

РОЗДІЛ 6. ПРОЄКТУВАННЯ, БУДІВНИЦТВО І УДОСКОНАЛЕННЯ АГРАРНОЇ ТЕХНІКИ ТА ОБЛАДНАННЯ

DOI <https://doi.org/10.36059/978-966-397-240-4-19>

Солоха М. О.

*доктор сільськогосподарських наук,
завідувач лабораторії інструментальних методів
досліджень ґрунтів
Національний науковий центр «Інститут ґрунтознавства
та агрохімії імені О. Н. Соколовського»
м. Харків*

Винокурова Н. В.

*провідний інженер лабораторії інструментальних методів
досліджень ґрунтів, стандартизації та метрології
Національний науковий центр «Інститут ґрунтознавства
та агрохімії імені О. Н. Соколовського»
м. Харків*

ПАРАМЕТРИ НАЛАШТУВАННЯ ЛАЗЕРНОГО ДИФРАКТОМЕТРА ТА ПІДГОТОВКА ПРОБИ ҐРУНТУ ДО АНАЛІЗУВАННЯ ПРИ ВИЗНАЧЕННІ РОЗМІРУ ЧАСТИНОК, ЯКІ ВИКОРИСТОВУЮТЬСЯ У СВІТІ

Анотація. Зроблено огляд світової літератури щодо підготовки проби ґрунту та параметрів налаштування приладу при лазерно-дифракційному визначенні гранулометричного складу ґрунту.

Класичні методи використовують як еталон при вимірюванні методом лазерної дифракції, а отже і підготовку проб до аналізування на приладі роблять подібну, застосовуючи такі ж самі реактиви та способи видалення(або залишання) органічної речовини, карбонатів, розчинних солей, та аналогічну дезагрегацію

зразка. Але підготовка проб до аналізування різниться від автора до автора оскільки використовуються різні стандартні методики. Розбіжності у будові приладів та застосованій оптичній та детекторних систем призводить до одержання різних даних при однаковій підготовці проб до аналізування. Параметри налаштування лазерного дифрактометра(ЛД) визначають імперично в залежності від моделі приладу та оптичних властивостей мінералу, що переважає в ґрунті. Порівняння даних одержаних класичними методами з лазерно-дифракційними, говорить про необхідність подальших досліджень у використанні методу лазерної дифракції у ґрунтознавстві, адже покищо дані різняться та потребують кореляції. Це не стоїть на заваді у використанні методу лазерної дифракції при одночасному визначенні текстури ґрунту по різним класифікаціям.

Перелік використаних скорочень

ДСТУ – державний стандарт України

ГС – гранулометричний склад

ЛД – лазерна дифракція

МА – аерометричний метод визначення розподілу частинок за розмірами

ПМ – піпет-метод визначення розподілу частинок за розмірами

Вступ

У сучасному світі на науковому ринку з'являється все більше нового обладнання та приладів для визначення стану ґрунту та його показників: рентенофлюоресцентні спектроскопи, електронні мікроскопи, седиментографи, лазерні дифрактометри тощо. Вони дозволяють більш швидко, точно, з меншими затратами на роботу визначати хімічні та фізичні властивості ґрунту. Одним з найважливіших фізичних показників ґрунту є визначення гранулометричного складу (ГС), що дозволяє встановити його різноманітність, яка впливає на повітряно-водний баланс та можливість накопичувати та утримувати поживні речовини; морфологію.

Під гранулометричним складом розуміють кількісний розподіл частинок механічних елементів різного розміру. Ряд методів, які є загальноприйнятими у світі для визначення розподілу частинок ґрунту за розмірами, стали класичними: просіювання на ситах, аерометричний та піпетковий (засновані на законі Стокса). Кожен з методів визначає діаметр частинки твердої фази ґрунту в залежності від її фізичних властивостей:

- в ситовому методі – це орієнтовний розмір поперечного діаметру частинки, яка пройшла крізь сито певним діаметром комірки;

- в піпетковому та аерометричному методах – «Стоковий діаметр», це коли частинка має таку ж швидкість седиментації, що і сферична частинка певного діаметру з визначеною щільністю.

Також вони мають свої обмеження: просіювання використовують лише для частинок більших 0,063 мм, седиментації – менших 0,25 мм або 0,063 мм в залежності від методики. Останній вимагає вартісних реактивів, потребує чималого часу та постійно стабільної температури приміщення, і є досить трудомісткий. Згідно стандартів [1; 2], для його проведення необхідно заздалегідь визначити питому вагу або щільність твердої фази ґрунту, гігроскопічну вологість, розкласти органічні матеріали (триватиме від 1 доби), видалити карбонати та розчинені солі, а також провести вимірювання щільності суспензії або відбирання проби суспензії в залежності від часу осідання частинок, що може тривати до 34 годин.

З новітніх методів визначення розміру частинок ґрунту найбільшу зацікавленість у ґрунтознавців викликають мікроскопічний та лазерно-дифракційний. Найточнішими вважаються методи, що базуються на мікроскопії, які дозволяють безпосередньо спостерігати за частинками і визначати форму та розмір. Розрахунковий розмір виражається як діаметр кулі, що має таку саму проекційну площу, що і проєктоване зображення частинки [9]. Оптичну мікроскопію найчастіше використовують для дослідження частинок від 3 мк до 150 мк. Але електронна мікроскопія потребує складної пробопідготовки, а в оптичному мікроскопі можливо розглянути лише обмежену кількість частинок і потребується досвідчений персонал для підрахунків частинок з різним розміром.

В умовах постійної зміни клімату зростає необхідність у швидкісному, з недорогою собівартістю, методу визначення гранулометричного складу ґрунту. Одним з таких новітніх методів може стати метод лазерної дифракції, який вимірює діаметр частинок на основі законів оптики (заломлення, поглинання та відбиття променю), дифракції світла. Розподіл частинок за розміром здійснюється за оптичної моделлю розрахунку: модель дифракції Фраунгофера чи модель розсіювання Мі (ISO 13320:2020)[3]. Лазерно-дифракційний метод не вимагає постійної температури суспензії протягом тривалого часу, як в седиментаційному методі та дозволяє

встановлювати одночасно як межі фракцій методом Н. А. Качинського, так й міжнародних класифікацій або будь які інші, а також зробити інтегральний розподіл частинок у діапазоні вимірювання приладу. В усьому світі проводяться дослідження щодо впровадження методу лазерної дифракції в ґрунтознавство, седиментологію та геологію. Згідно ISO 13320:2020 «техніка лазерної дифракції розвинулась настільки, що зараз вона є домінуючим методом визначення розподілу частинок за розміром». Але ґрунт «має специфічні генетико-морфологічні ознаки і властивості» (Вікіпедія [4]), тому не має однакових для всіх типів ґрунту оптичних властивостей, що унеможливує встановити загальні параметри налаштування приладів. І хоча виробники виробляють прилади, що базуються на одних і тих самих загальних принципах лазерної дифракції, але різниця оптики та детекторів приладів, математичних алгоритмів перетворення сигналів з детекторів у дані розподілу частинок за розміром дають дані вимірювання одного приладу, що відрізняються від іншого, для того ж самого ґрунту з однаковою підготовкою перед вимірюванням та однаковими налаштуваннями (використана одна і та сама оптична модель розрахунку Фраунгофера або Мі) [5–8]. Тому, враховуючи залежність вихідних даних розподілу від конструкції приладів, «порівняння результатів з різних інструментів можуть вводити в оману» [9].

1. Способи підготовка зразка ґрунту до аналізування методом лазерної дифракції у світі

У наукових статтях, які стосуються лазерної дифрактометрії, автори використовують різні способи пробопідготовки в залежності від типу зразка, методу з яким зрівнюють дані, стабільності параметрів на ЛД та стандартної методикою підготовки ґрунту для аналізування в даній країні. Так, ґрунт висушували до повітряно-сухого стану та просіювали крізь сито 2 мм [7; 11–19] або сушили за 105 °С та просіювали крізь сито 2 мм [20–22], або сушили на повітрі за 30 °С протягом 24 годин, а потім сушили в духовці при 110 ± 5 °С протягом ще 24 годин та просівали на сито # 200 (~ 75 мкм) [23; 24]). В Україні під час відбору проб ґрунту для аналізування керуються ДСТУ 4287:2004 [25], ДСТУ ISO 10381-1 [26]. Попередню обробку зразка для визначення фізико-хімічних показників роблять згідно з ДСТУ ISO 11464:2007 [27], ДСТУ 4744:2007 [28], ДСТУ 4728:2007 [29] або ДСТУ 4730:2007 [1]. В Україні, в ґрунтознавстві, для визначення гранулометричного складу ґрунту

переважно використовують ДСТУ 4730:2007 [1], за яким вміст у ґрунті фракцій гранулометричних елементів різного розміру визначають згідно модифікованого методу Н. А. Качинського. На його основі побудована класифікація ґрунтів України по гранулометричному складу. Він передбачає висушування ґрунту у спеціальному приміщенні до повітряно-сухого стану, вилучення з нього залишків рослин, тварин та включень не природнього походження, методом квартування відбір середньої проби масою 100–150 г та розтирання зразка у порцеляновій ступці товкачиком із гумовим наконечником. В країнах світу авторами застосовуються інші стандарти: у Німеччині– DIN 18123, 2011 та DIN EN ISO 17892–4, 2014, DIN 19683 [11; 47], у Австралії– AS 1289.3.6.3–2003 та ISO D. 11277:2002 [12], у Росії– ГОСТ 12536–2014 [19], у Китаї – SL-237, 1999 [22], у Туреччині – ASTM D 422 (2007) [24], у Польщі – ASTM D7928–17 та EN ISO 17892–4 [41], у Бразилії – NBR 7181 [53], в Угорщині – MSZ-08–0205 (1978) та ISO 11277 2009 [64, 74]. Кожен зі стандартів має свої відмінності.

Аналізуючи літературу щодо лазерної дифрактометрії, можна побачити, що існує багато різних способів підготування зразків до вимірювання та внесення його до гідроблоку. Вони різняться від автора до автора. Так, найпростішим способом при вимірюванні на ЛД є безпосереднє додавання повітряно-сухого ґрунту до гідрокювети, але Д.Е. Черномаз та співавтори [15] зазначають, що за відсутності диспергування у розподілу частинок є істотні похибки. С. S. Kasmercha зі співавторами [30] під час визначення агрегатної стійкості додавала сухий ґрунт до диспергувального модуля та спостерігала зменшення кількості більших агрегатів з часом. Для матеріалів низької міцності (карбонатні катакlastичні брекчії) під час багаторазової циркуляції в дисперсній установці спостерігалася зміна у розмірі частинок [31]. Якщо ж використовували пісок, або матеріали з високою міцністю, то на результати здобутих даних вплинули перш за все швидкість насосу, явище розпаду частинок (агрегатів) на більш дрібні не спостерігалось (при цьому ультразвук не використовувався) [31; 32]. Звідси випливає, що цей спосіб вимірювання підходить перш за все для чистих пісків і матеріалів високою міцністю.

А. Bieganowski та співавтори [33] зазначили, що найдрібніші частинки, які дуже легкі, можуть залишатися на поверхні води. Для репрезентативності ISO 13320:2020 [3] рекомендує готувати пасту, оскільки необхідна для лазерно-дифракційного аналізу наважка

відносно мала (від 0,1 г до декількох грамів для піщаного ґрунту). Р. Вuurman [34] також це підтверджує, адже змочування та ретельне перемішування піщаної проби перед додаванням підпроби до гідрокювети забезпечило хорошу відтворюваність. Це означає, що зразок перед вимірюванням розподілу частинок за розмірами, принаймні, повинен бути вологим у піщаних ґрунтах та дезагрегованим для всіх інших.

Щоб визначити гранулометричний склад ґрунту, перед вимірюванням необхідно провести руйнацію агрегатів: механічно (ультразвуком, струшування) або хімічно, шляхом додавання диспергуючого реагента. Також перед вимірюванням, в залежності від методики, видаляють органічні речовини, карбонати та розчинні солі. Видалення органічних речовин багатьох авторів статей для визначення розподілу частинок за розмірами методом ЛД не проводили [7; 13–16; 24; 31; 35–41]. А. Юдина [19], проводячи вибір способу попереднього видалення органічної речовини зі зразків, визнає, що окислення 30 % перекисом водню H_2O_2 протягом 7 діб є найбільше повним та сприяє більшому виходу мулистій фракції, але окислення призвело до зміни градації в класифікації ґрунтів за гранулометричним складом за класифікацією Н. А. Качинського. F. Gresina [8] зазначила, що внаслідок обробки ґрунту соляною кислотою та перекисом водню відбувається зміна співвідношень різних фракцій. С. Rasmussen та К. Dalsgaard [21] зробили висновок, що видалення органічного вуглецю із зразків з низьким вмістом органічного матеріалу не впливає або мало впливає на розподіл частинок за розміром, але якщо зразок має більше 2 % органічного вуглецю, його видалення впливає на розподіл. У світовій практиці під час визначення гранулометричного складу ґрунту сито-піпет методом видалення органічної речовини є рекомендованою процедурою [2; 42; 43], тому частина авторів [6; 8; 17; 21; 44–48] перед вимірюванням лазерно-дифрактометричним методом зі зразків все ж таки видаляли органічні речовини, використовуючи при цьому частіш всього перекис водню H_2O_2 . А. В. Gray зі співавторами [45], проводячи порівняння даних зразків з обробкою перекисом водню та без обробки, прийшов до висновку що «на фактурні співвідношення та показники центральної тенденції розподілу частинок за розмірами, охоплюючи модальний аналіз, може сильно вплинути наявність органічних частинок». Це підтверджується в дослідженнях А. Makó зі співавторами [44] та F. Gresina [8]. Schulte P. [47] і Fisher P. зі співавторами [12] видаляли

органічні речовини гіпохлоритом натрію (це підходить для ґрунтів південно-західної Вікторії (Австралія)) прийшли до висновку, що немає необхідності попередньо видаляти вуглець під час вимірювання на лазерному дифрактометрі Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Malvern, UK), адже «використання попередньої обробки зразків, як правило, скоріше погіршувало ніж покращувало Lin's CСС». Цей етап пробопідготовки подовжує загальний час визначення розміру частинок ґрунту методом ЛД. Тому залишати або видаляти органічну речовину в зразку для аналізування під час вимірювання на ЛД залежить від того, який ґрунт використовують (наявність органіки та гумусу) та за якою стандартною процедурою проводять підготовку ґрунту для визначення гранулометричного складу в тій чи іншій країні. ISO 13320: 2020 [3] не регламентує цей параметр. Це стосується і видалення карбонатів та розчинних солей. Процедуру видалення карбонатів проводили декількома способами: розбавленою соляною кислотою [6; 8; 11; 34; 47; 48], буферним розчином ацетату натрію [49; 50], оцтовою кислотою [46]. В. Lucke і U. Schmidt [11] вважають, що «не бажано видаляти карбонат кальцію задля аналізу розміру частинок вапняних наземних ґрунтів та відкладень, адже це впливає на результати вимірювань. Якщо необхідно досягти максимальної точності розподілу частинок за розміром, слід провести декілька аналізів, що поєднують об'ємний аналіз зразків з видаленням CaCO_3 і без нього, та оптичними оцінками тонких зрізів». М. Kopert and J.Vandenberghe [51] стверджують, що під час вимірювань не повинно бути флокуляції частинок, тому видаляли карбонати. Вони переконані, що неадекватна попередня обробка впливає на результати вимірювань. Р. Vuurman з співавторами, проводячи аналізи, відзначили, що флокуляцію можливо усунути шляхом повної попередньої обробки зразка або шляхом використання ультразвуку [49].

Для запобігання флокуляції в якості реагента під час вимірювання на ЛД використовували:

- розчин гексаметофосфату натрію $\text{Na}_6[(\text{PO}_3)_6]$ [7; 10–13; 15; 17–19; 23; 24; 35; 36; 44; 48; 50; 52; 53];
- розчин 0,05 М поліфосфату натрію (сіль Грехема $(\text{NaPO}_3)_n$) [7; 19; 38; 40; 54];
- 3,6–5,0 % розчин пірофосфату натрію $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [6; 8; 15; 16; 19; 20; 37; 39; 41; 46; 47; 49].

В Україні згідно з ДСТУ 4730:2007 [1] видаляють карбонати розчином соляної кислоти з молярною концентрацією $c_{(HCl)}$, яка дорівнює 0,2 моль/дм³ для карбонатних та 0,05 моль/дм³ для некарбонатних ґрунтів, а також для диспергування зразка кип'ятять проби в дистильованій воді з додаванням 4–5 см³ розчину гідроксиду натрію з молярною концентрацією $c_{(NaOH)} = 1$ моль/дм³. Даних щодо використання даної процедури підготовки ґрунту для визначення розподілу частинок за розміром (як в ДСТУ 4730:2007 [1]) методом ЛД в літературі не зустрічається.

Для дезагрегації ґрунтів в лазерній дифрактометрії також часто використовують ультразвук в поєднанні з пептизуючою речовиною [6; 7; 11–13; 16; 21; 23; 24; 30; 34; 35; 38; 40; 41; 44; 45; 52; 53; 55;] або тільки ультразвук [19; 31; 32; 56; 57]. Під час дослідження впливу ультразвуку на розподіл частинок за розмірами F. Storti та F. Balsamo [31] зазначили, що в зразках низької міцності застосування ультразвуку призводить до збільшення дрібних частинок за рахунок полірування більших, однак на еоловий пісок ультразвук має незначний вплив. M. Özer зі співавторами [24] навпаки вважають, що за одночасного використання калгону та ультразвуку, збільшення обсягу дрібної фракції є показником ефективності диспергування. В той же час M. Ryzak та A. Bieganski [55] застерігають, що використання одночасно ультразвукового (застосування протягом 4 хв при максимальній потужності 35 Вт) та хімічного (із застосуванням розчину гексаметафосфату натрію) методів диспергування може призвести до агрегації (не диспергування) частинок ґрунту, також вони відзначили еквівалентність цих методів дисперсії зразка. Трофимов В.Т. зі співавторами [16] за використання ультразвуку потужністю 100 Вт на аналізаторі Analysette 22 MicroTec не помітили впливу ультразвуку на руйнацію мінеральних частинок, як і на диспергацію. C. Rasmussen та K. Dalsgaard 2017 [21] вважають, що час, необхідний для застосування ультразвуку, не повинен перевищувати 60 секунд, оскільки деякі частинки з низькою міцністю під впливом ультразвуку можуть зруйнуватися, створюючи таким чином розподіл частинок за розміром, де кількість дрібних частинок завищена. Провівши дослідження диспергації зразків, А. Юдина [19] зробила висновок, що «жоден з опрацьованих хімічних способів пробопідготовки ґрунтів до гранулометричного аналізу не забезпечує близького ступеня дисперсності зразка, яку можна здобути використанням

ультразвукового методу». Зразки ґрунту при цьому, за її словами, можна поділити на ті, що мають стійку мікроструктуру та нестійку (енергія ультразвуку $65 \text{ Дж/мл}^{-1}\text{є}$ точкою поділу), та чим більш стійку мікроструктуру має ґрунт, тим більша ультразвукова енергія потрібна для руйнації мікроагрегатів. Оскільки автори статей по ЛД мають різні думки щодо часу та потужності використання ультразвуку, то в подальшому перед його застосуванням потрібно проводити додаткові дослідження для різних типів ґрунту та його впливу на частинки (використовуючи при цьому електронну мікроскопію щоб спостерігати зміни).

2. Параметри налаштування лазерного дифрактометра

На ринку представлені різні моделі лазерних дифрактометрів, схеми будови яких описані в ISO 13320:2020 [3]. Під час роботи з дифрактометром оператор повинен визначитися та встановити такі параметри: дисперсійне середовище, час вимірювання, швидкість насосу та мішалки, оптичну модель розрахунку (модель дифракції Фраунгофера, модель розсіювання Мі). В лазерно-дифракційному методі, як і в інших методах визначення розподілу частинок ґрунту за розмірами в ґрунтознавстві, в якості дисперсійного середовища найчастіше використовують воду (дистильовану або водопровідну) з показником заломлення 1,33.

Час вимірювання повинен бути репрезентативний для визначення розміру всіх частинок, що проходять крізь вимірювальну комірку. В літературі лише декілька авторів приділили цьому увагу. Наприклад, К. А. Dias [52], проводячи дослідження впливу часу вимірювання на результати, визнала, що для Malvern Mastersizer 2000 з Hydro 2000 найкращій час вимірювання становить від 7 до 17 хвилин. Але А. Bieganski [33], проводячи дослідження на аналогічному приладі, встановив, що для Mastersizer 2000 з Hydro MU за «тривалості вимірювання 20 с. і більше, медіана розподілу частинок за розміром стає набагато стабільнішою». Т. М. Zobeck [13] та G. Eshel зі співавторами [35] в середньому визначали для кожного тесту три показники за 1 хв. С. Di Stefano зі співавторами [58] і W. Weipeng зі співавторами [17] – кожен зразок піддавали 60-секундному оптичному вимірюванню, С.С. Kasmerchaka зі співавторами [30] – близько 2 хв. Дані різняться. Для аналізатора частинок Malvern Mastersizer 3000E виробник рекомендує для кожного тесту включати 5 вимірювань з попередньою затримкою вимірювання 20 секунд, для забезпечення

дисперсії у системі, та затримку між вимірюваннями 5 секунд [59]. Інші виробники ЛД також можуть рекомендувати певний час вимірювання, але краще все ж таки це перевіряти для певного типу ґрунту та за необхідністю коригувати.

Для різноманітних моделей гідроблоків лазерних дифрактометрів швидкість встановлюється або окремо для накачування та окремо для перемішування, або одна загальна, якщо мішалка інтегрована з насосом. Цей показник досліджувався декількома авторами статей, більшість яких стосувалася лазерного дифрактометра Mastersizer2000 (Malvern Instruments, Malvern, Великобританія) з різними блоками диспергування: Hydro 2000 S, Hydro 2000 MU, Hydro 2000, Hydro 2000G [31; 52; 55; 57; 60]. Вони відзначили, що низька швидкість перемішування та накачування призводить до осідання крупних частинок на дно комірки, що призводить до заниження фракції піску. З іншого боку занадто велика швидкість спричиняє утворення бульбашок та виплескування суміші з ємності, що спотворює результати вимірювання. F. Storti і F. Balsamo [31] та M. Ryz`ak і A. Bieganski [55] вважають, що швидкість потрібно встановлювати у діапазоні 2000–3000 об/хв, якщо мішалка інтегрована з насосом, при цьому треба враховувати міцність матеріалу. Як оптимальне значення приймали різні швидкості: 3000 об/хв [14; 57], 2600 об/хв [52], 2500 об/хв [10; 31; 60], 2000 об/хв [19; 30; 31]. A. Bieganski [61] для активного мулу найбільш придатною визнав швидкість 1200 об/хв та 1000 об/хв відповідно для Hydro 2000 MU та Hydro 2000 G.A. Sochan зі співавторами [62], проводячи порівняння цих двох блоків диспергування, вважає що для ґрунтів, які містять дрібні частинки, найбільш підходить Hydro 2000G зі швидкістю: насоса 1750 об/хв. та мішалки 700 об/хв. Ці параметри налаштування використали також С. Polakowski зі співавторами [63] та А. Макó зі співавторами [44; 64]. Інші автори працювали за 2000 об/хв. та 900 об/хв. відповідно [65], 2000 об/хв. та 800 об/хв. [12]. Для Analysette 22 Fritsch С. Di Stefano зі співавторами [58] встановлювали швидкість мішалки 60–70 об /хв. Згідно з ISO 13320:2020 [3] накачування повинно бути таким, що гарантує проходження зони вимірювання всіх частинок різного розміру з однаковою швидкістю. Для Malvern Mastersizer 3000E виробник рекомендує швидкість 2500 об/хв, що підходить для більшості проб [59].

В статтях часто обговорюється питання вибору оптичної моделі розрахунку: модель дифракції Фраунгофера чи модель розсіювання Мі. У теорії Фраунгофера вимірюваний розподіл інтенсивності описується так званою дифракцією лазерного світла на частинках. Але для прозорих і особливо для дрібних частинок, не можна дотримуватися лише дифракції, адже ще має місце розсіювання електромагнітних світлових хвиль. Це явище описує теорія Мі. Як застерігають А. Jilavenkatesa зі співавторами [9] «слід пам'ятати, що модель Фраунгофера не є дійсною у діапазоні розмірів приблизно від 2 мкм до 4 мкм». За відсутності належного обчислювального приладу в ранніх моделях лазерних дифрактометрів використовувалась модель дифракції Фраунгофера [3; 5; 66]. Це більш простий спосіб визначення розподілу частинок за розміром ніж теорія Мі. Дана модель не потребує знання оптичних властивостей матеріалу, але вона підходить лише для зразків коли розмір частинок набагато більший за довжину хвилі та(або) частинки є абсолютно непрозорими (ISO 13320:2020 [3]). Цю модель деякі автори все ж таки використовували для аналізу ґрунтів, пояснюючи це тим, що вона більше придатна для несферичних частинок глини [64], невідомі оптичні параметри [7; 21; 40; 41; 55], використовувалися частинки з діаметром більше 36 мкм [47]. Vandecasteele В. зі співавторами [50] використали цю теорію, оскільки результати для оптичної моделі Мі були дуже схожі на дані, розраховані за допомогою моделі Фраунгофера. Проводячи порівняння цих двох моделей розрахунку для полістиролу G. B. J. de Voe зі співавторами [67] прийшли висновку, що для вимірювання розподілу частинок за розміром краще використовувати модель описану теорією Лоренца-Мі ніж Фраунгофера. Y. C. Agrawal та H. C. Poti'smit [68] вважають, що коли показник заломлення низький, як для частинок скляних сфер у воді, наближення Фраунгофера є поганим показником розсіювання сферами, тому використовували теорію Мі. Аналогічне підтверджується в роботі С.М. G. Heffels зі співавторами [69] де проводили моделювання розподілу за обсягом штучних частинок. Згідно з ISO 13320:2020 [3] «теорія Мі забезпечує строге рішення, справедливе для всіх розмірів сфер. При використанні цієї теорії передбачається, що: а) всі частинки оптично однорідні, ізотропні та сферичні (хоча можна розглянути також деякі спеціальні або правильні форми, тобто сфери з покриттям); б) частинка висвітлюється плоскою хвилею відомої довжини хвилі; в) відомий показник заломлення частинки, як дійсний, так і уявний,

та показник середовища, в якому вона диспергована; г) частинки не мають поверхневих зарядів і поверхневих струмів».

Складність розрахунку теорією Мі полягає у тому, що необхідно знати оптичні властивості як дисперсної системи так і частинок. Різноманітність мінерального складу ґрунтів унеможливило визначення загального як дійсного коефіцієнта заломлення так і уявного. У зв'язку з цим автори статей по лазерній дифрактометрії приймали різні значення цих показників. Частіш за все коефіцієнт заломлення частинок ґрунту приймався як для мінералу який переважно складав аналітичний зразок та використовувалося значення з таблиць [70; 71], які зазвичай виміряні на довжині хвилі 589 нм, що відрізняється від довжин хвиль, які застосовують в лазерно-дифракційних приладах. Так у Malvern Mastersizer 3000E, Mastersizer 3000, Mastersizer 2000, використовують геліо-нейронову лампу з довжиною хвилі 632,8 нм та LED з довжиною хвилі 470 нм, у Coulter LS-100, LS-230 – це монохроматичне світло з довжиною хвилі 750 нм, у SALD-201V фірми Shimadzu напівпровідниковий лазер з довжинами хвиль 607 нм та 405 нм, у Fritsch Analysette 22 Micro Tec два лінійно поляризовані лазери: зелений – 532 нм та інфрачервоний – 940 нм (532 нм та 850 нм для Analysette 22 фірми Fritsch GmbH), у LA-950 Laser Particle Size Analyser фірми Horiba Ltd. лазер з довжинами хвиль 650 нм (червоне) та 405 нм (синє), у Microtrac S3500 LDS, який має трилазерну систему з довжиною хвилі 780 нм. Структура розсіювання на детекторах – це сума окремих картин розсіювання, створюваних кожною частинкою, що взаємодіє з падаючим пучком світла в обсязі зразка. Різниця в довжинах хвиль частково пояснює розбіжність у даних розподілу частинок здобутих на різних приладах, оскільки індекс рефракції змінюється в залежності від довжини хвилі і в певній мірі від температури, тому табличне значення буде відрізнятися від реального, яке буде різнитися від приладу до приладу. На розсіювання світла впливає характер поляризації падаючого світла, оптичні властивості частинки і шорсткість поверхні частинки [9]. Різниця в оптичних параметрах різних частинок, що складають ґрунт та їх відхилення від сфери, буде спотворювати картину розсіювання на детекторах, що відрізняється від тієї, яка створюється однорідними сферичними частинками. Тому реальний коефіцієнт заломлення для гетерогенної системи може суттєво відрізнятися від табличного значення. Але автори статей все ж таки опиралися на табличні значення. Таблиць з даними щодо

коефіцієнтів поглинання мінералами та речовинами у літературі майже немає. Згідно з ISO 13320:2020 [3] цей показник «встановлюється емпірично або досвідом. Існує обмежена кількість методів встановлення уявної частини показника заломлення». Ряд дослідників [13; 34; 35] для зразків, в яких переважав кварц та каолінит, вимірювали за коефіцієнта заломлення 1,56 та абсорбції 0,15 та 0,20, J. R. Campbell [65] для кварца – відповідно 1,544 та 0,008, G. Eshel зі співавторами [35] – 1,5 та 0,2, M. Ryzak зі співавторами [36], A. Bieganski зі співавторами [10], – 1,577 та 0,1, C. Di Stefano зі співавторами [58] – 1,5, 1,6 та 0,1, B. A. Miller та R. J. Schaetzl [14] – 1,549 та 0,01, M. Ryzak і A. Sochan [60], A. Makó зі співавторами [44] та Y. Yang зі співавторами [48] – 1,52 та 0,1, M. Özer зі співавторами [24], P. Schulte [47] та C. S. Kasmerchaka зі співавторами [30] – 1,55 та 0,1, W. Weipeng зі співавторами [17] – 1,5 та 0,01, P. Fisher зі співавторами [12] – 1,52 та 0,01 відповідно. F. Gresina [8] для приладу Horiba Partica LA 950 V2 використала індекс заломлення 1,45 та значення поглинання світла 0,1, а для Fritsch Analysette 22 MicrotecPlus 1,54 та 0,1, а також на основі дослідження зробила висновок, що результати при використанні дифракції Фраунгофера істотно відрізняються від теорії Mi. F. Storti and F. Balsamo [31], змінюючи оптичні параметри, прийшли до висновку, що для еолового кварцового піску зміна коефіцієнта заломлення від 1,4–1,8 суттєво не впливає на одержаний розподіл, як і зміна коефіцієнта поглинання від 1,00 до 0,01, але для карбонатних катакластичних брекчій ця зміна спричиняє мінливість у розподілу частинок і найкраще підходить значення 1,6 та 0,01 відповідно; зміна значень показника заломлення диспергуючої рідини на результати вимірювання суттєво не вплинула. M. Ryzak та A. Bieganski [55] вважають, що за використання теорії Мі найкращі результати здобувають за показника заломлення між 1,5 і 1,6 та для індексу поглинання, що дорівнює 1,0, оскільки сума залишкового параметру в цьому випадку є найменшою. При коефіцієнті поглинання, що дорівнює 1,00, коефіцієнт заломлення має незначний вплив на розподіл [52]. Xiao-hui Tan зі співавторами [57], використовуючи «залишкову похибку», прийняли коефіцієнт заломлення, що дорівнює 1,765 та коефіцієнт поглинання 1,00. Для активного мулу A. Bieganski зі співавторами [61] приймали значення 1,53 та 0,1 відповідно, а A. Sochan зі співавторами [62] рекомендували встановлювати коефіцієнт поглинання, що дорівнює 1,00, та коефіцієнта заломлення – 1,52. У природі матеріалів з

коефіцієнтом поглинання що дорівнює 1,00 не існує, адже такі властивості має лише абсолютно чорне тіло (матеріал з Вікіпедії). Для природних матеріалів ISO 13320:2020 [32] рекомендує встановлювати коефіцієнт поглинання на рівні приблизно від 0,01 до 0,03. Проводячи порівняння даних, здобутих різною комбінацією коефіцієнта заломлення (1,3, 1,42, 1,5, 1,54, 1,8) та коефіцієнта поглинання (0,1, 0,001, 0,008, 0,2), Е. Kondrlova зі співавторами [38] відзначили, що «зниження показника заломлення призвело до збільшення вмісту глини. А використання показника заломлення, що дорівнює 1,5, і індексу поглинання в діапазоні 0,1–0,2, призвело до дуже подібних оцінок в порівнянні з моделлю Фраунгофера. Це також підтверджується в роботі G.Varga зі співавторами [6] при вивченні впливу оптичних параметрів на розподіл частинок за розміром (змінювався індекс заломлення (1,45, 1,54, 1,6) та поглинання (0,01, 0,1, 1,0)).

Згідно з ISO 13320:2020 [3] «Рекомендація щодо того, яка теоретична модель є більш реалістичною, разом із підтвердженням використаних оптичних параметрів, може бути надана шляхом порівняння обчисленої концентрації з даних розподілу частинок за розмірами зі справжньою концентрацією. Велике відхилення вказує на те, що оптична модель або застосований показник заломлення є неправильними. Більше того, інші методи (наприклад, мікроскопія або седиментація) можуть бути використані для перевірки наявності значної частки дрібних частинок».

3. Порівняння даних одержаних лазерно-дифракційним методом з даними класичних методів

Ситовий та седиментаційні методи визначення розміру частинок є устандартованими, тому більшість авторів статей правильність розподілу частинок за розміром методом лазерної дифракції визначали шляхом порівняння даних з методом седиментації або ситовим. Але порівнювати можливо лише результати, одержані на різних приладах або за різними методами за умови однакової пробопідготовки ґрунту, що не завжди робиться дослідниками під час вимірювання на ЛД [16].

Порівнюючи дані методів седиментації та ЛД, Р. Vuurman, I. Pape та С.С. Muggler [45; 49] відзначили «неможливість порівняння даних цих методів 1:1», кореляції для фракцій глинистого і мулового розмірів, здобутих сито-піпетковим методом та лазерною дифракцією буде різною для кожного типу ґрунту. М. Konert та

J. Vandenberghe [51] зазначили, що для кварцового піску метод лазера та піпетки демонструє досить відповідні результати для глинистої фракції (< 2 мк), але глинисті мінерали дають різні результати залежно від застосовуваної методики. Це пов'язують з формою частинок та запропонували встановлювати кореляцію для кожного виду ґрунту. Для великого набору річкових та еолових зразків у Нідерландах, розмір частинок < 2 мк, визначений методом піпетки, відповідає розміру частинок < 8 мк, визначеному лазерним дифрактометром Analysette22 фірми Fritsch (Німеччина). Т. М. Zobeck [13] зробив висновок, що калібрувальні рівняння слід застосовувати лише до ґрунтів подібної мінералогії. Це підтверджують також в дослідженнях J. R. Campbell [65] та Á. Kun зі співавторами [20], які встановили, що метод ЛД занижує вміст глини на користь фракції мулу, а ПМ завищує частку глини, і тому частка фракції мулу значно нижча, та визначали кореляцію між результатами, отриманими для основних фракцій (глина, мул, пісок).

Проте G. Eshel зі співавторами [35] заявляють, що «взаємозв'язок між даними методу піпетки та даними ЛД для різних за розмірами фракцій був мало задовільним». Аналогічне стверджують А.Н. Блохин та С.П. Кулижський [72]: «погоризонтна збіжність парних вибірок невелика і по одному тільки коефіцієнту кореляції виявити всі закономірності не уявляється можливим». С. Rasmussen і K. Dalsgaard [21] пишуть, що «немає чіткого або універсального зв'язку між традиційними методами та ЛД». Вони як і Vandecasteele В. зі співавторами [50] вважають, що для практичного використання ЛД межа між глиною та мулом повинна становити 6 мк замість 2 мк. Для ґрунтів Західного Сибіру та ґрунтів Белгородської області здобуті методом лазерної дифрактометрії дані за вмістом мулу були нижчими, ніж визначені за методом Качинського та навпаки, вміст фракцій дрібного і середнього пилу – вищим за використання лазерного методу [15; 56]. А. Юдина [19] порівнюючи результати двох методів (лазерно-дифракційного та сито-піпет методу за Качинським) показала, що існує стійкий лінійний взаємозв'язок ($p = 0,05$), R^2 дорівнює 0,82 і 0,84, для фракцій мулу (< 1 мкм) та піску (> 50 мкм) відповідно, для фракції пилу (1–50 мкм) цей взаємозв'язок більш слабкий і коефіцієнт детермінації дорівнює лише 0,68 (для дрібного пилу (1–5 мкм) – 0,34, середнього пилу (5–10 мкм) – 0,40, крупного пилу (10–50 мкм) – 0,86. Незважаючи на те, що для 277 досліджених зразків району Миюнь

(Пекін) дані розподілу частинок за розміром методом ЛД різнилися з даними сито-піпет методу, Yang зі співавторами [48] за даними кореляційного аналізу Пірсона все ж таки виявили суттєві кореляції між вмістом піску, мулу та глини: за довірчої ймовірності $p < 0,01$ коефіцієнти кореляції становили 0,96, 0,91 та 0,16 відповідно.

C. Centeri зі співавторами [73] для зразків верхнього шару ґрунту (0–10 см) Угорщини «знайшли, що лазерний метод завищує вміст фракції розміром 0,002–0,02 мм і занижує вміст фракції розміром $> 0,02$ мм порівняно з іншими двома методами» (ПМ та МА). Аналогічно для ґрунтів з басейну річки Нітра здобуті за методом ЛД значення, порівняно з ПМ, продемонстрували занижений вміст глинистої фракції ($< 0,001$ мм) і завищений вміст мулистої фракції (0,001–0,05 мм) [40]. Для перетворення даних розподілу частинок методом ЛД у дані розподілу частинок методом сито-піпетки для зразків верхнього шару ґрунту LUCAS A. Makó зі співавторами [44] розробив та використав функції педотрансфера, що дозволило оптимізувати межі глина-мул та мул-пісок для ЛД, які становлять 6,6 та 60,3 мкм для ґрунтів з органічною речовиною, відповідно, а також 5,8 и 69,2 мкм для ґрунтів без органічної речовини, відповідно. Для ґрунтів Токайського регіону Північної Угорщини ці межі A. Makó зі співавторами [64] встановив на рівні 7 та 50 мкм відповідно. V. Vandecasteele зі співавторами [50] для 23 досліджених зразків взятих у Фландрії (Бельгія) еквівалентна межа лазерної дифрактометрії становила 6 мкм для глинистої фракції, 12 мкм для фракції 0–5 мкм, 32 мкм для 0–20 мкм, 59 мкм для фракції 0–50 мкм і 60 мкм для фракції піску. Для коричневих ґрунтів Пекіну у середньому була недооцінка глинистої фракції на 18,9 % та переоцінка фракції мулу на 25,3 % для методу ЛД порівняно з сито-піпетметодом [48].

Також порівнювали дані ЛД методу та ситового методу: M. Konert та J. Vandenberghe [51] на чотирьох зразках кварцу відзначили «дуже хорошу та відтворювану узгодженість між лазером та класичними методами», але все ж таки лазерний аналіз дав дещо грубіші дані для частинок > 63 мкм ніж ситовий метод, що пояснюється несферичною формою природних частинок піску. Придатність цих методів для природного піску також відзначили В.Э. Болдирева зі співавторами [32]. Для ґрунтів Австралії використовували коефіцієнт кореляційної відповідності Ліна для визначення еквівалентності результатів лазерної дифракції та методу сит та встановили еквівалентні пороги фракцій, що

відповідають кумулятивній частині сита з діаметром < 2 мкм, < 20 мкм і < 200 мкм, які були відповідно < 9 мкм, < 26 мкм, < 275 мкм [12].

Проводячи дослідження для сіро-бурих підзолистих ґрунтів та інших ґрунтів Польщі М. Ryzak зі співавторами [36; 74] отримали найбільші відмінності між результатами методів ареометра та лазерної дифракції для найменшої фракції ($< 0,002$ мм за класифікацією ФАО). У більшості інших випадків ухили інтерпольованих прямих перебували у межах $0,81 \div 1,09$, коефіцієнт детермінації становить порядку $0,8-0,9$. Це спостерігалось також у роботі С. Di Stefano зі співавторами [58] для ґрунтів Сицилії. Вони продемонстрували, що вміст піску, виміряний за допомогою аерометричного методу (АМ), можна вважати рівним вмісту піску, визначеному методом ЛД, тоді як частка глини, виміряна ЛД, була нижчою, ніж вимірювана аерометричним методом (АМ), та запропонували набір рівнянь для перетворення результатів ЛД у результати АМ. Xiao-hui Tan зі співавторами [57] вважають, що метод ЛД має ширший діапазон вимірювань, вищу точність та кращу повторюваність під час вимірювання розміру частинок, ніж традиційний метод денсиметра для глини в Хейфей. G. L. Santana зі співавторами [53], проводячи статистичне порівняння даних, здобутих на денситометрі і лазерним дифракційним методом з однаковою підготовкою зразків, показали велику залежність, що вказує на пряму кореляцію з 95 % довірчою ймовірністю. A. Gora'czko та S. Topoli'nski [41] для глинистих ґрунтів виявили суттєві відмінності у результатах, здобутих методом лазерної дифрактометрії, порівняно з результатами, здобутими аерометричним методом. Як рішення, що дозволяє отримати результати, які можна порівнювати, пропонується для кожного з ґрунтів окремо ввести межу фракції глини при більш високих значеннях для методу лазерної дифракції – $4,6$ мкм або $4,4$ мкм, залежно від попередньої обробки зразків. Al-Hashemi зі співавторами [23], провівши дослідження для сімох різних зразків (глинисті мінерали, пил цементної печі, вапняковий порошок та мергель ґрунту Саудівської Аравії), повідомляють, що відмінності між методами ЛД та аерометра, з геотехнічної точки зору, незначні. Хоча результати ЛД у випадку мула ($0,075-0,005$ мм) дещо завищені, але вони мають сильну кореляцію з фракцією мула, визначену аерометричним методом.

Висновки

Хоча і існують міжнародні стандарти визначення гранулометричного складу ґрунту (ISO), згідно публікацій по лазерній дифрактометрії, країни не поспішають відмовлятися від внутрішніх стандартів але ведеться робота по зіставлянню та визначенню різниці даних одержаних при різній підготовці проб до аналізування (застосовувались різні стандартні методи) за допомогою лазерного дифрактометра.

Проаналізувавши всі етапи процедури пробопідготовки, параметри налаштування приладу та вплив кожного з них на кінцевий результат вимірювань можна відзначити їх неоднаковість для різних країн, але є дещо спільне.

Одже, пробопідготовка ґрунту для вимірювання методом лазерної дифракції обов'язково повинна включати:

- висушування та просіювання крізь сито діаметром 2 мм та менше (в залежності від діапазону вимірювання лазерного дифрактометра);
- змочування зразка (для чистих пісків) або готування пасти чи суспензії;
- видалення вуглецю, карбонатів, розчинних солей за умови, що дані лазерної дифрактометрії порівнюють з даними ситового, піпеткового, аерометричного або інших методів;
- дезагрегацію зразка (механічну або хімічну, або хімічну в поєднанні з механічною).

Також встановлено, що застосування тих чи інших реагентів для видалення зі зразків органічної речовини, карбонатів та розчинних солей може впливати на кінцевий результат щодо розподілу частинок ґрунту за розмірами. На точність результатів вимірювань може впливати дезагрегація ґрунтової проби ультразвуком, застосування реагентів для запобігання флокуляції та ряд інших чинників.

Особливу увагу треба приділяти параметрам налаштування приладу, адже вони суттєво впливають на результати розподілу частинок. Різниця в оптичних властивостях частинок, що складають ґрунт та їх відхилення від сфери, спотворює картину розсіювання на детекторах, що відрізняється від тієї, яка створюється однорідними сферичними частинками.

Оскільки метод лазерної дифракції є косвіним методом, то правильність вибраних параметрів та одержаних даних слід перевіряти шляхом порівняння зі стандартизованими методами.

При зіставленні даних одержаних класичними методами з даними лазерної дифракції у більшості випадках вони різняться та потребують кореляції. Покищо не встановлено чіткого та універсального зв'язку між результатами вимірювання розподілу частинок ґрунту за розмірами традиційними методами та методом лазерної дифракції. Водночас існує позитивний досвід у використанні лазерно-дифракційного методу, що відкриває перспективи подальшого розвитку у цьому напрямку.

Список використаних джерел:

1. ДСТУ 4730:2007. Якість ґрунту. Визначення гранулометричного складу методом піпетки в модифікації Н.А. Качинського. [Чинний від 2008-01-01]. К. : Держспоживстандарт України, 2008. 16 с.
2. ДСТУ ISO 11277:2005 Якість ґрунту. Визначення гранулометричного складу мінерального матеріалу ґрунту. Метод просіювання і седиментації (ISO 11277:1998, IDT). [Чинний від 2006-07-01]. К. : Держспоживстандарт України, 2006. 59 с.
3. ISO 13320:2020(E) Particle size analysis – Laser diffraction methods. [Second edition 2020-01] International Standard. Geneva, Switzerland, 2020. 66 p.
4. Ґрунт. URL: <https://uk.wikipedia.org/wiki/%D2%90%D1%80%D1%83%D0%BD%D1%82> (дата звернення 05.07.2021 р.).
5. Evaluation of a laser diffraction size analyzer for use with natural sediments. / McCave I.N. [et al.]. *Journal of Sedimentary Research*. 1986. V. 56(4). P.561-564.
6. On the reliability and comparability of laser diffraction grain size measurements of paleosols in loess records. *Sedimentary Geology*. / Varga G. [et al.]. URL: <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2019.05.011> (дата звернення 05.07.2021 р.).
7. Laser diffraction as an innovative alternative to standard pipette method for determination of soil texture classes in central Europe. / Igaz D. [et al.]. *Water*. 2020. V. 12, 1232; doi:10.3390/w12051232.
8. Gresina F. Comparison of pipette method and state of the art analytical techniques to determine granulometric properties of sediments and soils. *Hungarian Geographical Bulletin*. 2020. V. 69(1). P. 27-39.
9. Jillavenkatesa A., Dapkunas S. J., Lum L.-S. H. Particle Size Characterization [microform]: *Natl. Inst. Stand. Technol. Spec. Publ.* 960-1. 2001. 164 p.

10. Bieganski A., Ryzak M., Witkowska-Walczak B. Determination of soil aggregate disintegration dynamics using laser diffraction. *Clay Minerals*. 2010 V. 45. P. 23–34.
11. Lucke B., Schmidt U. Grain size analysis of calcareous soils and sediments: intermethod comparison with and without calcium carbonate removal. *Erlanger Geographische Arbeiten Band* 2015. V. 42 P. 83–98.
12. Adequacy of laser diffraction for soil particle size analysis. / Fisher P. [et al.] PLoS ONE May 4 2017. V. 12(5): e0176510. URL: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0176510>. (дата звернення 05.07.2021 р.).
13. Zobeck T. M. Rapid soil particle size analyses using laser diffraction. *Applied Engineering in Agriculture*. 2004 V. 20(5). P. 633–639.
14. Miller B.A., Schaetz R.J. Precision of soil particle size analysis using laser diffractometry. *Soil Science Society of America Journal*. 2011. V. 76. P. 1719–1727.
15. Черномаз Д.Е., Рюмин А.Г., Романов О.В. Применение метода лазерной дифрактометрии для оценки гранулометрического состава серых почв. *Материалы по изучению русских почв*. 2012. № 7(34) С. 172–178.
16. Трофимов В.Т., Королев В.А., Николаева С.К. К вопросу об определении гранулометрического состава грунтов с использованием лазерных анализаторов. *Инженерные изыскания*. 6/2014. № 5 С.29–35.
17. Critical Evaluation of Particle Size Distribution Models Using Soil Data Obtained with a Laser Diffraction Method. / Weipeng W. [et al.]. PLoS ONE April 30, 2015.V.10(4): e0125048 doi: 10.1371/journal.pone.0125048.
18. Determination of soil texture by laser diffraction method. / Yang X. [et al.]. Soil Physics & Hydrology. *Soil Science Society of America Journal*. 2015. V.79(6) P. 1556–1566.
19. Юдина А. В. Лазерная дифрактометрия в почвоведении: методические аспекты и диагностическое значение : дисс. ... канд. биол. наук : 06.01.03. М., 2018 251 с.
20. Comparison of pipette and laser diffraction methods in determining the granulometric content of fluvial sediment samples. / Kun Á. [et al.]. *Journal of Environmental Geography*. 2013.V. 6 (3–4). P. 49–54.
21. Working paper: Documentation of tests on particle size methodologies for laser diffraction compared to traditional sieving and sedimentation analysis. / C. Rasmussen, K. Dalsgaard Aarhus Universitetsforlag ISBN: 978-87-7507-390-0 2017. P. 35.

22. Wenwu Chen, Jun Bi, Gaochao Lin, Weijiang Wu, and Xing Su Fitting Performance of Different Models on Loess Particle Size Distribution Curves. / Liu W. [et al.]. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2017, Article ID 6295078, 15 p. URL: <https://doi.org/10.1155/2017/6295078> (дата звернення 05.07.2021 р.).

23. The validity of laser diffraction system to reproduce hydrometer results for grain size analysis in geotechnical applications. / Al-Hashemi B. H. M. [et al.]. *PLOS ONE* January 14, 2021 V.16(1) URL: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0245452>. (дата звернення 05.06.2021 р.).

24. Özer M., Orhan M. Determination of an Appropriate Method for Dispersion of Soil Samples in Laser Diffraction Particle Size Analyses. *International Journal of Computational and Experimental Science and Engineering* (IJCESEN) 2015. V. 1. No. 1. P. 19-25.

25. ДСТУ 4287:2004 Якість ґрунту. Відбирання проб. [Чинний від 2005–07–01]. К. : Держспоживстандарт України, 2005. 10 с.

26. ДСТУ ISO 10381-1:2004, Якість ґрунту. Відбирання проб. Частина 1. Настанови щодо складання програми відбирання проб (ISO 10381-1:2002, IDT). [Чинний від 2006–04–01]. К. : Держспоживстандарт України, 2006. 38 с.

27. ДСТУ ISO 11464:2007 Якість ґрунту. Попереднє оброблення зразків для фізико-хімічного аналізу (ISO 11464:2006, IDT). [Чинний від 2009–10–01]. К. : Держспоживстандарт України, 2012. 12 с.

28. ДСТУ 4744:2007 Якість ґрунту. Визначання структурно-агрегатного складу ситовим методом у модифікації Н.І. Саввінова. [Чинний від 2008–01–01]. К. : Держспоживстандарт України, 2008. 12 с.

29. ДСТУ 4728:2007 Якість ґрунту. Визначання мікроагрегатного складу методом піпетки в модифікації Н.А. Качинського. [Чинний від 2008–01–01]. К. : Держспоживстандарт України, 2008. 16 с.

30. Kasmerchaka C.S., Masonb J.A., Liangb M. Laser diffraction analysis of aggregate stability and disintegration in forest and grassland soils of northern Minnesota, USA. *Geoderma* 2019. V. 338. P. 430–444.

31. Storti F., Balsamo F. Particle size distributions by laser diffraction: sensitivity of granular matter strength to analytical operating procedures. *Solid Earth*. 2010. V. 1. P. 25–48.

32. Болдырева В. Э., Безуглова О. С., Морозов И. В. К вопросу об определении гранулометрического состава почв с использованием метода лазерной дифракции. *Научный журнал Российского НИИ проблем мелиорации*. 2019. № 1(33). С. 184–194.

33. , Magdalena Ryzak, Agata Sochan, Gyongyi Barna, Hilda Hernadi, Michał Beczek, Cezary Polakowski and Andras Mako Laser Diffraction in the Measurements of Soil and Sediment Particle Size Distribution. / Bieganski A. [et al.]. *Advances in Agronomy*. 2018. V. 151 ISSN 0065-2113. URL: <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2018.04.003>. (дата звернення 05.07.2021 р.).

34. Buurman P., Pape I., Muggler C.C. Laser grain-size determination in soil genetic studies 1. Practical Problems. *Soil Science*. March 1997. Vol. 162. No. 3 P. 211–218.

35. Singer Critical Evaluation of the Use of Laser Diffraction for Particle-Size Distribution Analysis. / Eshel G. [et al.] Soil Science Society of America MAY–JUNE 2004. V.68. P. 736–743.

36. Ryzak M., Bieganski A., Walczak R.T. Application of laser diffraction method for determination of particle size distribution of grey-brown podzolic soil. *Res. Agr. Eng.*, 53, 2007 (1): 34–38.

37. Мухаметова Н.В., Абакумов Е.В., Рюмин А.Г. Гранулометрический состав антарктических почв по данным седиментометрии и лазерной дифрактометрии. *Агрофизика*. 2013. № 3(11) С. 1–6.

38. Kondrlova E., Igaz D., Horak J. Effect of calculation models on particle size distribution estimated by laser diffraction. *The Journal of Ege University Faculty of Agriculture*. 2015, Special Issue. P. 21–27. ISSN 1018–8851.

39. Mady A.Y., Shein E. Research Article Comparison Between Particle Size Distribution as a Predictor of Pedotransfer Functions using Laser Diffraction and Sedimentation Methods. *International Journal of Soil Science*. 2017. V. 12 (2). P. 65–71.

40. Preparation methodology of soil samples for laser diffraction / Šinkovičová M. [et al.]. *Materials, Methods & Technologies*. ISSN 1314-7269. 2016. V. 10. P.191–196.

41. Gorączko A., Topoliński S. Particle Size Distribution of Natural Clayey Soils: A Discussion on the Use of Laser Diffraction Analysis (LDA). *Geosciences*. 2020. V. 10(2), 55. P. 1–9.

42. ISO 11277:2009 Soil quality – Determination of particle size distribution in mineral soil material – Method by sieving and sedimentation [Second edition 2009-09] International Standard. Geneva, Switzerland, 2009. 34 p.

43. Van Doesburg, J.D.J. Particle-size analysis and mineralogical analysis. 1996. In: Buurman, P., Van Lagen, B. & Velthorst, E.J.(eds.): Manual for Soil and Water Analysis. Backhuys Publishers, Leiden, The Netherlands P. 251–278.

44. Pedotransfer functions for converting laser diffraction particle-size data to conventional values. / Makó A. [et al.]. *European Journal of Soil Science*. September 2017. V.68. P. 769–782.

45. Gray A.B., Pasternack G.B., Watson E.B. Hydrogen peroxide treatment effects on the particle size distribution of alluvial and marsh sediments. *The Holocene*. 2010. V. 20(2) P. 293–301.

46. Сравнение методом седиментометрии и лазерной дифракции в анализе гранулометрического состава глинистой фракции почв / Шинкарев А.А. [и др.]. Учебные записки казанского государственного университета 2010. Т. 152, кн. 2., С. 251–260.

47. Schulte P. Laser diffraction size analysis of loess-paleosol sequences– pretreatment, calculation, interpretation : Dissertation. Tag der mündlichen Prüfung: 18.04.2017 163 p. URL: <https://publications.rwth-aachen.de/record/files> (дата звернення 10.03.2021 р.).

48. Is the laser diffraction method reliable for soil particle size distribution analysis? / Yang Y. [et al.]. *Soil Science Society of America Journal*. March 2019. P. 134–143.

49. P. Buurman, Th. Pape, J. A. Reijneveld, F. de Jong and E. van Gelder Laser-diffraction and pipette-method grain sizing of Dutch sediments: correlations for fine fractions of marine, fluvial, and loess samples. *Geologie en Mijnbouw. Netherlands Journal of Geosciences* 2001. V. 80 (2). P.49–57.

50. Vandecasteele B., Vos de B. Relationship between soil textural fractions determined by the sieve-pipette method and laser diffractometry. Instituut voor Bosbouw en Wildbeheer IBW Bb R 2001.003 2001 URL: <https://www.researchgate.net/publication/273948901> (дата звернення 05.07.2021 р.).

51. Konert M., Vandenberghe J. Comparison of laser grain size analysis with pipette and sieve analysis: a solution for the underestimation of the clay fraction. *Sedimentology*. 1997. V. 44. P. 523–535.

52. Dias K.A. High-Resolution Methodology for Particle Size Analysis of Naturally Occurring Sand Size Sediment Through Laser Diffractometry WITH Application to Sediment Cores: Kismet, Fire Island, New York / Thesis Presented. Stony Brook University. May 2014. P. 54–57.

53. A comparative study of particle size distribution using analysis of variance for sedimentation and laser diffraction methods. / Santana G. L. [et al.]. *Cerâmica*. 2019. V. 65 C. 452–460. URL: <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132019653752623> (дата звернення 24.02.2021 р.).

54. Soil Particle Size Analysis by Laser Diffractometry: Result Comparison with Pipette Method. / Šinkovičová M. [et al.]. *IOP Conference*

Series: Materials Science and Engineering 2017. 245 072025 DOI: 10.1088/1757-899X/245/7/072025.

55. Ryz'ak M. and Bieganski A. Methodological aspects of determining soil particle-size distribution using the laser diffraction method. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 2011. V. 174. P. 624–633.

56. Сравнение методов седиментометрии и лазерной дифрактометрии при определении гранулометрического состава почв естественных и техногенных ландшафтов. / Кулижский С.П. [и др.]. *Вестник Томского государственного университета. Биология.* 2010. № 4 (12). С.21–31.

57. Tan X., Shen M. Particle size analysis of clay by Malvern laser particle analyzer. Tumu Jianzhu yu Huanjing Gongcheng. *Journal of Civil, Architectural and Environmental Engineering.* 2011. V. 33. № 6. URL: <https://www.researchgate.net/publication/288784682> (дата звернення 05.07.2021 р.).

58. Di Stefano C., Ferro V., Mirabile S. Comparison between grain-size analyses using laser diffraction and sedimentation methods. *Biosystems engineering.* 2010. V. 106. P. 205–215.

59. Morgan P. Particle (Grain) Size Analysis by Laser Granulometry (diffraction, diffractometry) with Malvern Mastersizer 3000. University of Southampton 29/11/19. URL: <https://cdn.southampton.ac.uk/content-block>. (дата звернення 08.02.2021 р.).

60. Ryz'ak M., Sochan A. A simple method for estimating particle numbers using a laser diffractometer. *Pol. J. Environ. Stud.* 2013. Vol. 22, No. 1. P. 213–218.

61. Measurement of activated sludge particle diameters using laser diffraction method / Bieganski A. [et al.]. *Ecol Chem Eng S.* 2012; V. 19(4). P. 597–608.

62. Comparison of soil texture determined by two dispersion units of Mastersizer 2000. / Sochan A. [et al.]. *International Agrophysics* 2012, V.26. P. 99–102. DOI: 10.2478/v10247-012-0015-9.

63. Influence of the sand particle shape on particle size distribution measured by laser diffraction method. / Polakowski C. [et al.]. *International Agrophysics.* 2014. V. 28. P. 195–200. DOI: 10.2478/intag-20014-0008.

64. Evaluation of soil texture determination using soil fraction data resulting from laser diffraction method. / Mako A. [et al.]. *International Agrophysics.* 2019. V. 33. P. 445–454. DOI: 10.31545/intagr/113347.

65. Campbell J.R. Limitations in the laser particle sizing of soils. In: Roach I.C. ed. 2003. *Advances in Regolith.* P. 38–42. CRC LEME

66. Beuselinck G., Govers J. P., Assessment of micro-aggregation using laser diffractometry. *Earth Surf. Process. Landforms* 1999. V. 24. P. 41–49.

67. Laser diffraction spectrometry : Fraunhofer diffraction versus Mie scattering. / Boer, de G. B. J. [et al.]. *Particle Characterization*. 1997. V. 4. P. 14–19.

68. Agrawal Y. C., Poti'smith H. C. Laser diffraction particle sizing in STRESS. *Continental shelf research*. 1994. V. 14. No. 10/11, P. 1101–1121.

69. Correction of the effect of particle shape on the size distribution measured with a laser diffraction instrument. / Heffels C. M. G. [et al.]. *Part. Part. Syst. Charact.* 1996. V. 13 P. 271–279.

70. Deer W. A., Howie R. A., Zussman J. An introduction to the rock-forming minerals. *The Mineralogical Society*. London. 2013–3rd ed. P. 549.

71. Manual: Sample Dispersion & Refractive Index Guide URL: <https://www.materials-talks.com/wp-content/uploads/2014/08/Sample-dispersion-and-refractive-index-guide-English-MAN0396-1-0.pdf> (дата звернення 23.01.2021 р.).

72. Блохин А.Н., Кулижский С.П. Оценка применения метода лазерной дифрактометрии в определении гранулометрического состава почв. *Вестник Томского государственного университета. Биология*. 2009. № 1. С. 37–43.

73. Comparison of particle-size analyzing laboratory methods. / Centeri C. [et al.]. *Environmental Engineering and Management Journal*. May 2015, Vol. 14, No. 5, P.1125–1135.

74. Ryzak M., Bieganski A. Determination of particle size distribution of soil using laser diffraction – comparison with areometric method. *International Agrophysics*. 2010. V. 24, P. 177–181.