображениях ниже представлен исходный образец кембрийской глины (рис. 18).

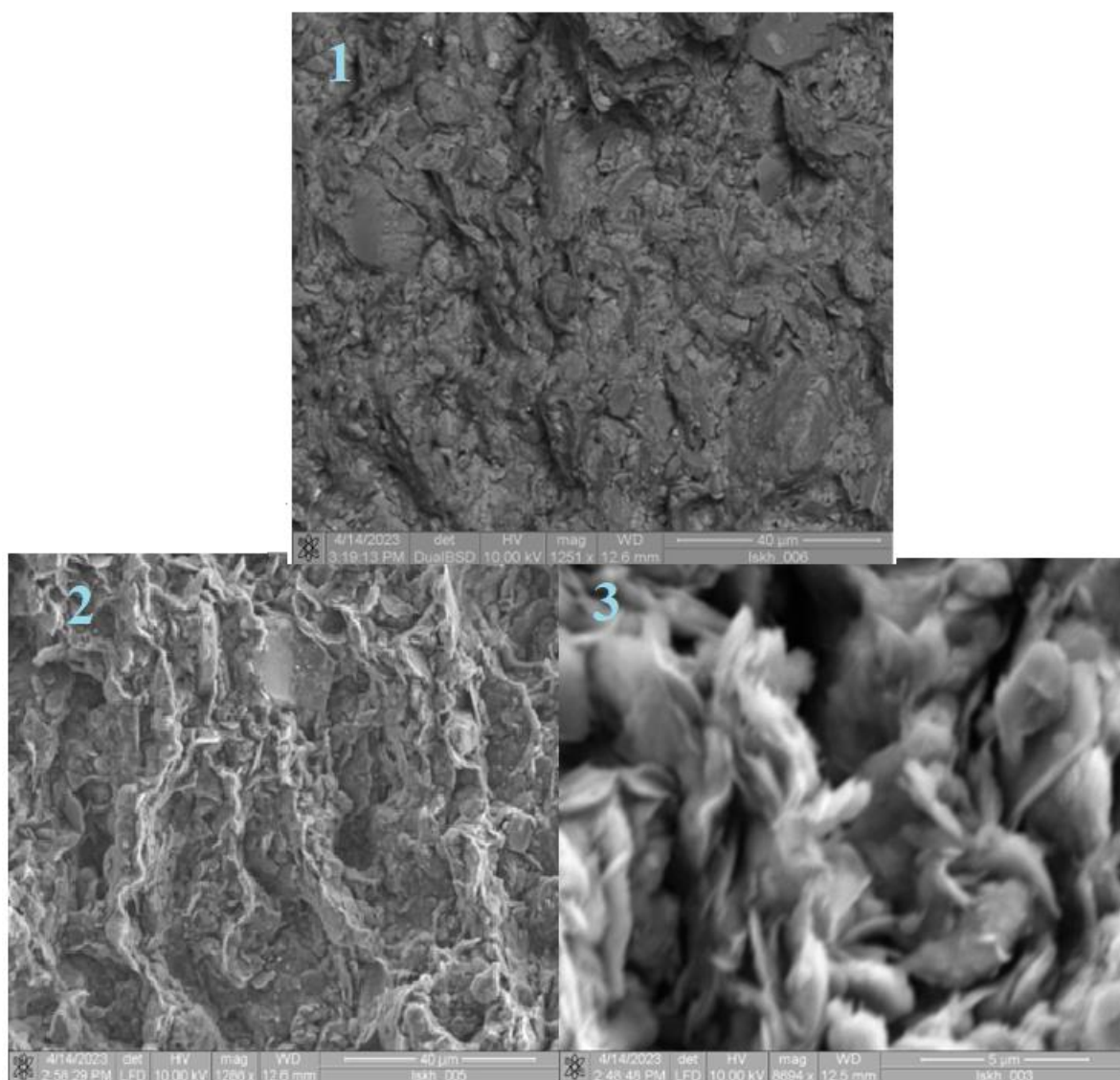


Рисунок 18. Изображение исходного образца кембрийской глины с увеличением 1 - 1251х; 2 – 1286х; 3 – 8694х.

Так, на изображениях 18.1 и 18.2 можно рассмотреть элементы твердой фазы, имеющую размеры в диапазоне 0,05 – 0,01. Как видно на изображении 18.2, микроагрегаты имеют ориентированную листообразную форму. На поверхности 18.1,

где не было сильного разрушения стенки, как на изображении 18.2, наблюдается мелкодисперсный глинистый материал, плотно «укутывающий» характерный листообразный скелет; из-за этого микроагрегаты имеют нечеткие края. В нижнем правом углу рис. 18.1 выделяется доменоподобный агрегат. Рисунок 18.1 дает более полную картину характера пористого пространства. Так, просматриваются межмикроагрегатные открытые поры, которые распределяются согласно ориентации листообразного скелета. Помимо этого, отмечается небольшое количество мелких включений размерами менее 0,006 мм. При увеличении листообразного микроагрегата (рис. 18.3) прослеживаются глинистые частицы пластинчатой формы, в которых наблюдаются контакты типа базис-базис и базис-скол. Наличие таких контактов так же указывает на переходную микроструктуру – псевдотурбулентную.

Значительных изменений в микроструктуре грунта после поляризации не отмечается (рис. 19).

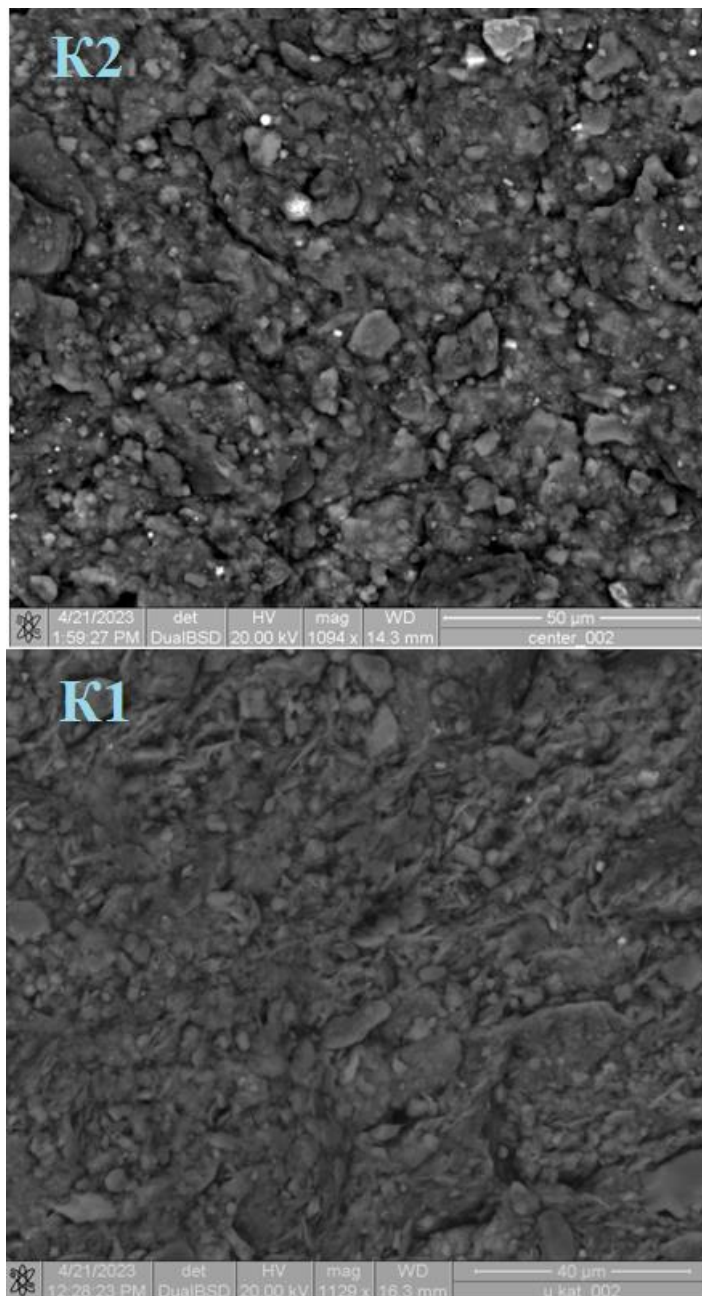


Рисунок 19. Изображение микроструктуры катода 2 (K2) и катода 1 (K1).

Увеличение K2 – 1094х; K1 – 1129х.

Отличие между исходными и экспериментальными образцами состоит в появлении более выраженных краев у микроагрегатов, однако у катода 1 это выражено сильнее. Остальная часть у катода 1 и 2 заполнена тонкодисперсным материалом. На изображении 19.K1 отчетливо видны крупные микроагрегаты и более рыхлая микроструктура. Наиболее сильные изменения отмечены для порового пространства образцов. Так, на катоде 2 (рис. 19.K2) отчетливо рассматривается укрупнение и количественное увеличение сообщающихся пор, что объясняется интенсивным электроосмотическим движением воды. Для катода 1 характерно

уменьшение толщины открытых и повышение закрытых пор. По всему объему образцов также встречаются включения.

Характер поверхности, выявленный в результате исследований на атомно-силовом микроскопе, претерпел так же небольшие трансформации (рис. 20).

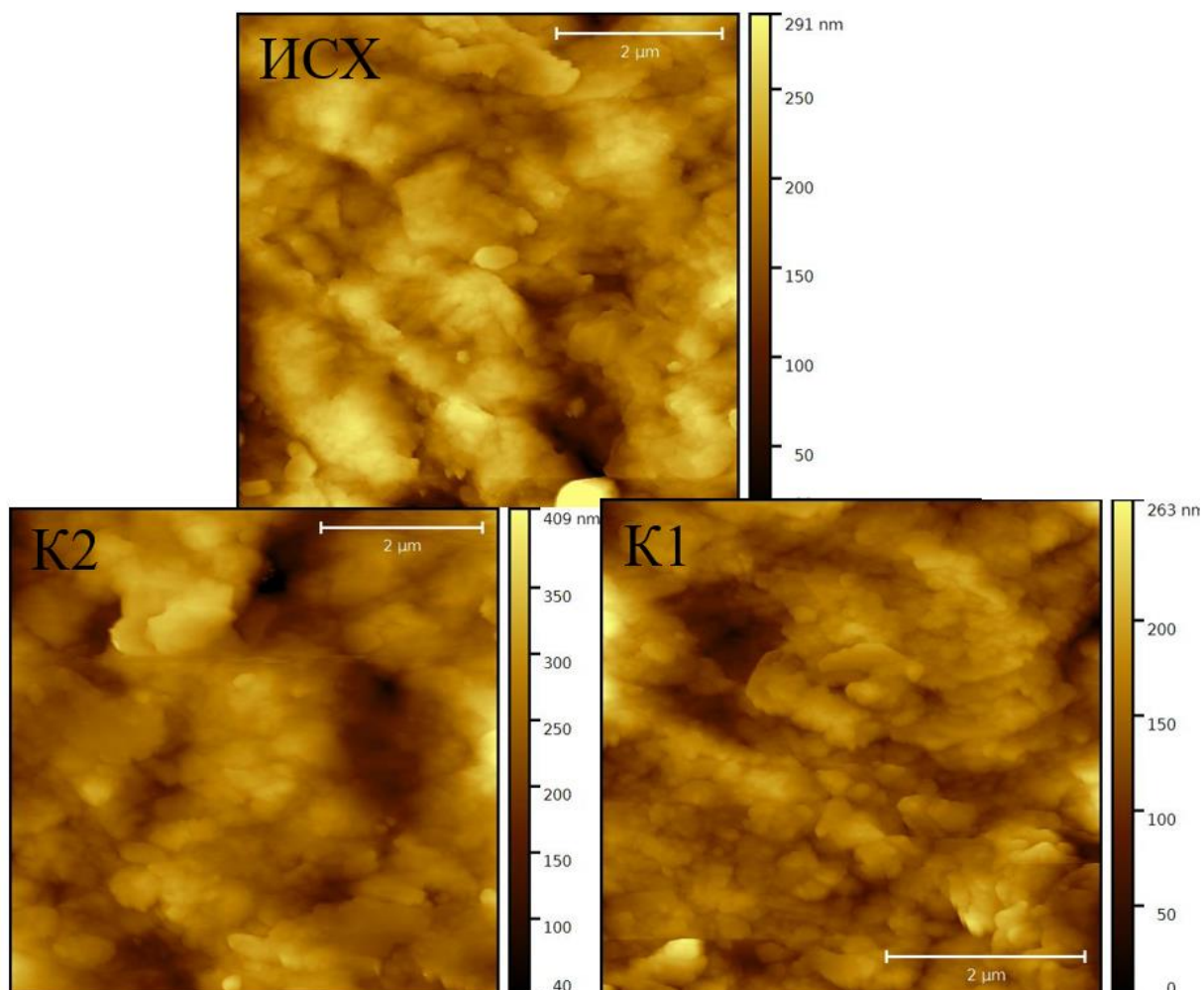


Рис. 20. Характер поверхности трех образцов. ИСХ – исходный; К2 – катод 2 (вышележащий слой); К1 – катода 1 (слой у катода).

Главным изменением в поверхности образцов является выраженное количество частиц менее 0,002 мм. На изображении 20.ИСХ видны микроагрегаты и более мелкие частицы, относящиеся к ультрамикроагрегатам, которые сливаются в единую массу. В то время как, более выраженная поверхность наблюдается у катода 1 и 2, однако у катода 1 глинистая матрица имеет более очерченный характер (рис. 20.К1, К2). Вероятно, диспергирование частиц у катода 1 также затронуло более мелкие микроагрегаты, нежели у катода 2. Также просматриваются выраженные сообщающиеся микропоры на рис. 20.К2, которые возникли в результате турбулентного потока воды. У исходного и катода 1 наблюдаются закрытые поры (рис. 20.ИСХ, К1).

Дополнительно к этому, поровое пространство образцов изучалось с помощью рентгеновской микротомографии. Стоит отметить, что ориентация исследуемых проб в пространстве, к сожалению, была утеряна, поэтому полученные изображения с микроскопов и микротомографии дают данные по характеру изменений без привязки к определенному положению образца. На рисунке 21 представлены наиболее показательные сечения проб 1x1 см, на которых рассматривается поровое пространство микромонолитов.

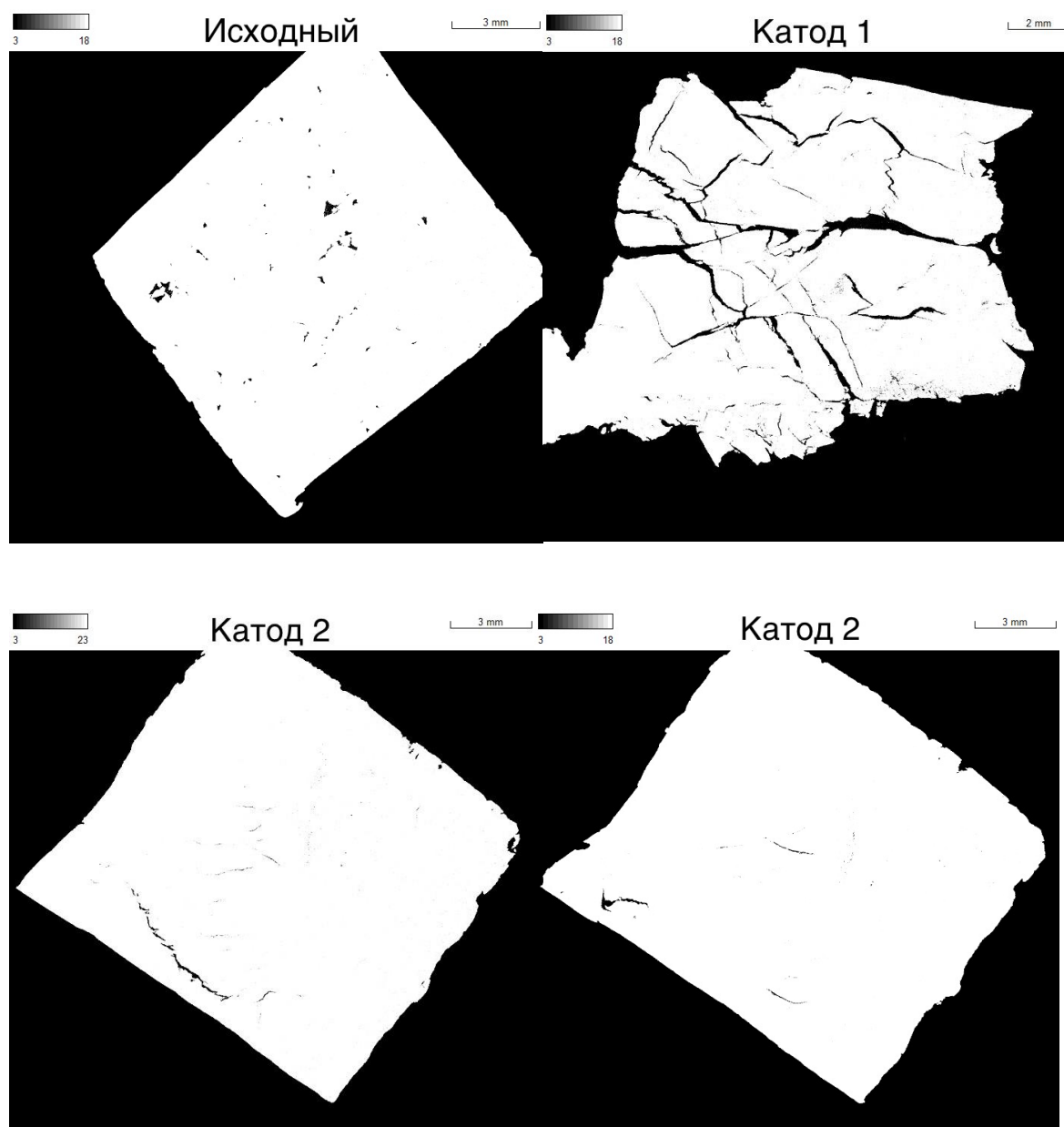
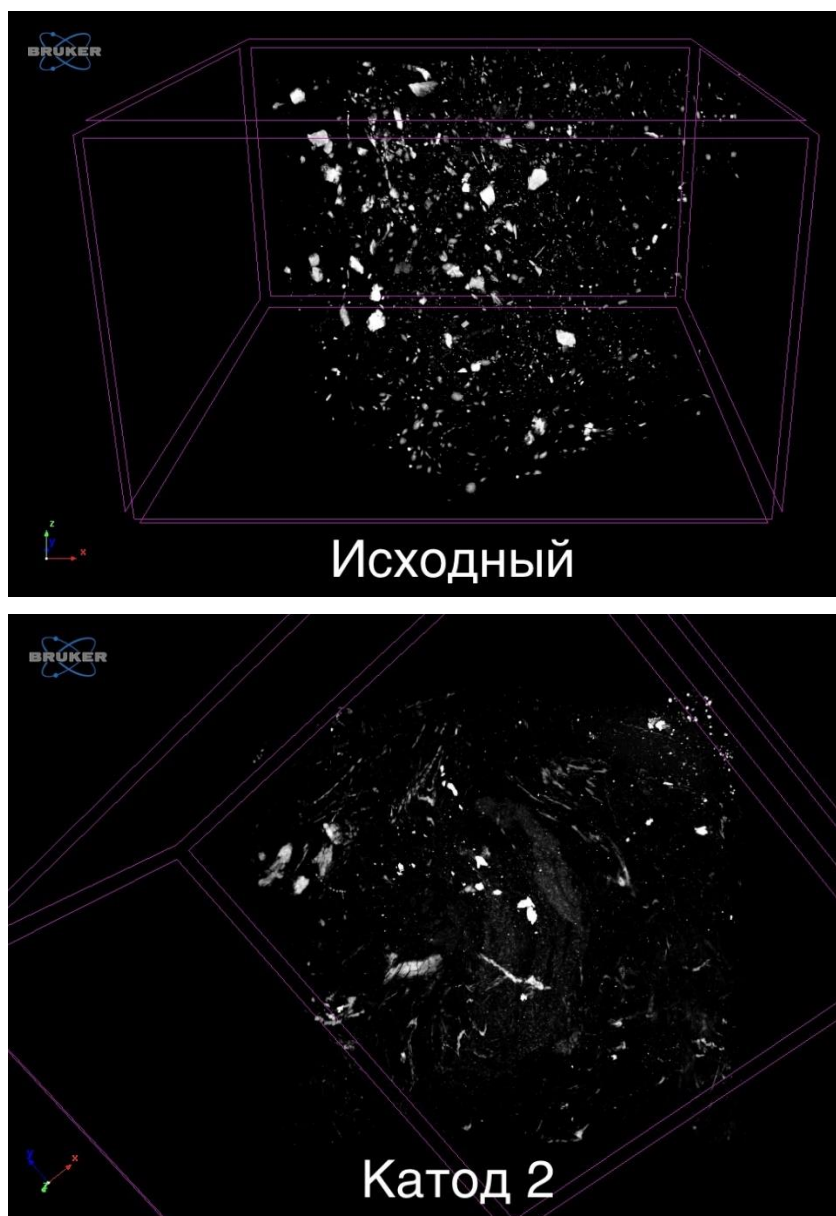


Рисунок 21. Порового пространства исследуемых образцов.

По всему объему и при разных сечениях микромонолита исходного образца наблюдаются закрытые поры. Максимальная ширина закрытой поры составляет около 0,5 мм. У катода 2 рассматривается уменьшение закрытых пор и увеличение сообщающихся пор, появившихся в результате интенсивного массопереноса воды.

Распределение открытых пор различно при сравнении сечений пробы катода 2. По всему микромонолиту катода 1 наблюдается повышение трещиноватости породы. Данная трещиноватость может быть связана с усадкой грунта, которая возникла из-за обезвоживания породы (влажность катода 1 была меньше нижнего предела пластичности), а также разрыхлением структуры грунта в результате выделения газообразного водорода. Помимо этого, частичная трещиноватость возможно вызвана сушкой пробы в результате пробоподготовки.

Значительные изменения выявлены при рассмотрении включений образцов (рис. 22).



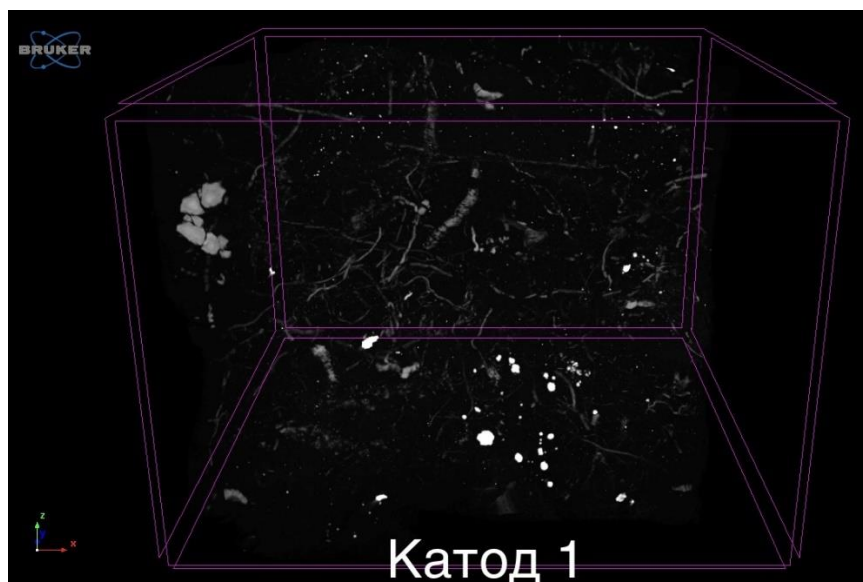


Рисунок 22. Включения исследуемых образцов.

Включения в исходном образце имеют отчетливую форму круглообразных отдельностей. Наибольшие изменения в форме и количественном соотношении включений наблюдается в катоде 1. Большая часть представляет собой нитевидные образования, однако в некоторых участках (в нижней части рис. 22, катод 1) сохраняются включения характерные для исходного образца. У катода 2 наблюдается смешанный тип, как круглообразные отдельности, так и нитевидные образования. Изменение формы и распределения включений после эксперимента на данный момент не могут быть объяснимы. Необходимы дальнейшие исследования для интерпретации полученных данных.

Выводы к главе 4

1. Для проведения исследования была создана экспериментальная установка, моделирующая работу катодной защиты в недренированных условиях среды.
2. При поляризации образца в околоскатодном пространстве было выявлено формирование макрослоистости. Скорее всего, образование двух слоев связано с преобладающим процессом электромиграции ионов. Разрыхление слоя, находящегося непосредственно у катода, вероятно объясняется интенсивным выделением водорода.
3. Выявленные изменения гранулометрического состава, физических свойств и pH экспериментальных образцов связаны с протеканием электрокинетических и сопутствующим им процессов.
4. Несмотря на максимальное повышение дисперсности грунта у катода 2, наблюдается снижение гидрофильности и удельной поверхности, что, скорее всего, вызвано формированием окристаллизованных новообразований.

5. При рассмотрении реологических свойств было зафиксировано, что структурная прочность у катода 1 увеличивается, в то время как у катода 2, наоборот, уменьшается. Данная особенность связана с ростом цементирующих контактов у катода 1 в результате уменьшения влажности и выпадения в осадок гидроксида кальция, а также с повышением влажности и переходных контактов у катода 2.
6. При изучении микроструктуры для всех трех образцов был выявлен переходный тип строения – псевдотурбулентный. При сравнении исходного и экспериментальных образцов наибольшие отличия отмечаются в поровом пространстве образцов. У катода 2 наблюдается укрупнение и количественное увеличение сообщающихся пор, вследствие электроосмотической миграции воды; у катода 1 характерно уменьшение толщины открытых и повышение закрытых пор, что связано с цементацией грунта. Помимо этого, при помощи рентгеновской томографии было отмечено формирование трещиноватости по всему объему микромонолита катода 1, что, вероятнее всего, вызвано усадкой грунта (влажность слоя у катода была ниже нижнего предела пластичности).

Заключение

В ходе выполненного исследования были сделаны следующие выводы:

1. Воздействие постоянных токов на грунт, в том числе токов катодной защиты, неизбежно ведет к электропреобразованию структуры грунта за счет протекания электроповерхностных явлений.
2. При поляризации грунта в недренированных условиях был выявлен ряд изменений структуры синей глины в околочатодном пространстве на микро-, мезо- и макроуровне. Так, зафиксировано формирование макрослоистости грунта, на микро- и мезоуровнях наблюдается трансформация порового пространства. Помимо этого, отмечается видоизменение включений экспериментальных образцов.
3. Образованные слои отличаются от исходного образца и имеют различия в реологических и физических свойствах, гранулометрическом составе и pH грунта.
4. Изменение водородного показателя в сторону сильнощелочной среды влечет за собой повышение агрессивности раствора к минеральной компоненте грунта.
5. Рассмотренные изменения параметров глины после поляризации указывают на появление в околочатодном пространстве техногенных грунтов. Данные особенности необходимо учитывать при организации электрохимической защиты трубопроводов от коррозии.
6. Несмотря на выявленные особенности, требуется увеличить продолжительность эксперимента для дальнейшего наблюдения за изменением структуры грунта. Помимо этого, необходимо проведение исследования на более детальном уровне.

Список литературы

1. Атлас Ленинградской области. Геологическая карта. Масштаб 1:1500000. – 2022. URL: <https://geoportal.rgo.ru/record/12388>.
2. Бражник И. А. Влияние добавок извести на микростроение и свойства глинистых грунтов // Сергеевские чтения. Международный год планеты Земля: задачи геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии. – 2008. – С. 12-15.
3. Бурлуцкий С. Б., Еремеева А. А. Коррозия и защита от коррозии конструкционных материалов и сооружений. - СПб.: 2020. - 37 с.
4. Верзилин Н. Н., Калмыкова Н. А. Строение и условия образования ладожской свиты на Саблинском учебном полигоне Санкт-Петербургского государственного университета // Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле. – 2009. – С. 93-102.
5. Геологическая карта СССР. Масштаб 1:1000000 (новая серия). Объяснительная записка. Лист О-(35), 36 – 1989. - 212 с. URL: <https://www.geokniga.org/maps/1607>.
6. Головатый С. Е., Чистик О. В., Савченко С. В. Физика и химия почв. - Минск.: МГЭУ им. АД Сахарова. – 2005. – 140 с.
7. ГОСТ 26423-85. Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки. - М.: Стандартинформ. – 1986. – 8 с.
8. ГОСТ 25100-2011. Грунты. Классификация. - М.: Стандартинформ. - 2013. – 42 с.
9. ГОСТ 12536-2014. Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава. – М.: Стандартинформ. – 2015. – 23 с.
10. ГОСТ 5180-2015. Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик. - М.: Стандартинформ. - 2016. - 23 с.
11. ГОСТ 9.602-2016. Единая система защиты от коррозии и старения. Сооружения подземные. Общие требования к защите от коррозии. - М.: Стандартинформ. – 2017. – 93 с.
12. ГОСТ 25100-2020. Грунты. Классификация. - М.: Стандартинформ. - 2021. – 41 с.
13. Дашко Р. Э., Волкова А. В. Геомеханический анализ коренных глин Санкт-Петербурга как трещиновато-блочной среды // Записки Горного института. – 2004. – С. 118-122.
14. Дашко Р. Э., Перевощикова Н. А. Формирование биоагрессивности подземной среды и ее влияние на конструкционные материалы // Грунтоведение. – 2012. – С. 33-37.

15. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Metallurgy. – 1976. – 472 с.
16. Корнилов А. В., Лыгина Т. З., Наумкина Н. И. Физико-химические процессы, протекающие в глинистом сырье при электрокинетическом воздействии // Новые методы технологической минералогии при оценке руд металлов и промышленных минералов. Сборник научных статей по материалам российского семинара по технологической минералогии. – 2009. – С. 118-121.
17. Коробко А. А. Инженерно-геологический анализ и оценка условий строительства и эксплуатации сооружений различного назначения в пределах предглинтовой низменности (Санкт-Петербургский регион) // автореф. дис. канд. геол.-минер. наук: 25.00.08. – СПб.: СПГУ. – 2015. – 18 с.
18. Королев В. А. Теория электроповерхностных явлений в грунтах и их применение - М.: Сам полиграфист. – 2015. – 468 с.
19. Королев В. А. О так называемых «ионно-электростатических связях» в глинах и причинах упрочнения глин при высыхании // Грунтоведение. – 2019. – С. 27-38.
20. Ломтадзе В.Д. Физико-механические свойства нижнекембрийских глин северо-западной окраины Русской платформы // Зап. Ленинградского горного ин-та. – 1958. – С.154-189.
21. Мальцева Г. Н. Коррозия и защита оборудования от коррозии. – Пенза.: ПГУ. – 2000. – 211 с.
22. Марков В. А., Григор А. С., Луганский А. Ю. Влияние ионов натрия на процесс активации бентонита для песчано-глинистых смесей // Литейщик России. – 2010. – С. 41-43.
23. Медведева М. Л., Мурадов А. В., Прыгаев А. К. Коррозия и защита магистральных трубопроводов и резервуаров. – М.: РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина. - 2013. – 250 с.
24. Мустафин Ф. М. Обзор методов защиты трубопроводов от коррозии изоляционными покрытиями // Нефтегазовое дело. – 2003. – С. 1-4.
25. Некрасова М. А. Изменение микроструктуры глинистых грунтов в результате электрохимической миграции неорганических электролитов и жидких углеводородов // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. – 2003. – С. 171-178.
26. Осипов В. И., Соколов В. Н., Румянцева Н. А. Микроструктура глинистых пород – М.: Недра. – 1989. – 211 с.
27. Охотин В.В. Влияние отдельных факторов на физико-механические свойства

- глинистых частиц // Труды юбилейной научной сессии ЛГУ, секция геолого-почвенных наук. – 1952. – С. 146-162.
28. Петрова Л. Г., Тимофеева Г. Ю., Демин П. Е., Косачев А. В. Основы электрохимической коррозии металлов и сплавов – М.: МАДИ. – 2016. – 148 с.
 29. Попов Л. Е., Хазанович К. К. Боровко Н. Г., Сергеева С. П., Соболевская Р. Ф. Опорные разрезы и стратиграфия кембро-ордовикской фосфоритоносной оболочевой толщи на северо-западе Русской платформы. – Л.: Наука. – 1989. – 222 с.
 30. Притула В. В. Подземная коррозия трубопроводов и резервуаров – М.: Акела. – 2003. – 225 с.
 31. Рухин Л. Б. Кембро-силурийская песчаная толща Ленинградской области // Ученые записки ЛГУ. Сер. геол.-почв. наук. – 1939. – С. 89-101.
 32. Савоненков В. Г., Андерсон Е. Б., Шабалаев С. И. Глина как геологическая среда для изоляции радиоактивных отходов – СПб.: Радиевый институт им. В. Г. Хлопина. – 2012. – 215 с.
 33. Сапожников П. М. Удельная поверхность почвы, её изменение при почвообразовательных процессах и связь с физическими свойствами // автореф. дис. канд. биол. наук: 06.01.03. – М.: МГУ. – 1982. – 28 с.
 34. Соколов В. Н. Микромир глинистых пород // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – С. 56-64.
 35. Соколов В. Н. Глинистые породы и их свойства // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – С. 59-65.
 36. Соколова Т. А. Процессы разрушения кварца, аморфных минералов кремнезема и полевых шпатов в модельных опытах и в почвах: возможные механизмы, скорость, диагностика (анализ литературы) // Почвоведение. – 2013. – С. 98-112.
 37. Тарасенко А. Б., Подковыров В. Н. Литолого-генетические особенности старорусской, василеостровской и сиверской свит верхнего венда–нижнего кембрия Балтийско-Ладожской моноклизы // Литосфера. – 2022. – С. 284-299.
 38. Ткаченко В. Н. Электрохимическая защита трубопроводных сетей. – М.: Стройиздат. – 2004. – 320 с.
 39. Трофимов В. Т., Королев В. А., Вознесенский Е. А., Голодковская Г. А, Васильчук Ю. К., Зиангиров Р. С. Грунтоведение. – М.: МГУ. – 2005. – 1024 с.
 40. Федоров П. В. Стратиграфия, геологическая история и тектоника долины реки Поповки // Окружающая среда Санкт-Петербурга. – 2019. – С. 90–106.
 41. Хижняков В. И., Негодин А. В., Шелков В. А., Тоз А. Н. Предотвращение развития коррозионных и стресс-коррозионных дефектов на катоднозащищаемой

- поверхности магистральных трубопроводов // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2021. – С. 140-149.
42. Хомутильников С. Н. Оценка влияния постоянных токов системы электрохимической защиты трубопроводов от коррозии на свойства дисперсных грунтов // маг. дис. ест. наук.: 05.04.01. – СПб.: СПбГУ. – 2020. – 69 с.
43. Чалкова Ю. С., Черепанов Б. М. Оползневые процессы, их прогнозирование и борьба с ними // Ползуновский вестник. – 2007. – С. 80-89.
44. Чувакин В. С. Основы инженерной геологии. – Томск.: ТГУ. – 2017. – 136 с.
45. Abou-Shady A. et al. Comprehensive review of progress made in soil electrokinetic research during 1993–2020, Part I: process design modifications with brief summaries of main output // South African Journal of Chemical Engineering. – 2023. – pp. 156-256.
46. Akkouche R., Remazeilles C., Jeannin M., Barbalat M., Sabot R., Refait P. Influence of soil moisture on the corrosion processes of carbon steel in artificial soil: Active area and differential aeration cells // Electrochimica Acta. – 2016. – pp. 698-708.
47. Azoor R. Evaluation of soil aeration as applicable to underground metal corrosion // Doctoral dissertation, Monash University. – 2019. – 268 p.
48. Azoor R. M., Deo R. N., Birbilis N., Kodikara J. On the optimum soil moisture for underground corrosion in different soil types // Corrosion Science. – 2019. – pp. 1-9.
49. Cole I. S., Marney D. J. C. S. The science of pipe corrosion: A review of the literature on the corrosion of ferrous metals in soils // Corrosion science. – 2012. – pp. 5-16.
50. Ezuber H. M., Alshater A., Hossain S. Z., El-Basir A. Impact of soil characteristics and moisture content on the corrosion of underground steel pipelines // Arabian Journal for Science and Engineering. – 2021. – pp. 6177-6188.
51. Kim C., Chen L., Wang H., Castaneda H. Global and local parameters for characterizing and modeling external corrosion in underground coated steel pipelines: A review of critical factors // Journal of Pipeline Science and Engineering. – 2021. – pp. 17-35.
52. Melchers R. E., Wells T. Correlation between soil electrical resistivity, polarisation resistance and corrosion of steel // Corrosion Engineering, Science and Technology. – 2018. – pp. 524-530.
53. Mohammad N., Moghal A. A. B., Rasheed R. M., Almajed, A. Critical review on the efficacy of electrokinetic techniques in geotechnical and geoenvironmental applications // Arabian Journal of Geosciences. – 2021. – pp. 1-15.
54. Norhazilan M. N., Nordin Y., Lim K. S., Siti R. O., Safuan A. R. A., Norhamimi M. H. Relationship between soil properties and corrosion of carbon steel // Journal of Applied Sciences Research. – 2012. – pp. 1739-1747.

55. Rossi S., Pinamonti M., Calovi M. Influence of soil chemical characteristics on corrosion behaviour of galvanized steel // *Case Studies in Construction Materials*. – 2022. – pp. 1-16.
56. Spark A., Wang K., Cole I., Law D., Ward L. Microbiologically influenced corrosion: a review of the studies conducted on buried pipelines // *Corrosion Reviews*. – 2020. - pp. 231-262.
57. Takeno N. Atlas of Eh-pH diagrams // *Geological survey of Japan open file report*. – 2005. – 285 p.
58. Vocciante M., Dovi V. G., Ferro S. Sustainability in ElectroKinetic Remediation processes: A critical analysis // *Sustainability*. – 2021. – pp. 1-15.
59. Wang W., Robert D., Zhou A., Li C. Q. Factors affecting corrosion of buried cast iron pipes // *Journal of Materials in Civil Engineering*. - 2018. – pp. 1-12.
60. Wasim M., Shoaib S., Mubarak N. M., Asiri A. M. Factors influencing corrosion of metal pipes in soils // *Environmental Chemistry Letters*. – 2018. – pp. 861-879.
61. Yahaya N., Lim K. S., Noor N. M., Othman S. R., Abdullah A. Effects of clay and moisture content on soil-corrosion dynamic // *Malaysian Journal of Civil Engineering*. – 2011. - pp. 24-32.

Приложения

Приложение 1. Графики амплитудного теста.

