

DOI 10.53278/2306-9139-2025-1-24-43-49

УДК 624.131

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУСПЕНЗИОННОГО ЭФФЕКТА В ГЛИНИСТЫХ ГРУНТАХ

METHOD FOR DETERMINING THE SUSPENSION EFFECT IN CLAY SOILS

© 2025 г. В. А. Королёв¹, М. В. Евтихов²© 2025 V. A. Korolev¹, M. V. Evtikhov²

^{1,2}Геологический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, ГСП-1, г. Москва, 119991, Россия

^{1,2}Faculty of Geology, Lomonosov Moscow State University, bld. 1, Leninskie Gory, GSP-1, Moscow, 119991, Russia

va-korolev@bk.ru¹

Аннотация. В статье рассматриваются вопросы методики экспериментального определения суспензионных эффектов ΔpH и ΔEh с целью последующего затем изучения на этой основе параметров двойного электрического слоя (ДЭС) в глинистых грунтах. Описано разработанное дополнительное оборудование и программные средства, позволяющие автоматизировать процесс измерений. Показано, что предложенная методика позволяет учесть побочные эффекты, усложняющие измерения pH и Eh в суспензиях, а также повысить точность измерений и надежность получаемых результатов.

Abstract. The article considers the issues of the methodology of experimental determination of suspension effects ΔpH and ΔEh with the purpose of subsequent study on this basis of the parameters of the double electric layer (DEL) in clay soils. The developed additional equipment and software tools that allow automating the measurement process are described. It is shown that the proposed methodology allows taking into account side effects that complicate the measurements of pH and Eh in suspensions, as well as increasing the accuracy of measurements and the reliability of the results obtained.

Ключевые слова: глинистые грунты, суспензионный эффект, методика определения

Keywords: clay soils, suspension effect, determination method

Введение. Суспензионный эффект ΔpH определяется как разница величины pH суспензии и равновесного с ней раствора (фильтрата или ультрафильтрата) [17, 18] и задается выражением (1):

$$\Delta pH = pH_{\text{сусп}} - pH_{\text{раст}} \quad (1)$$

Где $pH_{\text{сусп}}$ — величина pH суспензии; $pH_{\text{раст}}$ — величина pH равновесного раствора или осветленного столба над осадком суспензии (рис. 1).

Простота в определении суспензионного эффекта (ΔpH) делает его весьма удобным способом для оценки целого ряда свойств различных дисперсных систем, в том числе — для оценки параметров ДЭС в глинистых грунтах [9, 16], в почвах [2, 4, 11, 14], а также в различных других дисперсных системах [15].

Однако многие методические вопросы практического определения суспензионного эффекта (ΔpH), а также закономерности проявления суспензионного эффекта окислительно-восстановительного

потенциала (ΔEh или ΔEh) в глинистых грунтах остаются пока еще слабо разработанными, что и составляло цель и задачи настоящей статьи.

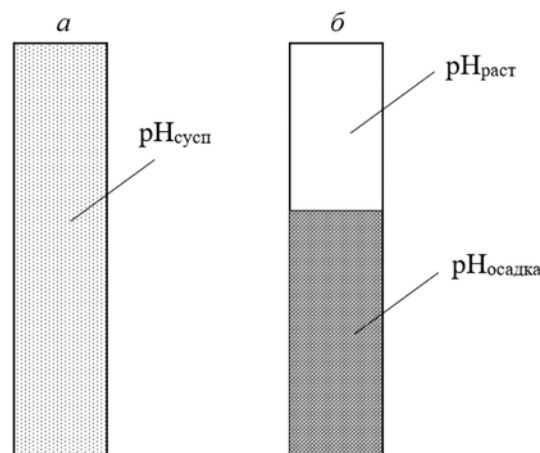


Рис. 1. Схема проявления суспензионного эффекта: а — исходная суспензия; б — суспензия после отстоя

Понятие о суспензионном эффекте

В глинистых грунтах, как и в других дисперсных системах, вокруг частиц формируются двойные электрические слои (ДЭС), которые по своим свойствам отличаются от равновесных поровых растворов за пределами ДЭС. В связи с этим возникает разница между значением pH , измеренными в суспензиях ($pH_{\text{сусп}}$) глинистых грунтов, и величиной pH в равновесном поровом растворе ($pH_{\text{раст}}$) или осветленном слое раствора над осадком, как показано на рисунке 1. Эта разница называется суспензионным эффектом ΔpH , или эффектом Пальмана-Вигнера [21, 22], впервые описанным в 1930-е годы. В литературе величину суспензионного эффекта принято обозначать как ΔpH и определять по формуле (1):

$$\Delta pH = pH_{\text{сусп}} - pH_{\text{раст}} \quad (1)$$

Где $pH_{\text{сусп}}$ — величина pH в суспензии; $pH_{\text{раст}}$ — значение pH в равновесном растворе, центрифугате или ультрафильтрате.

Понятно, что величина суспензионного эффекта будет зависеть от многих факторов, влияющих на формирование ДЭС, а также от концентрации частиц в самой изучаемой суспензии, т. е. $pH_{\text{сусп}} \neq pH_{\text{осадка}}$, что подчеркивалось многими исследователями [3, 18, 19]. Последнее обстоятельство является существенным препятствием для корректного определения суспензионного эффекта и должно учитываться при его лабораторных исследованиях. Зависимость суспензионного эффекта от многих факторов как раз и позволяет успешно использовать его для оценки параметров ДЭС дисперсных систем.

Имеются разные точки зрения на причины суспензионного эффекта, которые рассмотрены в ряде работ [3]. Однако большинство авторов при анализе наблюдаемых фактов опираются на равновесие Доннана, благодаря чему удается вполне удовлетворительно объяснить основные результаты измерений. Другую точку зрения на причины суспензионного эффекта высказывали Енни, Нилсен, Колеман и др. [20], которые считали, что он вызван большим диффузионным потенциалом, возникающим на границе соединения KCl солевого мостика с суспензией и фиксируемым при измерении активности ионов (в частности pH). О. Н. Григоров и Ю. М. Чернобережский [3] также считали, что тонкие взвеси суспензоидного типа могут значительно менять числа переноса ионов, и это изменение, возрастая с концентрацией суспензии, находится в прямой связи с суспензионным эффектом.

Аналогично суспензионному эффекту pH , может быть оценена и величина *суспензионного эффекта*

окислительно-восстановительного потенциала ΔEh или ΔEh , определяемого по формуле (2):

$$\Delta Eh = Eh_{\text{сусп}} - Eh_{\text{раст}} \quad (2)$$

где $Eh_{\text{сусп}}$ — величина окислительно восстановительного потенциала (ОВП или Eh) в суспензии; $Eh_{\text{раст}}$ значение Eh в равновесном растворе, центрифугате или ультрафильтрате. Необходимо отметить, что количество работ по оценке и закономерностям формирования суспензионного эффекта окислительно-восстановительного потенциала (ΔEh) в глинистых грунтах весьма мало.

Рассмотрим лабораторные способы оценки суспензионных эффектов ΔpH и ΔEh в глинистых грунтах, применяемые авторами.

Методика определения суспензионных эффектов ΔpH и ΔEh

Методика основывается на их экспериментальном лабораторном определении и в общем виде включает в себя следующие простые операции:

1. Приготовление суспензии изучаемого грунта (при контролируемых составе, концентрации электролита и самой суспензии).
2. Измерение величин pH и Eh исходной суспензии: $pH_{\text{сусп}}$ и $Eh_{\text{сусп}}$.
3. Получение осветленной части отстоявшейся суспензии (при наличии таковой или получение фильтрата) для последующего анализа этой пробы, соответствующей равновесному раствору достаточного объема для измерения, соответственно, ΔpH и ΔEh .
4. Измерение величины pH полученной пробы ($pH_{\text{раст}}$), а также измерение ее $Eh_{\text{раст}}$.
5. Вычисление суспензионного эффекта согласно выражениям (1) и (2).

Таким образом, поскольку методики определения суспензионных эффектов ΔpH и ΔEh включают в себя схожие этапы, то можно говорить о комбинированной методике, допускающей определение обоих эффектов одновременно.

Суспензионный эффект ΔpH , определенный по выражению (1), является десятичным логарифмом отношения равновесных концентраций ионов водорода в равновесном растворе к концентрации этих ионов в суспензии,

$$\log\left(\frac{[H^+]_{\text{раст}}}{[H^+]_{\text{сусп}}}\right), \log\left([H^+]_{\text{раст}}\right)$$

а суспензионный эффект ΔEh , определенный выражением (2), является более общим показателем и пропорционален натуральному логарифму отношения произведения активностей всех ионов в суспензии, возведенных в степень их стехиометрических

коэффициентов (положительных для окисленных форм и отрицательных для восстановленных), к соответствующему произведению для равновесного раствора $\ln \Pi_i (a_{i, \text{сusp}} / a_{i, \text{раст}})^{\nu_i}$.

Нахождение теоретических величин суспензионных эффектов ΔpH и ΔEh является крайне сложной задачей, так как они зависят от многих факторов, таких как: заряд глинистых частиц, общие содержания ионов и их заряды, объем суспензии и т. д. Поэтому их экспериментальное определение имеет большое значение.

Лабораторное определение величин pH и Eh проводится с использованием соответствующих pH -метров и ОВП-метров различных типов, отличающихся разрешением и точностью определения измеряемых параметров. В рамках выполненного исследования нами использовалось оборудование, показанное на рисунке 2 [12, 13]. На фотографии приведены:

- 1. разработанный М. В. Евтиховым модуль ESP32 с OLED дисплеем, основанный на сборке Wemos WiFi & Bluetooth battery;
- 2. его же авторская реализация усилителя;
- 3. зонд для измерения pH и температуры, состоящий из стеклянного электрода, хлорсеребряного электрода сравнения и аналогового датчика температуры TMP37;
- 4. pH -метр типа Kelilong PH-061 [12];
- 5. ОВП-метр типа Kelilong ORP-16961 [13].

Основные характеристики использованных pH -метра Kelilong PH-061 и ОВП-метра Kelilong ORP-16961 приведены в таблице 1:

Методики использования приборов Kelilong PH-061 и Kelilong ORP-16961 приведены



Рис. 2. Общий вид оборудования для измерения суспензионных эффектов ΔpH и ΔEh (объяснения в тексте)

в соответствующих руководствах по их эксплуатации и содержат следующие последовательные операции [12, 13]:

- 1. Снять защитный колпачок.
- 2. Опустить электрод прибора в дистиллированную воду, затем достать и осторожно обмакнуть электрод в фильтровальную бумагу.
- 3. Включить прибор, нажав клавишу ON.
- 4. Опустить электрод в среду измерения и слегка поболтать.
- 5. Дождаться, пока показания прибора стабилизируются.
- 6. После измерений для увеличения срока службы прибора, очистить электрод прибора. Для этого необходимо поместить его в дистиллированную воду, затем достать и осторожно обмакнуть электрод в фильтровальную бумагу.
- 7. Установить защитный колпачок.

Таблица 1. Основные характеристики приборов Kelilong PH-061 и Kelilong ORP-16961 [10, 11]

Группа	Характеристика	Прибор	
		Kelilong PH-061	Kelilong ORP-16961
Общие	Код товара	KL-061	KL-16961
Измеряемая величина	Диапазон измерений	0–14 pH	–1999 — +1999 мВ
	Разрешение	0,01 pH	1 мВ
	Точность	±0,1 pH	±5 мВ
	Единицы измерения	pH	мВ
	Автоматическая температурная компенсация (ATC)	0–50 °C	0–50 °C
	Калибровка	ручная по 2-м точкам	нет
Дисплей	Тип	LCD	
Источник питания	Тип	батарейка AG13	
	Количество	4 шт.	
Режим работы	Температура	0–50 °C	
	Относительная влажность	0–95%RH	
Габариты и вес прибора	Размер прибора	155×31×16 мм	
	Вес прибора	60 г	

Для повышения срока службы приборов и обеспечения заявленной точности измерений необходимо соблюдать следующие правила [12, 13]:

- Не прикасаться к электродам прибора, если это произошло, выполнить процедуру очистки электродов.
- Не погружать прибор полностью в жидкость.
- Следить за тем, чтобы электрод прибора хранился с закрытым защитным колпачком.
- Никогда не допускать попадания на прибор прямых солнечных лучей и не хранить прибор при высоких температурах.
- В случае измерения pH или Eh в жидкости с высокой температурой не оставлять надолго электрод в жидкости.
- При проведении измерений в различных жидкостях, по окончании измерений даже в одной жидкости всегда промывать электрод, опустив его в дистиллированную воду.

pH -метр Kelilong PH-061 [12] имеет погрешность измерения $\pm 0,1$ pH . Оборудование, дополнительно разработанное авторами к этому прибору (рис. 2), позволило проводить измерения pH в автоматическом режиме и снизить погрешность измерения приблизительно до $\pm 0,03$ pH за счет уменьшения случайной ошибки благодаря проведению многократных измерений в автоматическом режиме. Однако разработанное автоматизированное оборудование является гораздо более сложным в эксплуатации ввиду отсутствия автоматической калибровки, а также не позволяет определять в автоматическом режиме окислительно-восстановительный потенциал Eh ввиду отсутствия платинового электрода.

М. В. Евтиховым был разработан прибор, измерительная часть которого состояла из стеклянного и хлорсеребряного электродов, а также температурного датчика, совместно производящих измерение величины pH (рис. 2). Аналоговая часть прибора была представлена неинвертирующим усилителем с изменяемыми коэффициентом усиления и положением нуля (рис. 2). В качестве снимающего и передающего показания микроконтроллера был выбран микроконтроллер ESP32 [4], а часть, переводящая суспензию глинистого грунта во взвешенное состояние, была выполнена в виде управляемой тем же микроконтроллером магнитной мешалки, также сконструированной М. В. Евтиховым. Перевод суспензии во взвешенное состояние с помощью магнитной мешалки дал возможность стабилизировать значения измерений pH и Eh , которые не достигаются при обычных условиях измерений в отсутствии ее применения. Всё это оборудование позволило существенно автоматизировать лабораторные измерения, а также снизить субъективные их погрешности

и учесть физико-химические процессы в суспензии, протекающие во времени и осложняющие измерения.

Кроме того, для автоматизации сбора, обработки и хранения измеренных значений pH и Eh М. В. Евтиховым был разработан **комплект программного обеспечения**, включающий:

- программное обеспечение для микроконтроллера, написанное на языке C++;
- Web-сервер, написанный на Python3;
- статический сайт, написанный на HTML, CSS и TypeScript, скомпилированный в JavaScript.

Перечисленные компоненты взаимодействуют друг с другом и с другими программными продуктами по схеме, показанной на рисунке 3

На схеме (рис. 3) отмечено, что измерительные устройства подключаются к MQTT-брокеру Eclipse Mosquitto и передают ему данные через публикацию сообщений в топики. Web-сервер, написанный на Python3 подписывается на нужные топики, получает переданные Eclipse Mosquitto данные и записывает последние в указанные таблицы баз данных SQLite. Когда же к Web-серверу обращаются клиенты, первый передает им исходные коды запрашиваемой страницы (HTML, CSS и JavaScript), в которых содержится описание взаимодействия с Web-сервером по протоколу WebSocket. После загрузки страницы клиент устанавливает WebSocket-соединение, что позволяет запрашивать данные с сервера или изменять его настройки, в частности количество или конфигурации MQTT-клиентов.

Программное обеспечение для микроконтроллера

Для реализации автоматического измерения величины pH М. В. Евтиховым было разработано программное обеспечение для микроконтроллера ESP32, написанное на языке C++ с использованием фреймворка ESP-IDF, которое призвано обеспечить:

- измерение температуры и напряжения на выходе усилителя по заданному графику;
- временное хранение измеренных значений;
- передачу измеренных значений брокеру по протоколу MQTT;
- включение мешалки по заданному графику.

Программное обеспечение для серверной части

Для сбора, обработки и хранения измеренных и переданных MQTT-брокеру значений М. В. Евтиховым был разработан Web-сервер, совмещенный с массивом MQTT-клиентов. Web-сервер написан с использованием пакета Tornado и состоит

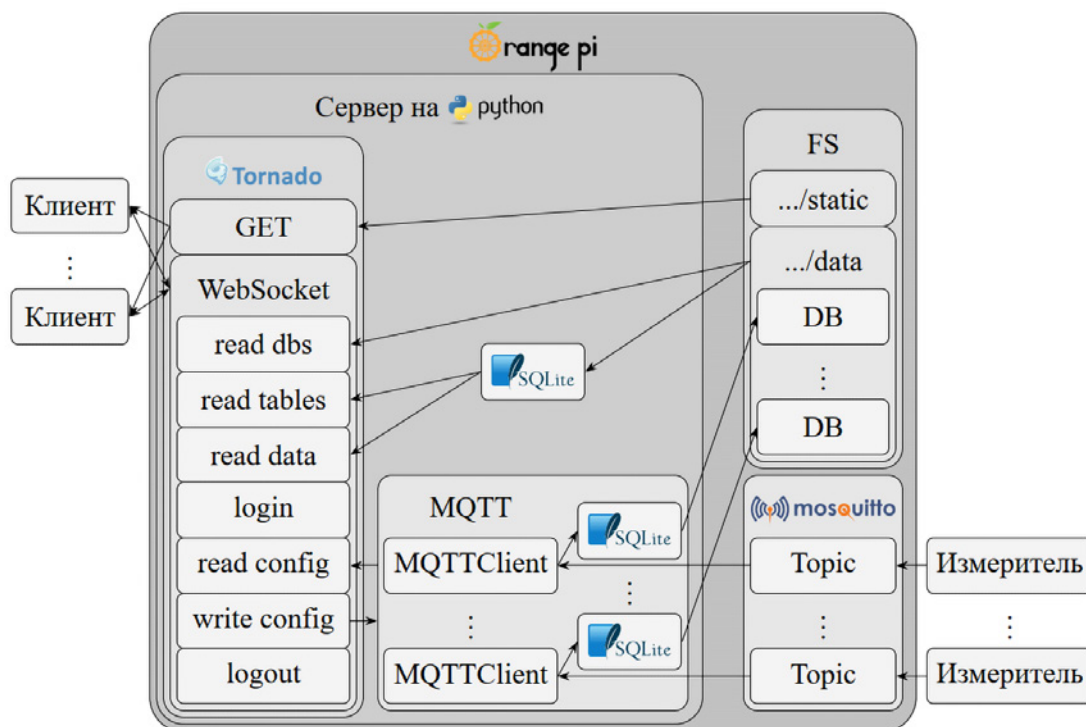


Рис. 3. Информационная модель системы «измеритель — сервер — клиент»

из совокупности дочерних классов, методы которых описывают способы обработки тех или иных запросов. Массив MQTT-клиентов также является объектом класса, определяющего методы подключения и отключения MQTT-клиентов, сохранения текущего состояния и его загрузки. Методы описанных классов взаимодействуют друг с другом, как это показано на рисунке 4:

Программное обеспечение для клиентской части

Программное обеспечение для клиентской части (сайт) написано автором на языках HTML, CSS и TypeScript, последний из которых был скомпилирован в JavaScript [11, 2]. Сайт состоит из 3 основных страниц:

- страницы с графиками зависимостей pH и температуры от времени;
- страницы с двухмерной гистограммой в осях pH -температура, для определения параметров калибровки;
- страницы конфигурации MQTT-клиентов.

Помимо основных страниц, сайт также содержит множество вспомогательных, содержащих каскадные таблицы стилей, JavaScript-файлы и статичные изображения. Структура сайта достаточно сложная

и обширная, поэтому подробно рассматриваться в пределах данной статьи не будет.

Таким образом, в приготовленной изучаемой суспензии и ее фильтрате проводятся измерения pH и Eh в вышеописанной последовательности, а затем полученные данные обрабатываются с помощью программного обеспечения. Далее по полученным значениям pH и Eh в суспензиях и фильтрате рассчитываются величины суспензионных эффектов ΔpH и ΔEh по формулам (1) и (2).

Заключение

Предложенная методика автоматизированного лабораторного измерения суспензионных эффектов (ΔpH и ΔEh) в глинистых грунтах позволяет получать надежные данные по pH и Eh , которые затем могут использоваться для оценки параметров ДЭС по этим эффектам. Разработанное для этих целей автоматизированное оборудование позволяет изучить изменение суспензионных эффектов во времени, снизить субъективность отдельных измерений, преодолеть негативное влияние на точность измерений таких смежных процессов как осаждение суспензии в процессе измерений, учесть поверхностную диссоциацию соединений глинистых минералов, происходящую во времени.

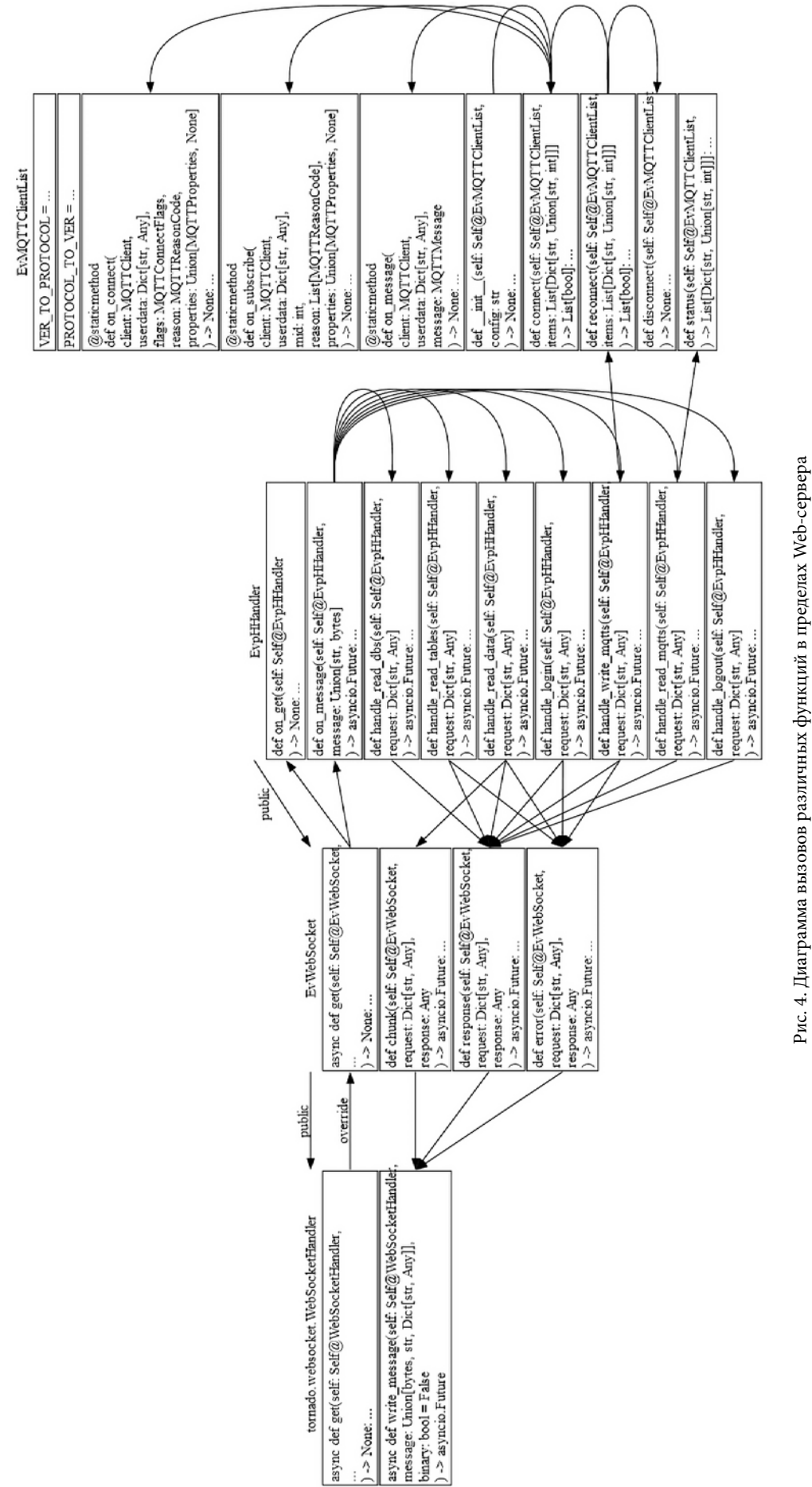


Рис. 4. Диаграмма вызовов различных функций в пределах Web-сервера

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бейтс Р., Роджер Г. Определение pH. Теория и практика: пер. с англ. / под ред. Б. Никольского, М. Шульца. 2-е изд., испр. — Ленинград: Химия. Ленинградское отделение, 1972. — 398 с.
2. Водяницкий Ю. Н., Минеев В. Г. Различия в значениях pH гидроморфных почв при полевом и лабораторном анализе // Вестник Московского университета. Серия 17: Почвоведение. — М., 2016. — № 1. — С. 3–9. — ISSN 0137-0944. — URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/razlichie-v-znacheniyah-ph-gidromorfnyh-pochv-pri-polevom-i-laboratornom-analizah> (дата обр. 28.02.2025).
3. Григоров О. Н., Чернобережский Ю. М. Исследование изменений чисел переноса ионов и суспензионного эффекта в жидких суспензионных диафрагмах // ДАН СССР. — 1958. — Т. 119. — № 5. — С. 964–966.
4. Гукалов В. В., Савич В. И., Панова П. Ю. Интегральная оценка кислотно-основного состояния почв // Международный сельскохозяйственный журнал. — 2019. — № 3. — URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/integralnaya-otsenka-kislotno-osnovnogo-sostoyaniya-pochv> (дата обр. 28.02.2025).
5. Евтихов В. Г., Евтихова Н. В. WEB-разработка в образовательных и википедийных проектах. Ч. I. — Казань: Бук, 2018. — 112 с. — ISBN 978-5-00118-058-6.
6. Евтихов В. Г., Евтихова Н. В., Суворов С. В. WEB-разработка в образовательных и википедийных проектах. Ч. II. — Казань: Бук, 2019. — 100 с. — ISBN 978-5-00118-313-6.
7. Евтихов М. В., Королёв В. А. Оценка суспензионного эффекта в глинистых грунтах // Материалы шестой Общероссийской научно-практической конференции молодых специалистов «Инженерные изыскания в строительстве», г. Москва, 25 апреля 2024 г. — ООО «Геомаркетинг», 2024. — С. 20–26. — ISBN 978-5-605-03694-4. — DOI: 10.25296/978-5-6050369-4-4-2024-4-1-156.
8. Евтихов М. В., Королёв В. А. Суспензионные эффекты pH и Eh в каолиновой и иллитовой глинах // Международная научная конференция аспирантов, студентов и молодых ученых «Ломоносов-2024». Секция «Геология», подсекция «Инженерная геология». г. Москва. — МГУ, 2024. — 1 с.
9. Королёв В. А. Лабораторные работы по электроповерхностным явлениям в грунтах / учебное пособие. — М.: ООО «Самполиграфист», 2022. — 136 с. [<https://istina.msu.ru/publications/book/452005060/>]
10. Королёв В. А. Теория электроповерхностных явлений в грунтах и их применение / 2-е изд., перераб. и доп. // электронное издание. — М: КДУ, Добросвет, 2023. — ISBN 978-5-7913-1302-7. — DOI: 10.31453/kdu.ru. 978-5-7913-1302-7-2023-498.
11. Подволоцкая Г. Б., Савич В. И., Тазин И. И. Агроэкологическая оценка состава почвенных растворов и поверхностных вод // Природообустройство. — 2019. — № 2. — С. 40–47.
12. Портативный pH-метр PH-061. [Электронный ресурс] // Kelilong. — URL: <https://www.kelilong.ru/kl-061.html> (дата обр. 30.03.2025).
13. Портативный ОБП метр ORP-16961. [Электронный ресурс] // Kelilong. — URL: <https://www.kelilong.ru/kl-16961.html> (дата обр. 30.03.2025).
14. Савич В. И., Белопухов С. Л., Селиванова А. Г., Конах М. Д., Гукалов В. В., Шайхиев И. Г. Агроэкологические аспекты при выделении гуматов из биомассы растений и органических удобрений. 4. Суспензионный эффект в почвах // Вестник Казанского технологического университета. — 2016. — № 1. — URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/agroekologicheskie-aspekty-pri-vydelenii-gumatov-iz-biomassy-rasteniy-i-organicheskikh-udobreniy-4-suspenzionnyy-effekt-v-pochvah> (дата обращения: 12.03.2024).
15. Савостин А. В., Шурай П. Е., Решетова Р. С., Луцюк А. М., Ларюхина А. Н. Метод определения заряда суспензий сахарного производства. // Известия вузов. Пищевая технология. — 2010. — № 1. — С. 95–98.
16. Тронина С. Г., Королёв В. А. Оценка параметров двойного электрического слоя глин на основе суспензионного эффекта // Молодость. Интеллект. Инициатива: материалы XI Международной научно-практической конференции студентов и магистрантов: в 2 т. Т. 1. — Витебск, 2023. — С. 164–166.
17. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии // учебник. 4-е изд. — Ленинград: Лань, 2021. — 416 с.
18. Чернобережский Ю. М., Омарова К. И. О природе суспензионного эффекта // Вестник Ленинградского университета. Серия 1: Математика, механика, астрономия. — 1972. — № 4. — С. 106.
19. Чернобережский Ю. М. Исследование суспензионного эффекта и устойчивости дисперсных систем. // автореф. ... дисс. д-ра хим. наук. — JL, 1978. — 36 с.
20. Jenny, H., T. R. Nielsen, N. T. Coleman, and D. E. Williams. Concerning the measurement of pH, ion activities and membrane potentials in colloidal systems. — Science (Washington, DC), 1950. — No. 112. — P. 164–167.
21. Pallmann H. Die wasserstoffaktivität in dispersionen und kolloid dispersen systemen, Koll. Beit, 1930. — No. 30. — P. 394–405.
22. Wiegner G. Ueber wasserstoff und hydroxylionen in den Ionenschwärmen um suspendierte Teilchen und dispergierte Ultramikronen, Kolloid-Zeitschrift, 1930. — No. 51. — P. 49–60.