

PĒTĪJUMS PAR SMALKO DAĻIŅU SASTĀVU UN MORFOLOĢIJU  
IZCELSMES NOTEIKŠANAI PIE RĪGAS CENTRA GAISA MONITORINGA  
STACIJAS

PĒTĪJUMA ATSKAITE

2023./2024. GADS

SIA VEFABRIKA, 2024

SATURA RĀDĪTĀJS

<b>ANOTĀCIJA .....</b>	<b>3</b>
<b>1. MĒRĪJUMU VIETAS RAKSTUROJUMS.....</b>	<b>4</b>
<b>1. CIETO DAĻIŅU (PM<sub>10</sub>) MĒRĪJUMU REZULTĀTI.....</b>	<b>5</b>
<b>2. FILTRU ATLASE DETALIZĒTAI ANALĪZEI.....</b>	<b>9</b>
2.1. PERIODS AR APKURI (01.10.2023. – 23.12.2023.) .....	9
2.2. PERIODS BEZ APKURES (01.05.2024. – 30.09.2024.).....	11
<b>3. SEM-EDX MĒRĪJUMU REZULTĀTI.....</b>	<b>14</b>
3.1. FILTRU APSTRĀDE.....	14
3.2. CIETO DAĻIŅU PM <sub>10</sub> ĶĪMISKĀ SASTĀVA ANALĪZES REZULTĀTI .....	17
3.3. CIETO DAĻIŅU MORFOLOĢISKĀS ANALĪZES REZULTĀTI.....	20
<b>4. CIETO DAĻIŅU AVOTU IDENTIFIKĀCIJA - PROFILĒŠANA .....</b>	<b>23</b>
<b>KOPSAVILKUMS - REZULTĀTI.....</b>	<b>27</b>
<b>1. PIELIKUMS. IEKĀRTU TEHNISKĀ SPECIFIKĀCIJA .....</b>	<b>29</b>
<b>2. PIELIKUMS. PM<sub>10</sub> AUTOMĀTISKO MĒRĪJUMU REZULTĀTU APKOPOJUMS RĪGĀ, BRĪVĪBAS IELĀ 73.....</b>	<b>31</b>
<b>3. PIELIKUMS. SEM-EDX TIEŠO MĒRĪJUMU REZULTĀTI, W (%).....</b>	<b>32</b>
<b>4. SEM-EDX ANALĪZĒS KONSTATĒTO MIKROLEMENTU RAKSTURĪGĀKĀS KORELATĪVĀS SAKARĪBAS .....</b>	<b>34</b>

## ANOTĀCIJA

Atskaitē iekļauti projekta RD DMV 2023/72 rezultāti. Līgums starp Rīgas Valstspilsētas pašvaldības Mājokļu un vides departamentu un SIA VEFabrika noslēgts 19.09.2023.

Projekta uzdevumi, saskaņā ar Tehnisko specifikāciju:

- 1) Filtru atlase rudens-ziemas (septembris-februāris) sezonām, morfoloģijas un sastāva analīzes un izcelsmes avota noteikšana vismaz 3-5 filtriem no kritiskajām (putekļainajām) dienām, kā arī gaisu piesārņojošo gāzu koncentrācijas izmaiņu analīzes šajās dienās;
- 2) Filtru atlase pavasara-vasaras (marts-augusts) sezonām, morfoloģijas un sastāva analīzes un izcelsmes avota noteikšana vismaz 3-5 filtriem no kritiskajām (putekļainajām), kā arī gaisu piesārņojošo gāzu koncentrācijas izmaiņu analīzes šajās;
- 3) Iegūto rezultātu un gaisa monitoringa stacijas mērījumu kompleksā analīze smalko daļiņu izcelsmes noteikšanai, sezonālā variācijā, nedēļas variāciju un meteoroloģisko parametru ietekmi/saistību ar piesārņojuma līmeni noteikšana. Pētījuma noslēguma atskaites gatavošana un prezentācija Pasūtītājam;
- 4) Pasūtītāja organizēta pētījuma publiska prezentācija.

Līguma ietvaros:

- starpatskaite par pirmās daļas (septembris-februāris) rezultātiem nosūtīta 4.03.2024. izskatīšanai un komentāru sniegšanai uz e-pastu [evita.vitola@riga.lv](mailto:evita.vitola@riga.lv);
- starpatskaite iegūto rezultātu apspriešana tiešsaistē 08.03.2024. (10:30) MS Teams platformā;
- vasaras perioda iegūto rezultātu apspriešana tiešsaistē 29.10.2024. (10:00) MS Teams platformā;
- pētījumā iegūto rezultātu publiskā prezentācija Rīgas Domē 27.11.2024. (14:00).
- Pētījumā iegūto rezultātu prezentācija (stenda referāts) starptautiskā zinātniskā konferencē "European Aerosol Conference 2024" Somijā, Tampērē, 2024. gada 25.-30. augustā.

Kontaktpersona saziņai par iegūtiem rezultātiem:

Iveta Šteinberga, [iveta.steinberga@lu.lv](mailto:iveta.steinberga@lu.lv)

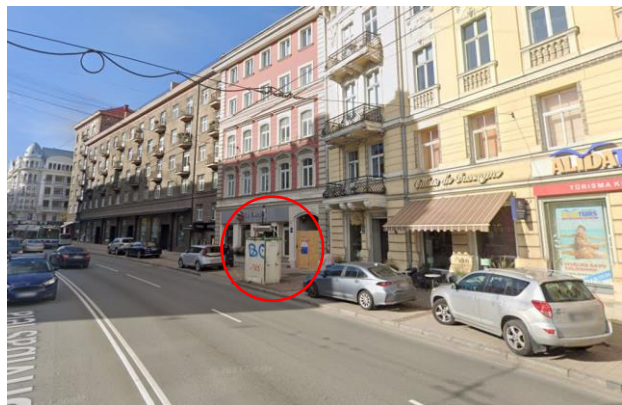
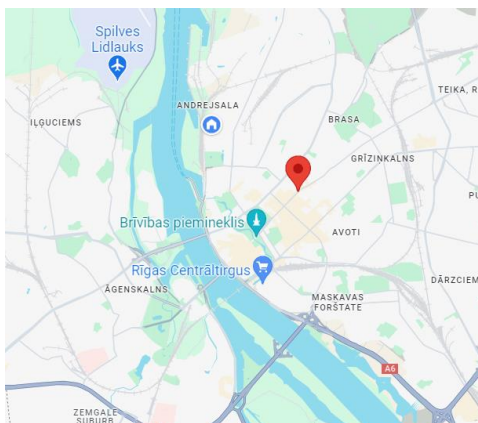
## 1. MĒRĪJUMU VIETAS RAKSTUROJUMS

Pētījuma ietvaros analizēti Rīgas Domes monitoringa stacijā Rīgā, Brīvības ielā 73 iegūtie cieto daļiņu monitoringa rezultāti. Tā kā mērķis ir noteikt cieto daļiņu ķīmisko sastāvu un morfoloģiskās īpatnības atšķirīgās sezonās (ar un bez apkures), kas liecinātu par dažādu piesārņojuma avotu ietekmi, tad padziļinātai izpētei un analīzei attiecīgi izvēlēti divi periodi:

- apkures sezona: 01.10.2023. – 23.12.2023.
- sezona bez apkures: 01.05.2024. – 30.09.2024.

Pēc koncentrāciju analīzes, veikta piesārņotāko dienu atlase, mikroskopiskai analīzei atlasītas 6 piesārņotākas dienas (vadoties no diennakts vidējām koncentrācijām). Papildus, atlasē ņemts vērā arī nedēļas dienas faktors.

Mērījumu ieguves vieta redzama 1.attēlā.



1. attēls. Mērījumu ieguves vieta

Mērījumu vietas tehniskais raksturojums.

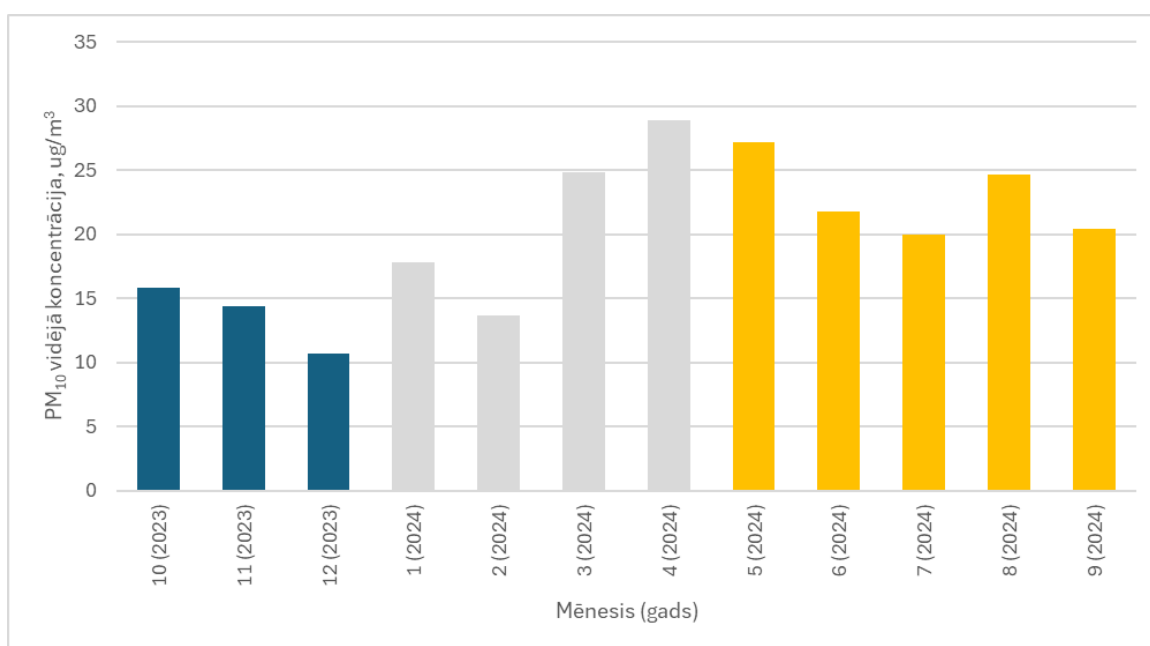
- Monitoringa vietas koordinātes – 56°57'32.0" N; 24°07'32.9" E;
- Monitoringa stacijas tips pēc pētījumu objekta – transporta radītā atmosfēras piesārņojuma novērtējuma stacija;
- Cieto daļiņu PM<sub>10</sub> mērījumu veikšanas metode – OPSIS DOAS SM200;
- Filtru mikroskopijas analīzes – SEM-EDX (tehniskā specifikācija 1. Pielikumā).

Analīzē iekļauti arī meteoroloģiskie parametri (stacija LU-Universitāte, Raiņa bulvārī 19; 56°57'17.27" N; 24°6'16.87" E), ikstundu rādītāji iegūti no VSIA LVĢMC mājas lapas meteoroloģisko parametru datu bāzes. Analīzē iekļauti šādi meteoroloģiskie parametri – atmosfēras spiediens, nokrišņu daudzums, gaisa temperatūra, vēja virziens, vēja ātrums, relatīvais mitrums.

## 1. CIETO DAĻIŅU (PM<sub>10</sub>) MĒRĪJUMU REZULTĀTI

Šajā sadaļā apkopoti automātiskā režīmā iegūtie cieto daļiņu PM<sub>10</sub> mērījumu rezultāti. Aprakstošās statistikas rezultāti doti 2. Pielikumā, bet 2. attēlā dotas PM<sub>10</sub> mēnešu vidējās vērtības, zilā krāsā attēlots periods, kurā atlasīti paraugi detalizētai analīzei apkures sezonā, savukārt oranžā krāsā attēlots periods, kurā atlasīti paraugi detalizētai analīzei gada periodā bez apkures. Šie periodi izvēlēti saskaņā ar A/S Rīgas Siltums publiski sniegto informāciju par apkures periodu ilgumu:

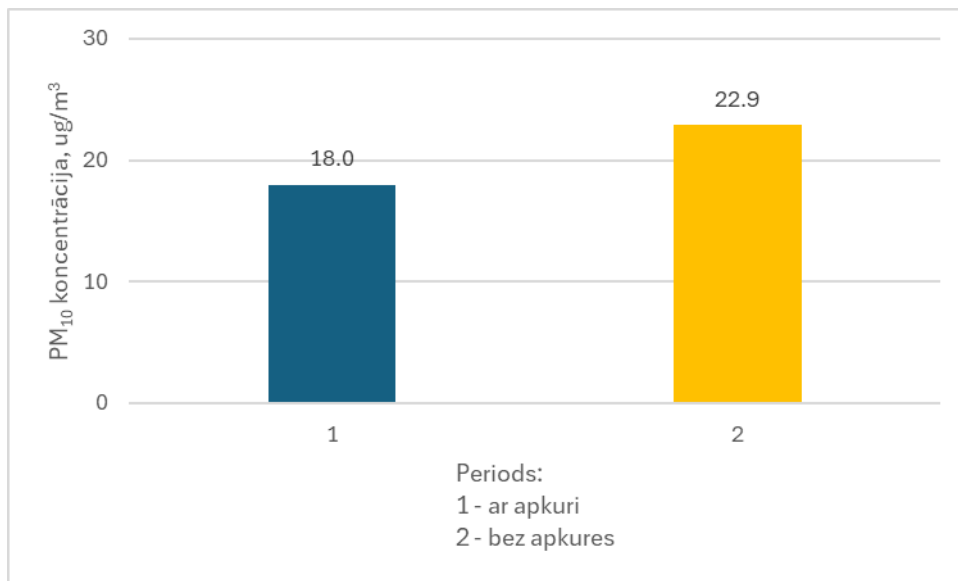
- 2023./2024. apkures sezona sākās 09.10.2023.
- 2023./2024. apkures sezona beidzās 29.04.2024.
- 2024./2025. apkures sezona sākās 03.10.2024.



2. attēls. Cieto daļiņu PM<sub>10</sub> mēnešu vidējās koncentrācijas Rīgā, monitoringa stacijā Brīvības iela, periods: 2023. gada oktobris – 2024. gada septembris

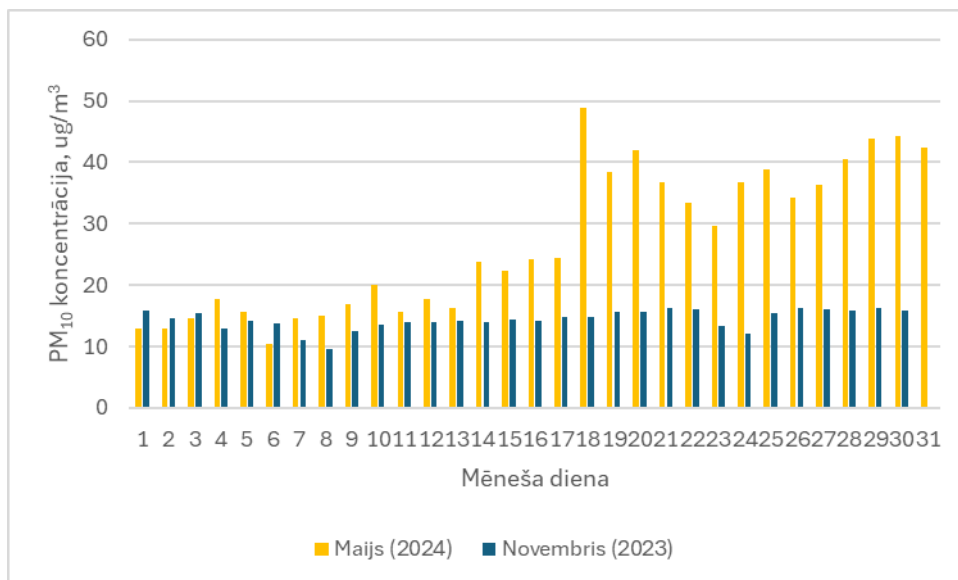
Pilnajā pārskata periodā (1.10.2023. – 01.09.2024.) iegūtie nepārtrauktie mērījumu rezultāti liecina, ka cieto daļiņu PM<sub>10</sub> koncentrāciju variācija ir ļoti mainīga, un augstākās koncentrācijas vērojamas pavasara – vasaras periodā. Salīdzinot apkures periodu un periodu bez apkures, siltajā gada periodā PM<sub>10</sub> koncentrācijas ir par 27 % augstākas (salīdzinājumam skat. 3. attēlu).

Kopumā vidējās koncentrācijas nebūtu uzskatāmas par augstām. Indikatīvai salīdzināšanai var izmantot ES noteikto gada robežlielumu – 40 ug/m<sup>3</sup>, kurš netiek pārsniegts nevienā no mēnešiem. Tomēr apzinoties, ka nākotnē (pēc 2030. gada) būs spēkā stingrāki cieto daļiņu PM<sub>10</sub> normatīvi (gada vidējā – 20 ug/m<sup>3</sup>), uzskatāms, ka piesārņojuma situācijai neuzlabojoties, iespējams gada normatīva pārsnieguma risks, ja septiņos mēnešos no divpadsmit šī 20 ug/m<sup>3</sup> vērtība tiek pārsniegta.



3. attēls. Cieto daļiņu PM<sub>10</sub> vidējās koncentrācijas Rīgā, monitoringa stacijā Brīvības iela, apkures periodā (1) un periodā bez apkures (2), periods: 2023. gada oktobris – 2024. gada septembris

Diennakts vērtību analīze sniedz detalizētāku informāciju par koncentrāciju variācijām. Ņemot vērā, ka datu kopa ir salīdzinoši liela, 4. attēlā ilustratīvi attēloti divi ļoti atšķirīgi mēneši (diennakts vidējās vērtības) – 2024. gada maijs un 2023. gada novembris.

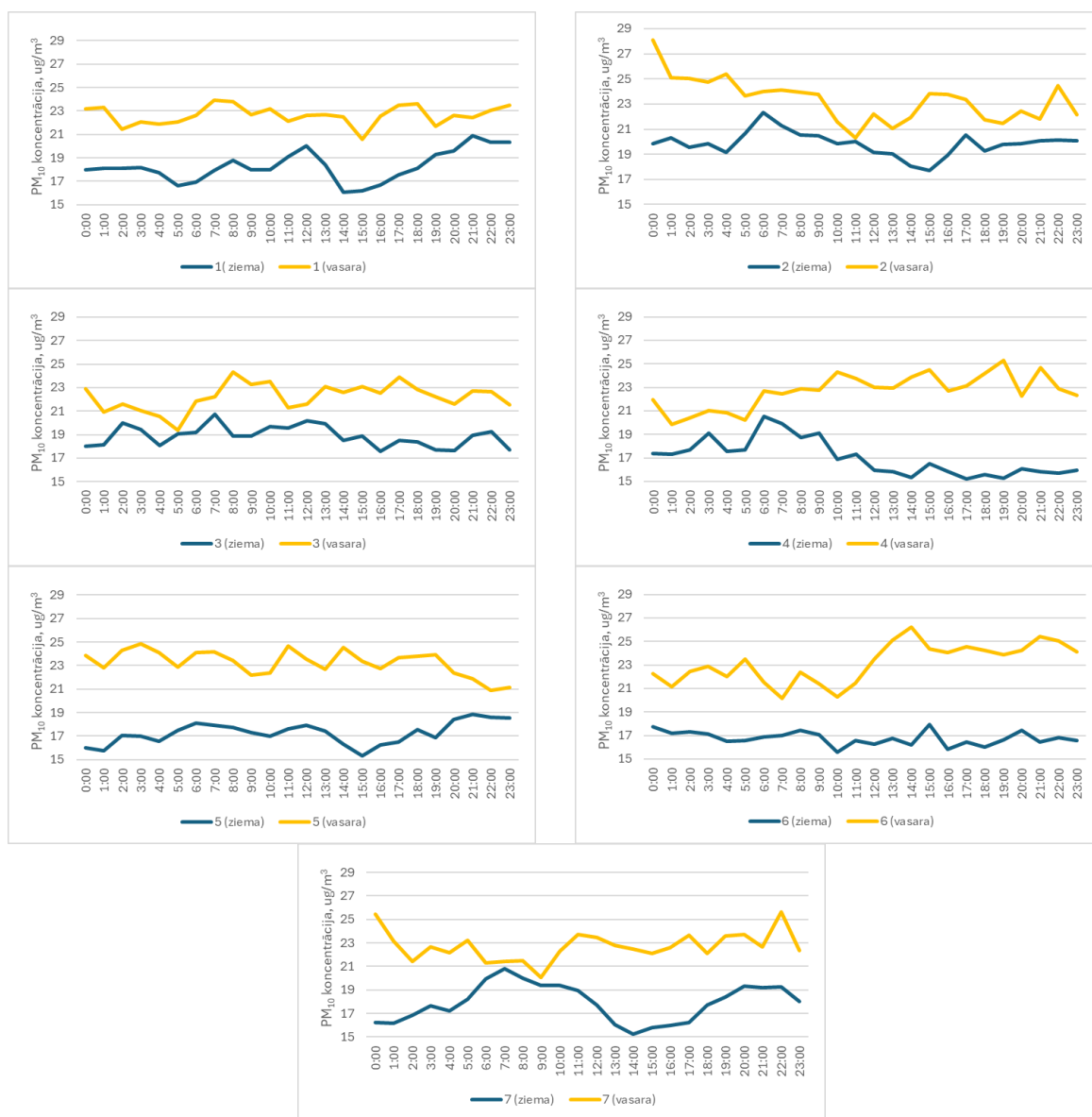


4. attēls. Cieto daļiņu PM<sub>10</sub> diennakts vidējās koncentrācijas Rīgā, monitoringa stacijā Brīvības iela, 2024. gada maijā un 2023. gada novembris

Pašlaik Latvijā cietajām daļiņām PM<sub>10</sub> ir noteikts diennakts robežlielums (50 ug/m<sup>3</sup>), kuru kalendārā gada laikā atļauts pārsniegt 35 reizes. Kā redzams 4. attēlā, nevienā no piemērā minētajiem mēnešiem šis 50 ug/m<sup>3</sup> sliekšnis netiek pārsniegts. Bet, pēc 2030. gada sagaidāms

stingrāks diennakts normatīvs, - 45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , kuru būs pieļauts pārsniegt 18 diennakts. Ja salīdzinām ar nākotnes normatīvu, tad 2024. gada maijā tika novērotas 6 paaugstināta piesārņojuma dienas, kad šis normatīvs tika pārsniegts. Vidēji, salīdzinot abus piemērā (4. attēlā) dotos mēnešus, 2024. gada maijā cieto daļiņu  $\text{PM}_{10}$  piesārņojums bija par 88 % augstāks.

Augstākā detalizācijā iespējams aplūkot arī ikstundu variācijas diennakts periodā. Tā kā mērījumu iegūšanas vieta (Brīvības iela) Rīgas centrā ir tipisks ielas kanjons, kur ir intensīva transporta plūsma, tad šādā griezumā būtu vērtējamas dažādas nedēļas dienas. Ja salīdzinām šādi, tad redzams (5. attēls), ka neatkarīgi no nedēļas dienas, periodā bez apkures vērojams augstāks piesārņojums par 2 līdz 65 %. Vidēji mazākās atšķirības starp sezonām vērojamas otrdienās un trešdienās, bet lielākās atšķirības – sestdienās.



5. attēls. Cieto daļiņu  $\text{PM}_{10}$  koncentrāciju variācijas diennakts laikā dažādās nedēļas dienās (1-7), dažādās sezonās (ar un bez apkures)

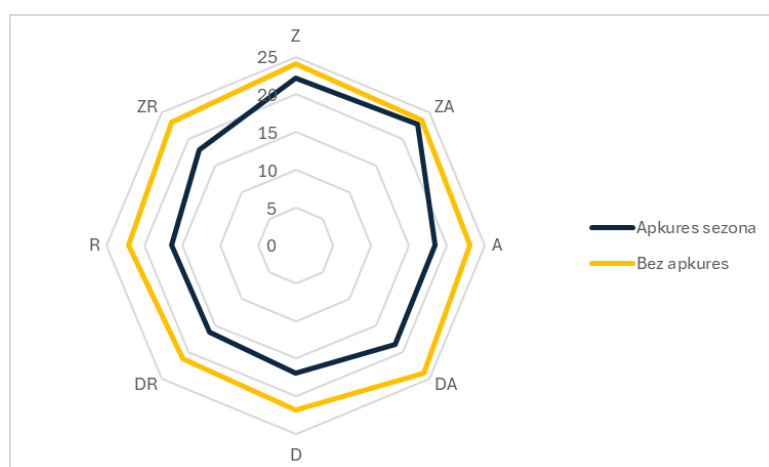
Meteoroloģisko parametru saistība ar cieto daļiņu PM<sub>10</sub> koncentrācijām ir vispārzināma, arī šajā gadījumā iegūtie rezultāti liecina, ka ietekme ir statistiski būtiska (Tabula 1), lai arī korelācijas koeficientu vērtības ir zemas un sakarības vērtējamas kā ļoti vājas (< 0,2) vai vājas (0,2 - 0,4).

Tabula 1. Pīrsona korelācijas koeficientu vērtības un statistiskais būtiskums

Parametrs #1	Parametrs #2	Pīrsona korelācijas koeficients	Statistiskais būtiskums	p-vērtība
PM <sub>10</sub> _Brīvības	Temperatūra	0.276	***	< 0.001
PM <sub>10</sub> _Brīvības	Nokrišņi	-0.023	*	0.033
PM <sub>10</sub> _Brīvības	Vēja ātrums	-0.130	***	< 0.001
PM <sub>10</sub> _Brīvības	Atmosfēras spiediens	0.298	***	< 0.001
PM <sub>10</sub> _Brīvības	Redzamība	0.171	***	< 0.001
PM <sub>10</sub> _Brīvības	Relatīvais mitrums	-0.220	***	< 0.001
PM <sub>10</sub> _Brīvības	Globālā radiācija	0.196	***	< 0.001
PM <sub>10</sub> _Brīvības	Vēja virziens	-0.038	***	< 0.001

\* p < 0.05; \*\*\* p < 0.001

Vēja virziena gadījumā iegūtos rezultātus sarežģīti interpretēt, tamdēļ sagatavotas vēju rozes, lai izprastu kādu vēju gadījumā novērotas augstākās koncentrācijas (6. attēls). Redzams, ka būtisku atšķirību praktiski nav, kā jau iepriekš identificēts, sezonā bez apkures ir augstākas cieto daļiņu PM<sub>10</sub> koncentrācijas. Homogēnāks sadalījums novērojams sezonā bez apkures, variācija atkarībā no vēja virziena ir 2,8 ug/m<sup>3</sup> robežās, bet apkures sezonā šī fluktuācija ir 6,6 ug/m<sup>3</sup> robežās.



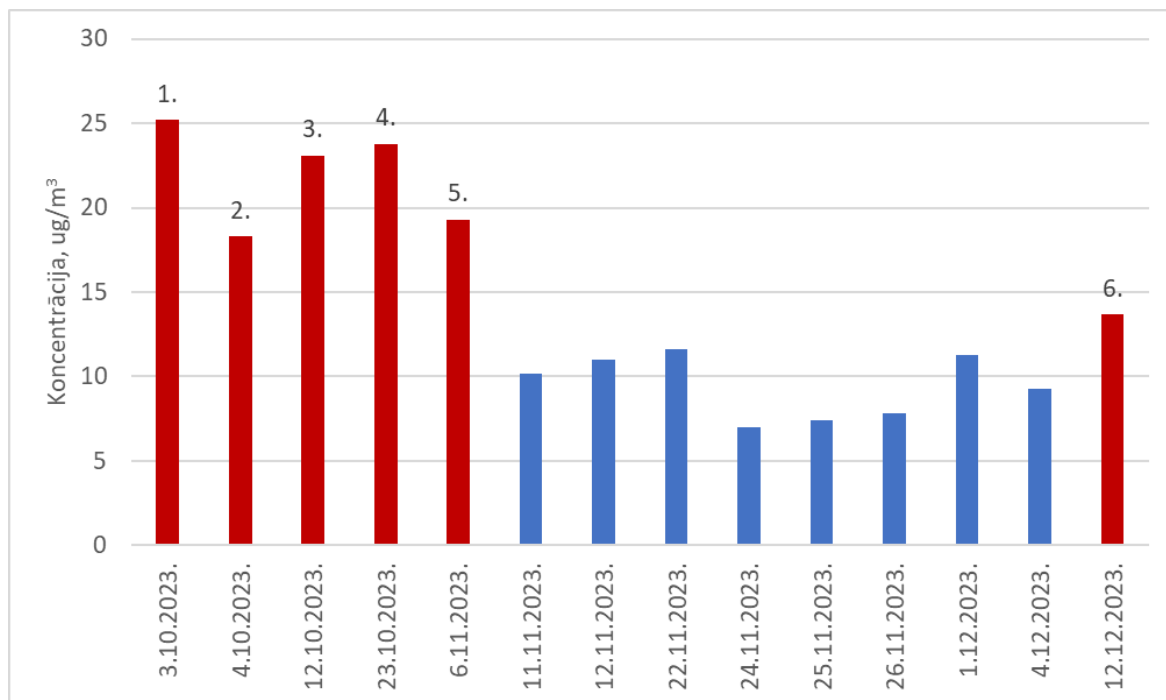
6. attēls. Cieto daļiņu vidējās PM<sub>10</sub> koncentrācijas dažādos vēja virzienos un dažādās sezonās (ar un bez apkures)



## 2. FILTRU ATLASE DETALIZĒTAI ANALĪZEI

### 2.1. PERIODS AR APKURI (01.10.2023. – 23.12.2023.)

Pamatojoties uz iegūtiem mērījumiem, padziļinātai analīzei atlasītas 6 “putekļainākās” (vizuāli novērtēti kā melnākie filtri), papildus ņemtas vērā arī diennakts vidējo koncentrāciju vērtības, - kā apliecinājums atbilstoši izvēlei (7. attēls).



7. attēls. Spektroskopiskai analīzei izvēlētie cieto daļiņu filtru paraugi sezonā ar apkuri (atzīmēti sarkanā krāsā).

Papildus, lai izprastu, vai pētāmās dienās nav bijuši kādi specifiski meteoroloģiski apstākļi, kas varētu ietekmēt cieto daļiņu koncentrācijas atmosfērā, ikkatri no pētāmām dienām apskatītie meteoroloģisko parametru rādītāji. Tie iegūti no Latvijas Vides, Ģeoloģijas un meteoroloģijas datu bāzes (stacija – Rīga, Universitāte).

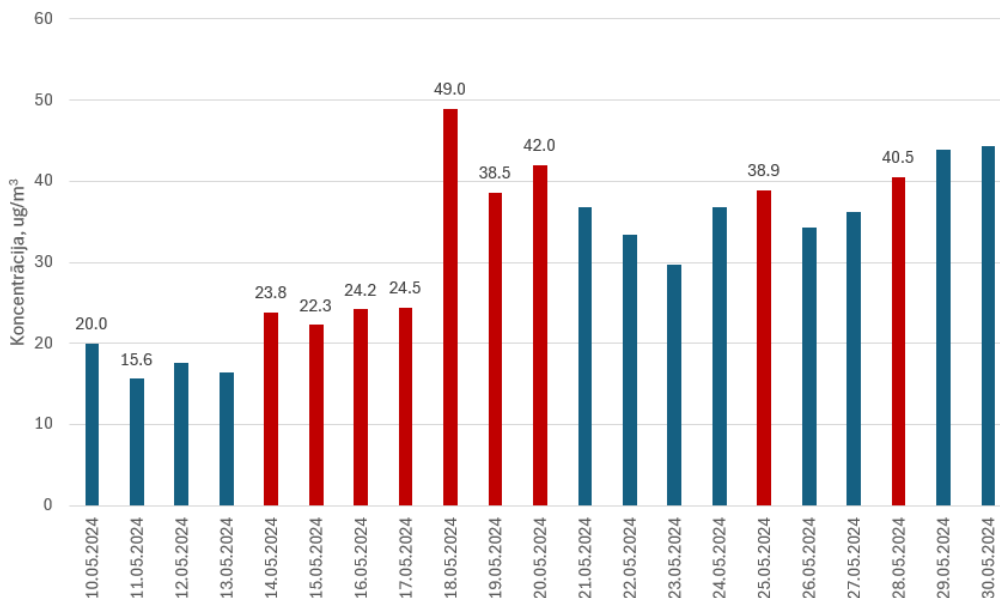
Iegūtie rādītāji apkopoti 2. tabulā. Redzams, ka neatkarīgi no izvēlētās dienas, raksturīgi, ka novērots lēns vējš, arī nokrišņu praktiski nav bijis.

2. tabula. Meteoroloģisko apstākļu raksturojums pētāmās dienās (sezona ar apkuri)

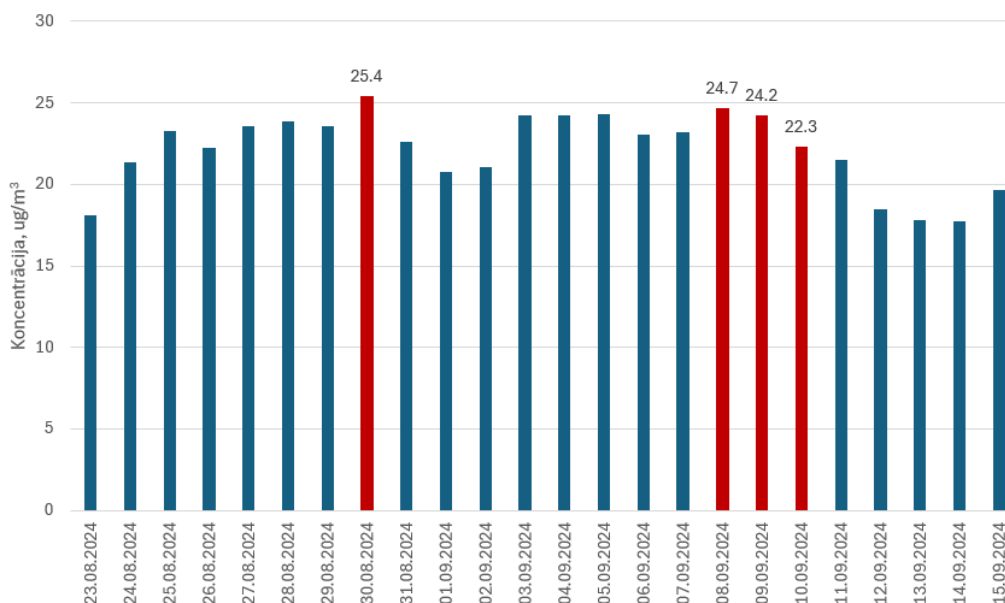
Datums	Koncentrācija, ug/m <sup>3</sup>	Nedēļas diena	Meteoroloģiskie apstākļi
3.10.2023.	25.2	Otrdiena	T = 17.11 °C P = 1008 hPa Nokrišņi = 0.02 mm Relatīvais mitrums = 87 % Vēja ātrums = 4.01 m/s Vēja virziens = D, DR
4.10.2023.	18.3	Trešdiena	T = 14.6 °C P = 1003 hPa Nokrišņi = 0.15 mm Relatīvais mitrums = 78 % Vēja ātrums = 5.68 m/s Vēja virziens = DR
12.10.2023.	23.1	Ceturtdiena	T = 12.1 °C P = 997 hPa Nokrišņi = 0.13 mm Relatīvais mitrums = 76 % Vēja ātrums = 5.18 m/s Vēja virziens = DR
23.10.2023.	23.8	Pirmdiena	T = 7.9 °C P = 1009 hPa Nokrišņi = 0 mm Relatīvais mitrums = 88 % Vēja ātrums = 1.83 m/s Vēja virziens = Z
6.11.2023.	19.3	Pirmdiena	T = 8.3 °C P = 990 hPa Nokrišņi = 0.06 mm Relatīvais mitrums = 92 % Vēja ātrums = 1.6 m/s Vēja virziens = D, DR
12.12.2023.	13.7	Otrdiena	T = -0.52 °C P = 1002 hPa Nokrišņi = 0.20 mm Relatīvais mitrums = 95 % Vēja ātrums = 1.8 m/s Vēja virziens = ZA

## 2.2. PERIODS BEZ APKURES (01.05.2024. – 30.09.2024.)

Analogi, kā periodā ar apkuri, arī šajā periodā, pamatojoties uz vizuālo novērtējumu un automātiskiem mērījumiem padziļinātai analīzei atlasīti 13 “putekļainākie” filtri (8. un 9. attēls).



8. attēls. Spektroskopiskai analīzei izvēlētie cieta daļiņu filtru paraugi sezonā bez apkures, maijs (atzīmēti sarkanā krāsā).



9. attēls. Spektroskopiskai analīzei izvēlētie cieta daļiņu filtru paraugi sezonā bez apkures, augusts un septembris (atzīmēti sarkanā krāsā).

Papildus, lai izprastu, vai pētāmās dienās nav bijuši kādi specifiski meteoroloģiski apstākļi, kas varētu ietekmēt cieto daļiņu koncentrācijas atmosfērā, ikkatrai no pētāmām dienām apskatītie meteoroloģisko parametru rādītāji. Tie iegūti no Latvijas Vides, Ģeoloģijas un meteoroloģijas datu bāzes (stacija – Rīga, Universitāte). Iegūtie rādītāji apkopoti 3. tabulā. Redzams, ka neatkarīgi no izvēlētās dienas, raksturīgi, ka novērots lēns vējš, augsta temperatūra un nokrišņu praktiski nav bijis.

3. tabula. Meteoroloģisko apstākļu raksturojums pētāmās dienās (sezona bez apkures)

Datums	Koncentrācija, ug/m <sup>3</sup>	Nedēļas diena	Meteoroloģiskie apstākļi
14.05.2024.	23.8	Otrdiena	T = 13.36 °C P = 1021 hPa Nokrišņi = 0 mm Relatīvais mitrums = 65 % Vēja ātrums = 2.61 m/s Vēja virziens = Z, A, ZA
15.05.2024.	22.3	Trešdiena	T = 16.33 °C P = 1023 hPa Nokrišņi = 0 mm Relatīvais mitrums = 65 % Vēja ātrums = 1.67 m/s Vēja virziens = mainīgs
16.05.2024.	24.2	Ceturtdiena	T = 17.05 °C P = 1025 hPa Nokrišņi = 0 mm Relatīvais mitrums = 55 % Vēja ātrums = 2.30 m/s Vēja virziens = mainīgs
17.05.2024.	24.5	Piektdiena	T = 16.34 °C P = 1023 hPa Nokrišņi = 0 mm Relatīvais mitrums = 67 % Vēja ātrums = 2.95 m/s Vēja virziens = Z, ZR
18.05.2024.	49.0	Sestdiena	T = 18.67 °C P = 1017 hPa Nokrišņi = 0 mm Relatīvais mitrums = 65 % Vēja ātrums = 1.63 m/s Vēja virziens = mainīgs
19.05.2024.	38.5	Svētdiena	T = 19.72 °C P = 1014 hPa Nokrišņi = 0 mm Relatīvais mitrums = 60 % Vēja ātrums = 2.10 m/s Vēja virziens = mainīgs
20.05.2024.	42.0	Pirmdiena	T = 18.20 °C P = 1015 hPa Nokrišņi = 0 mm Relatīvais mitrums = 69 %

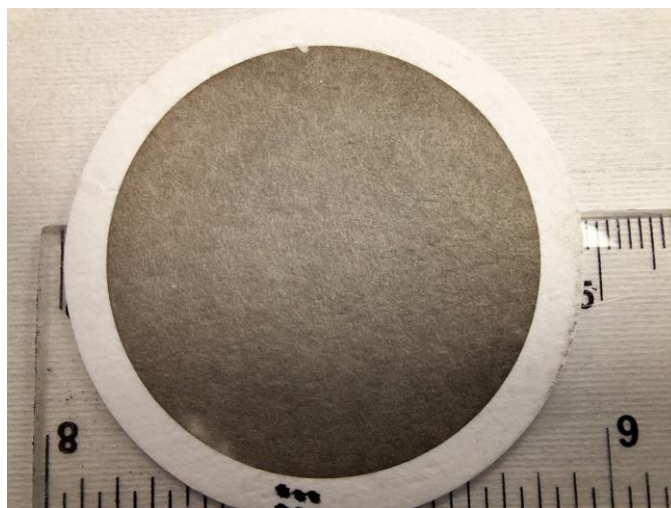
PĒTĪJUMS PAR SMALKO DAĻIŅU SASTĀVU UN MORFOLOĢIJU IZCELSMES NOTEIKŠANAI PIE RĪGAS CENTRA  
GAISA MONITORINGA STACIJAS

			Vēja ātrums = 2.47 m/s Vēja virziens = mainīgs
25.05.2025.	38.9	Sestdiena	T = 20.80 °C P = 1024 hPa Nokrišņi = 0.8 mm Relatīvais mitrums = 56 % Vēja ātrums = 3.05 m/s Vēja virziens = D, R, DA
28.05.2024.	40.5	Otrdiena	T = 23.51 °C P = 1019 hPa Nokrišņi = 0.4 mm Relatīvais mitrums = 44 % Vēja ātrums = 2.18 m/s Vēja virziens = mainīgs
30.08.2024.	25.4	Otrdiena	T = 24.02 °C P = 1020 hPa Nokrišņi = 0 mm Relatīvais mitrums = 66 % Vēja ātrums = 2.83 m/s Vēja virziens = D, DA
08.09.2024.	24.7	Trešdiena	T = 20.41 °C P = 1022 hPa Nokrišņi = 0 mm Relatīvais mitrums = 52 % Vēja ātrums = 3.48 m/s Vēja virziens = D, DA
09.09.2024.	24.2	Ceturtdiena	T = 20.19 °C P = 1014 hPa Nokrišņi = 0 mm Relatīvais mitrums = 48 % Vēja ātrums = 4.37 m/s Vēja virziens = D, DA
10.09.2024.	22.3	Piektdiena	T = 19.37 °C P = 1006 hPa Nokrišņi = 0.9 mm Relatīvais mitrums = 51 % Vēja ātrums = 4.44 m/s Vēja virziens = D, DA, DR, R

### 3. SEM-EDX MĒRĪJUMU REZULTĀTI

#### 3.1. FILTRU APSTRĀDE

Lai iegūtu papildus informāciju par cieto daļiņu ķīmisko sastāvu un izcelsmi, izmantojot skenējošās elektronu mikroskopijas un rentgenstaru enerģijas dispersijas metodi, veikta uz filtriem ievākto individuālo daļiņu analīze.



10. attēls. Filtra parauga izskats



11. attēls. Filtru paraugi pirms SEM-EDX analīzes (piemērs)

**Analīzei izmantotās iekārtas:**

- Optiskais mikroskops
  - Nikon Eclipse LV 150N
  - Objektīvi TU Plan Fluor 10x un 50x/0.80A OFN25 EPI D
  - Kamera DS-Fi3
  - Programmatūra NIS Elements ver.5.01
- Skenējošais elektronu mikroskops
  - TESCAN Lyra3 XMU, ver.4.2.31
  - EDS Oxford instruments
  - X-Max 50 detektors
  - X-stream-2 un micsF+ procesori
  - Programmatūra AZtec 2.0



12. attēls. Tīrtelpas LVS EN ISO 14644-1:2015, atbilstošas ISO 7 klasei





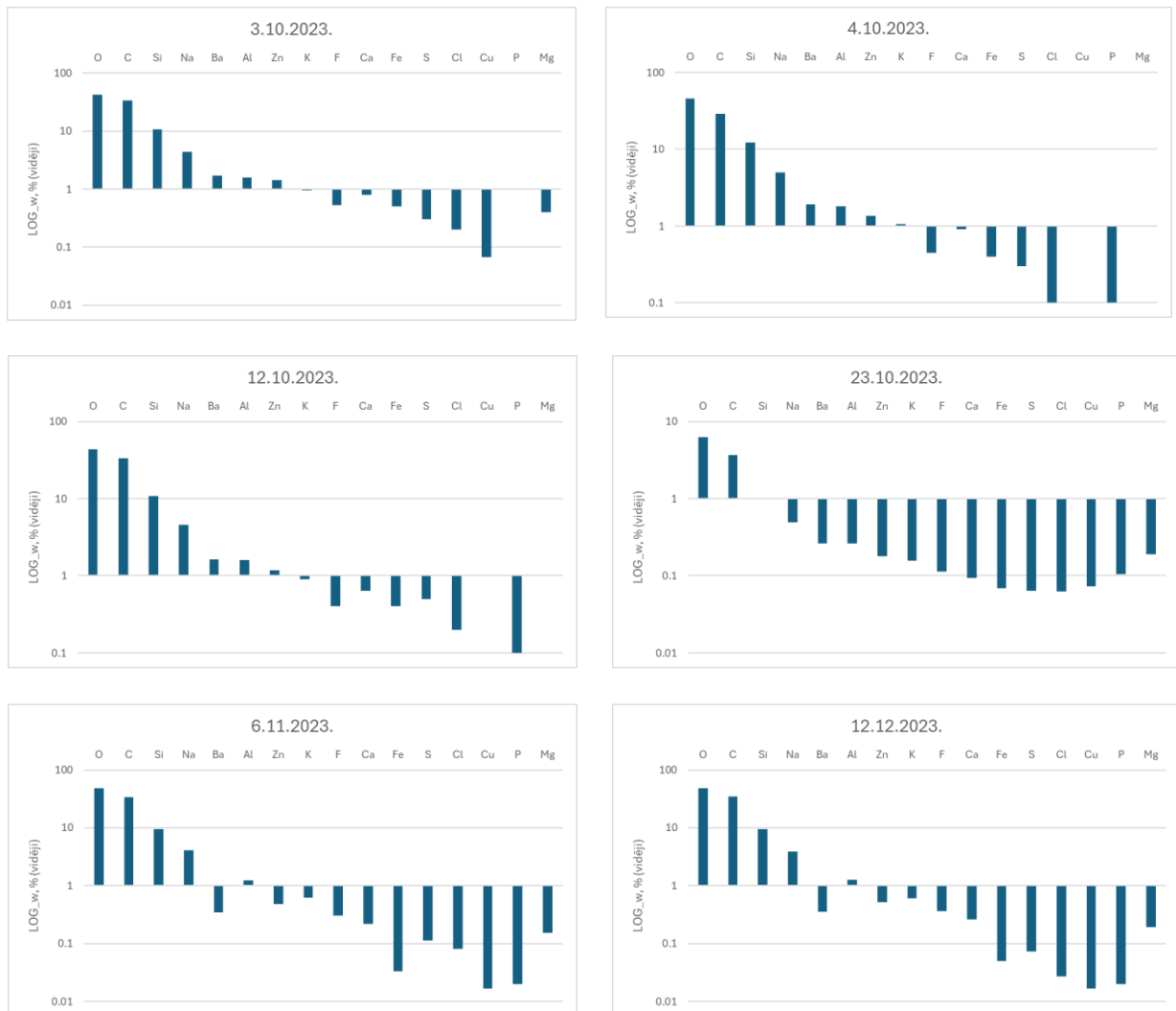
13. attēls. Filtru sagatavošana analizēm (piemērs)



### 3.2. CIETO DAĻIŅU PM<sub>10</sub> ĶĪMISKĀ SASTĀVA ANALĪZES REZULTĀTI

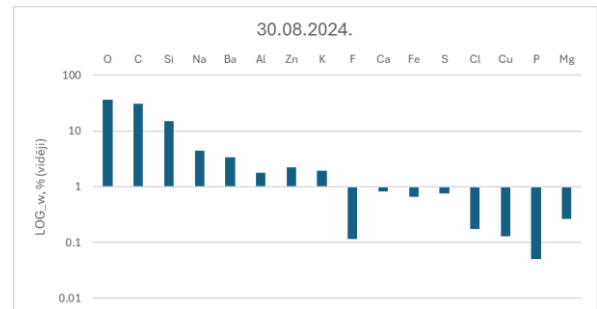
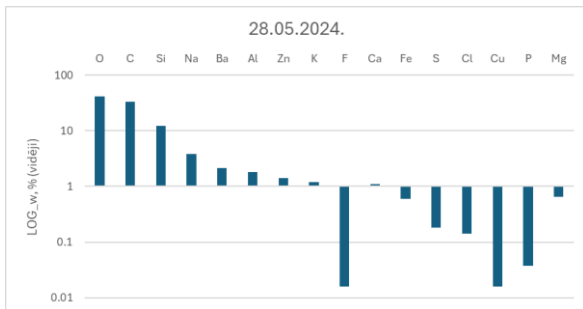
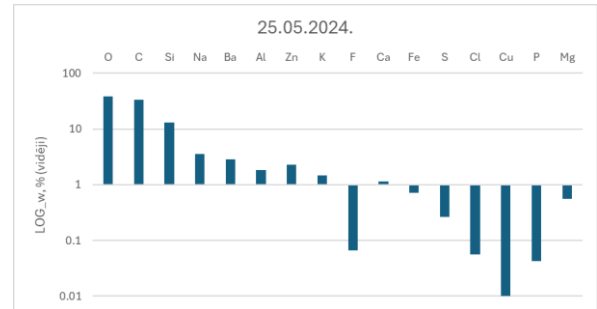
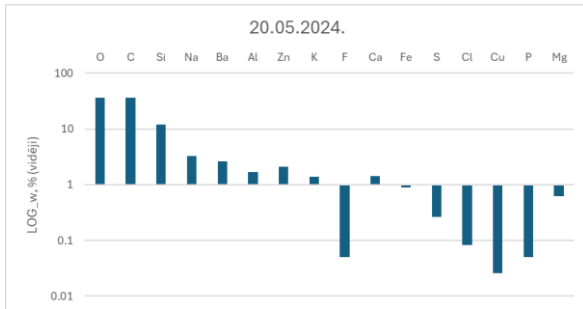
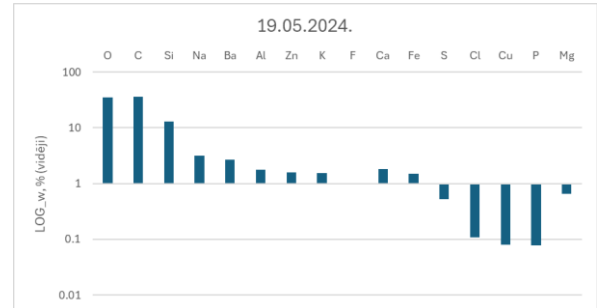
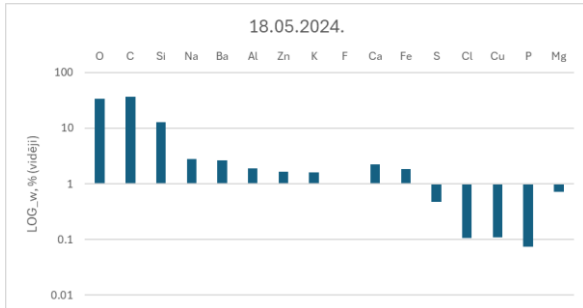
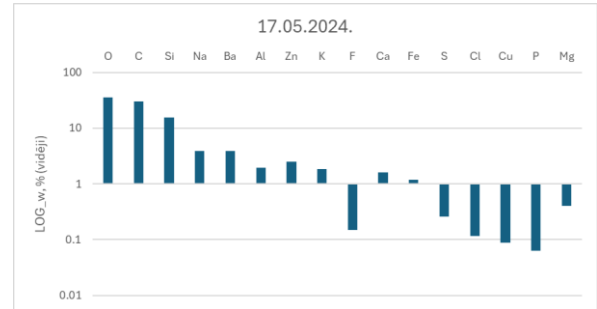
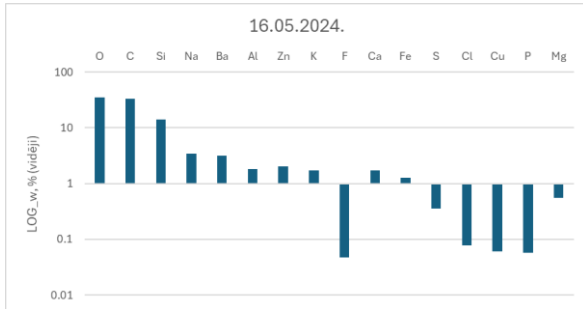
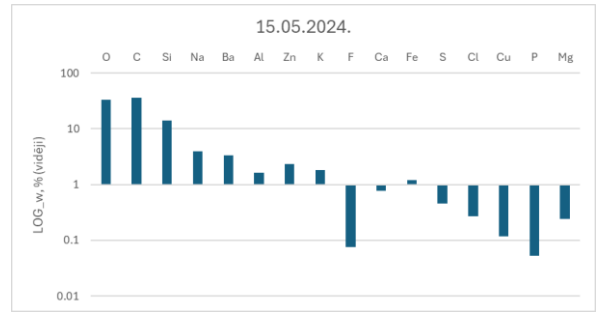
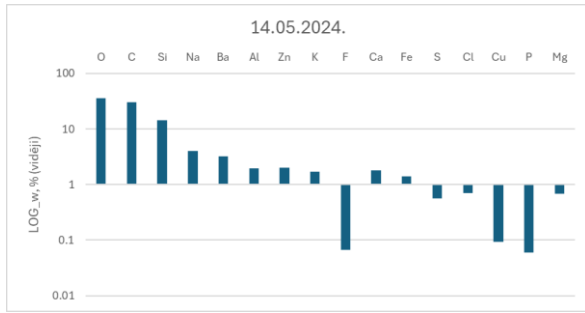
Ķīmiskā sastāva (dominējošo elementu) īpatsvara mērījumu rezultāti matricu formā pievienoti 3. pielikumā.

Mērījumu rezultāti apkopotā grafiskā formā doti 14. un 15. attēlā.

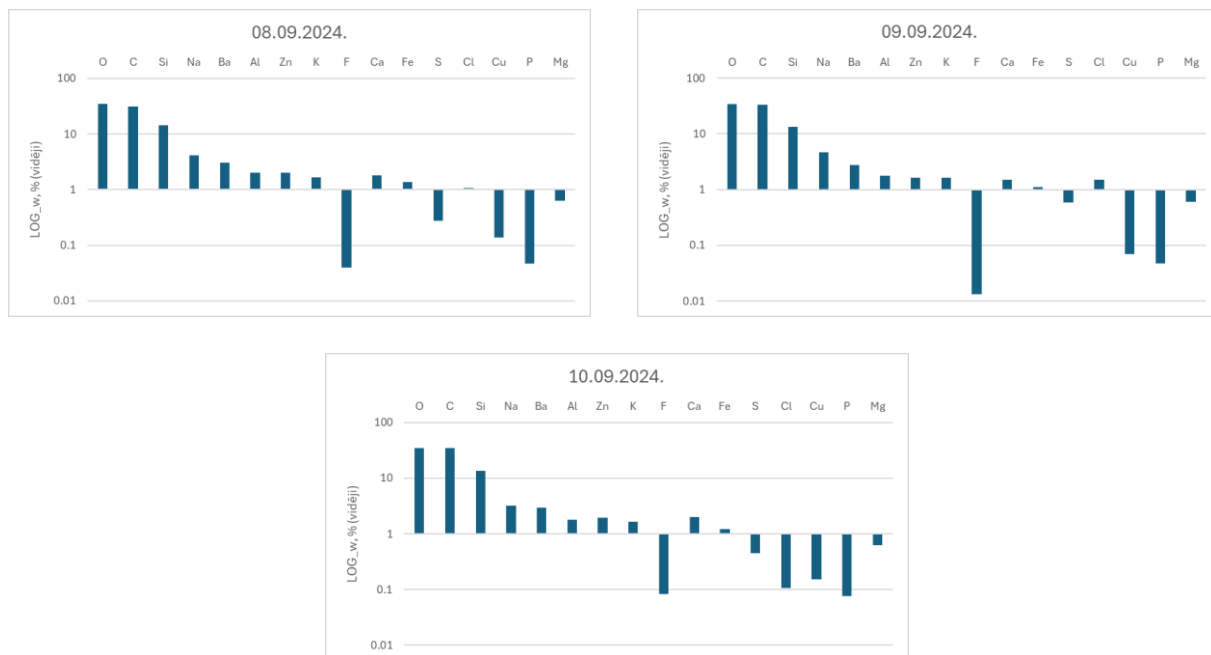


14. attēls. Iegūtie SEM-EDX rezultāti grafiskā formā; norādīta raksturīgāko mikroelementu izpausme logaritmētā masas koncentrāciju veidā, periods ar apkuri

PĒTĪJUMS PAR SMALKO DAĻIŅU SASTĀVU UN MORFOLOĢIJU IZCELSMES NOTEIKŠANAI PIE RĪGAS CENTRA  
GAISA MONITORINGA STACIJAS



**PĒTĪJUMS PAR SMALKO DAĻIŅU SASTĀVU UN MORFOLOĢIJU IZCELSMES NOTEIKŠANAI PIE RĪGAS CENTRA  
GAISA MONITORINGA STACIJAS**



15. attēls. Iegūtie SEM-EDX rezultāti grafiskā formā; norādīta raksturīgāko mikroelementu izpausme logaritmētā masas koncentrāciju veidā, periods bez apkures

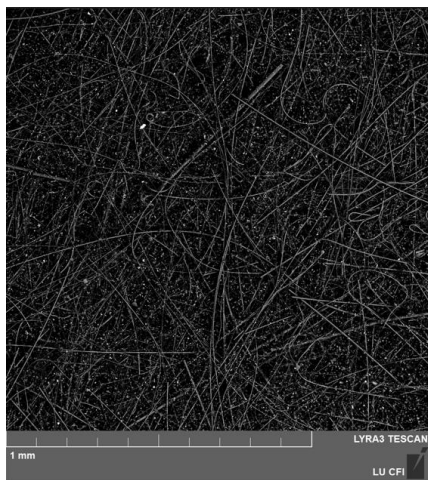
Neatkarīgi no sezonas, kā dominējošie makroelementi, kas veido cieto daļiņu sastāvu ir skābeklis, ogleklis, silīcijs, nātrijs, bārijs, alumīnijs, cinks un kālijs. Salīdzinoši nelielāka klātbūtne cietās daļiņās ir fluoram, kalcijam, dzelzim, sēram, hloram, varam, fosforam un magnijam.

### 3.3. CIETO DAĻIŅU MORFOLOĢISKĀS ANALĪZES REZULTĀTI

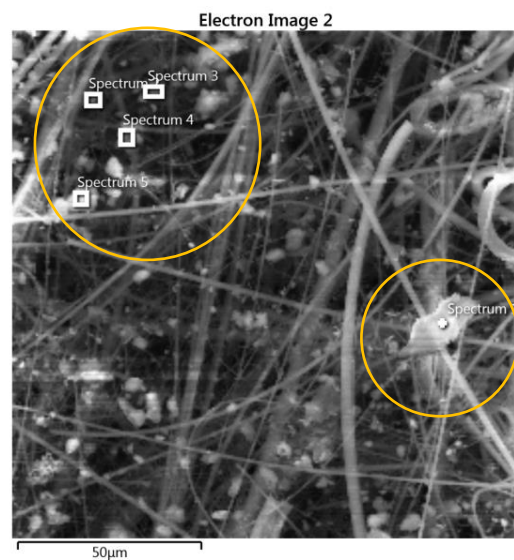
Cieto daļiņu morfoloģiskā analīze ietver:

- filtra attēla vizuālo izpēti mikroskopā (16. attēls);
- raksturīgāko segmentu atlasī detalizētai ķīmiskai analīzei (17. – 19. attēls);
- dažādu ķīmisko elementu prevalences grafiskais attēlojums (20. – 27. attēls);
- ķīmiskā un morfoloģiskā sastāva izvērtējumu, ar mērķi noteikt daļiņu izcelsmi (28. – 29. attēls).

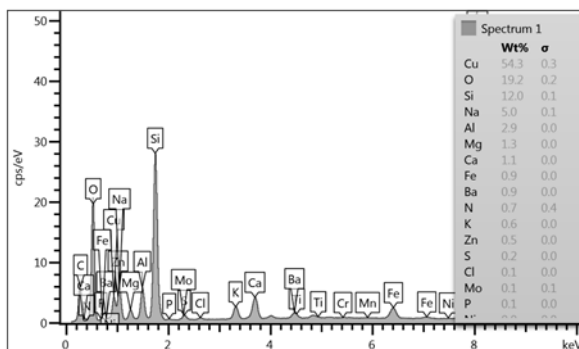
Morfoloģiskās un ķīmiskās izpētes piemērs 20.05.2024. dots attēlos 16.-29.



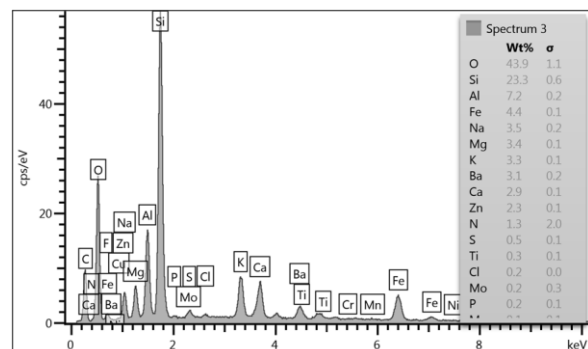
16. attēls. Piesārņota filtra attēls mikroskopā, 20.05.2024.



17. attēls. Detalizētai analīzei izvēlētās cietās daļiņas, 20.05.2024.

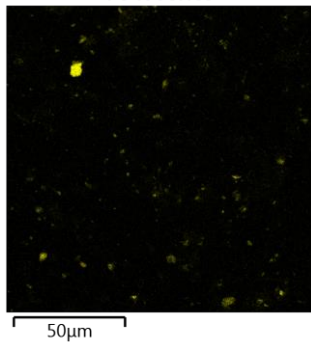


18. attēls. Vienas daļiņas (Spectrum1) analīžu rezultāti



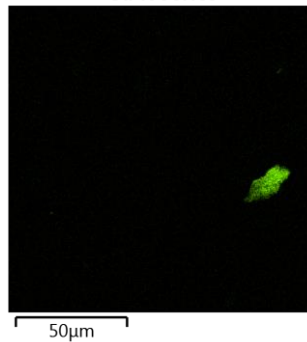
19. attēls. Vienas daļiņas (Spectrum3) analīžu rezultāti

Fe K series



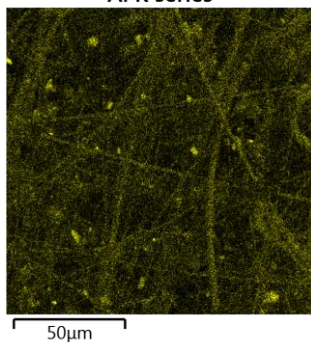
20. attēls. Dzelzi saturošu daļiņu prevalence  
filtra paraugā

Cu K series



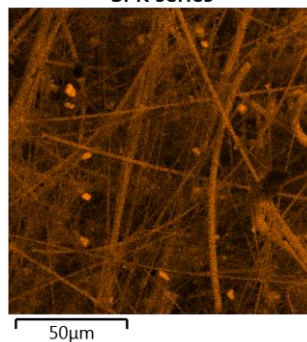
21. attēls. Varu saturošu daļiņu prevalence filtra  
paraugā

Al K series



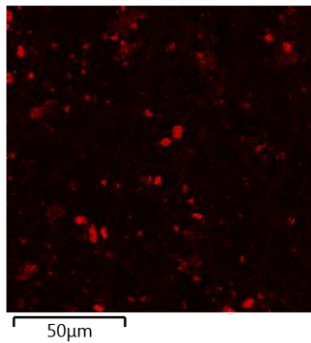
22. attēls. Alumīniju saturošu daļiņu prevalence  
filtra paraugā

Si K series



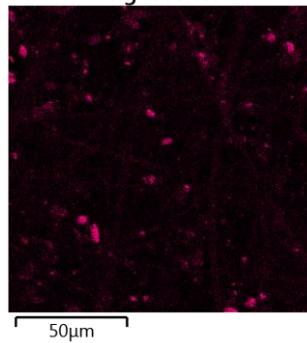
23. attēls. Silīciju saturošu daļiņu prevalence  
filtra paraugā

Ca K series

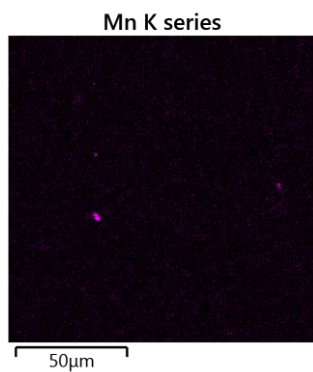


24. attēls. Kalciju saturošu daļiņu prevalence  
filtra paraugā

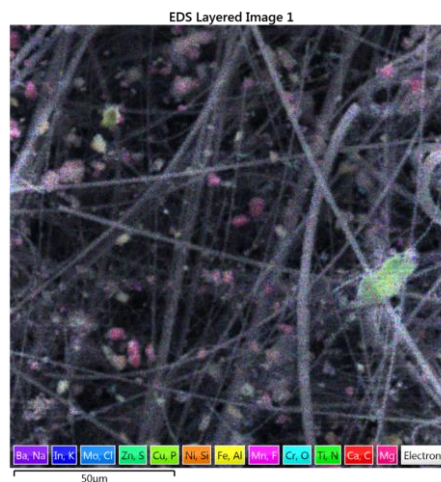
Mg K series



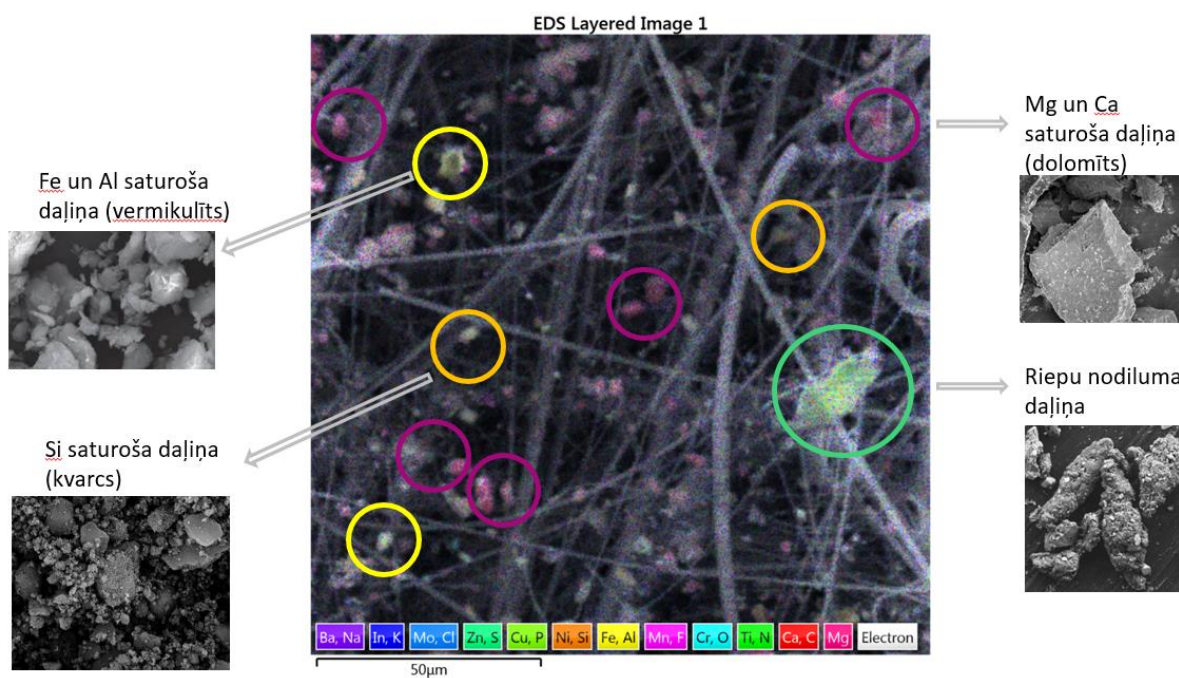
25. attēls. Magniju saturošu daļiņu prevalence  
filtra paraugā



26. attēls. Mangānu saturošu daļiņu prevalence  
filtra paraugā



27. attēls. Daļiņu krāsojums atkarībā no  
elementu klātbūtnes tajās filtra paraugā



28. attēls. Dažādu daļiņu identifikācija ņemot vērā morfoloģiju un ķīmisko sastāvu,  
20.05.2024.



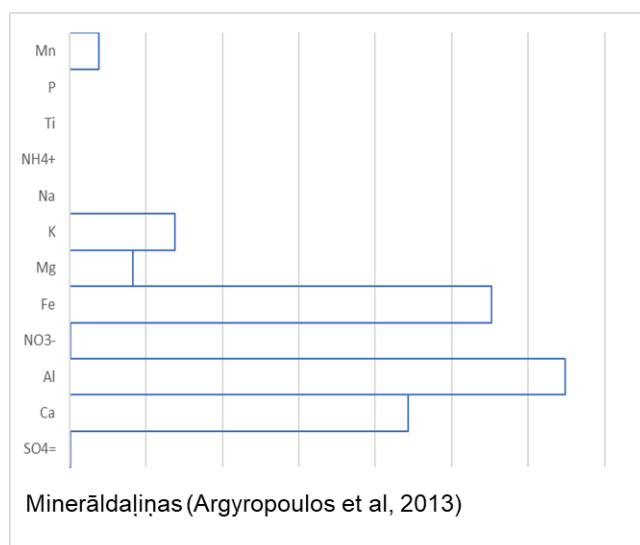
#### 4. CIETO DAĻIŅU AVOTU IDENTIFIKĀCIJA - PROFILĒŠANA

Cieto daļiņu avoti bieži vien tiek iedalīti vairākās dominējošām pamatgrupās, kuras visbiežāk dominē urbānās teritorijās, kas atrodas salīdzinoši tuvu jūrai. Izteikti dominanto mikroelementu īpatsvars un proporcija noteikta atbilstoši Eiropā izstrādātai avotu profilu datubāzei SPECIEUROPE V.2.0 (pieejama te: <https://source-apportionment.jrc.ec.europa.eu/Specieurope/index.aspx>). Datu bāze sevī ietver 200 dažādu aerosolu avotu profilus.

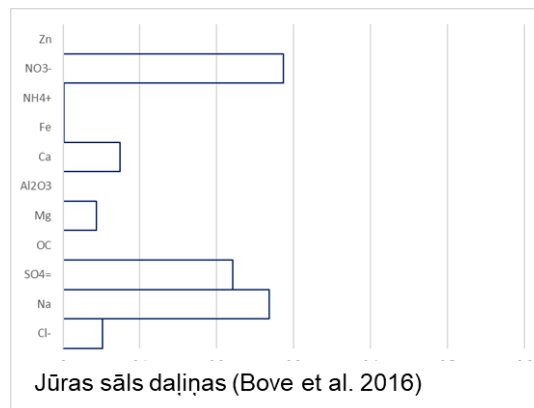
Analizējot cieto daļiņu avotus, bieži vien nākas secināt, ka dominē – biogēnas (dabiskas) izcelsmes daļiņas, minerālas izcelsmes daļiņas, metāliskas izcelsmes daļiņas, jūras sāls daļiņas un daļiņas, kuras atmosfērā nonāk riepju nodiluma rezultātā, kā arī autotransporta kvēpu daļiņas. Katra veida daļiņām ir savs profils jeb to ķīmiskais sastāvs, kas saistīts ar konkrētiem piesārņojuma avotiem:

- **Biogēnās** (organiskas/dabiskas) daļiņas, kuru sastāvā dominē šādi ķīmiskie elementi – C, O, Ca, Na, Si, N, Cl, S; savukārt potenciālie avoti – koksnes daļiņas, putekšņi;
- **Metāliskās daļiņas**, kuru sastāvā dominē šādi ķīmiskie elementi – Fe, O, C, Si, Al, Mg, Na, Ca, K, savukārt zemākās koncentrācijās, bet konstatējami – Ti, Mn; potenciālie avoti – abrazijas rezultāta radušās metālisko detaļu (bremžu, sliežu, auto virsbūvju) nodiluma daļiņas;
- **Minerālās daļiņas**, kuru sastāvā dominē šādi ķīmiskie elementi – O, C, Ca, Si, Fe, Al, S, Na, Mg, K, Cl; potenciālie avoti – erozijas procesu rezultāta radušies minerālu oksīdi, tai skaitā grantēto ielu seguma materiāla resuspensija;
- **Jūras sāls daļiņas**, kuru sastāvā dominē šādi ķīmiskie elementi – Na, Cl, Ca, S, un jāpiemin, ka šajās daļiņās izteikti dominē Na (Na:Cl ~ 2:1.6);
- **Riepu nodiluma daļiņas**, kuru sastāvā dominē šādi ķīmiskie elementi – C, O, Ca, Si, Fe;
- **Auto izplūdes** gāzu kvēpu daļiņas, kuru sastāvā dominē šādi ķīmiskie elementi – C, Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, Zn.

Daži raksturīgākie pilnie elementu profili dažādiem avotiem doti 29. – 31. attēlos.



29. attēls. Minerāldaļiņu ķīmiskais sastāvā esošie elementi un to salīdzināmais īpatsvars



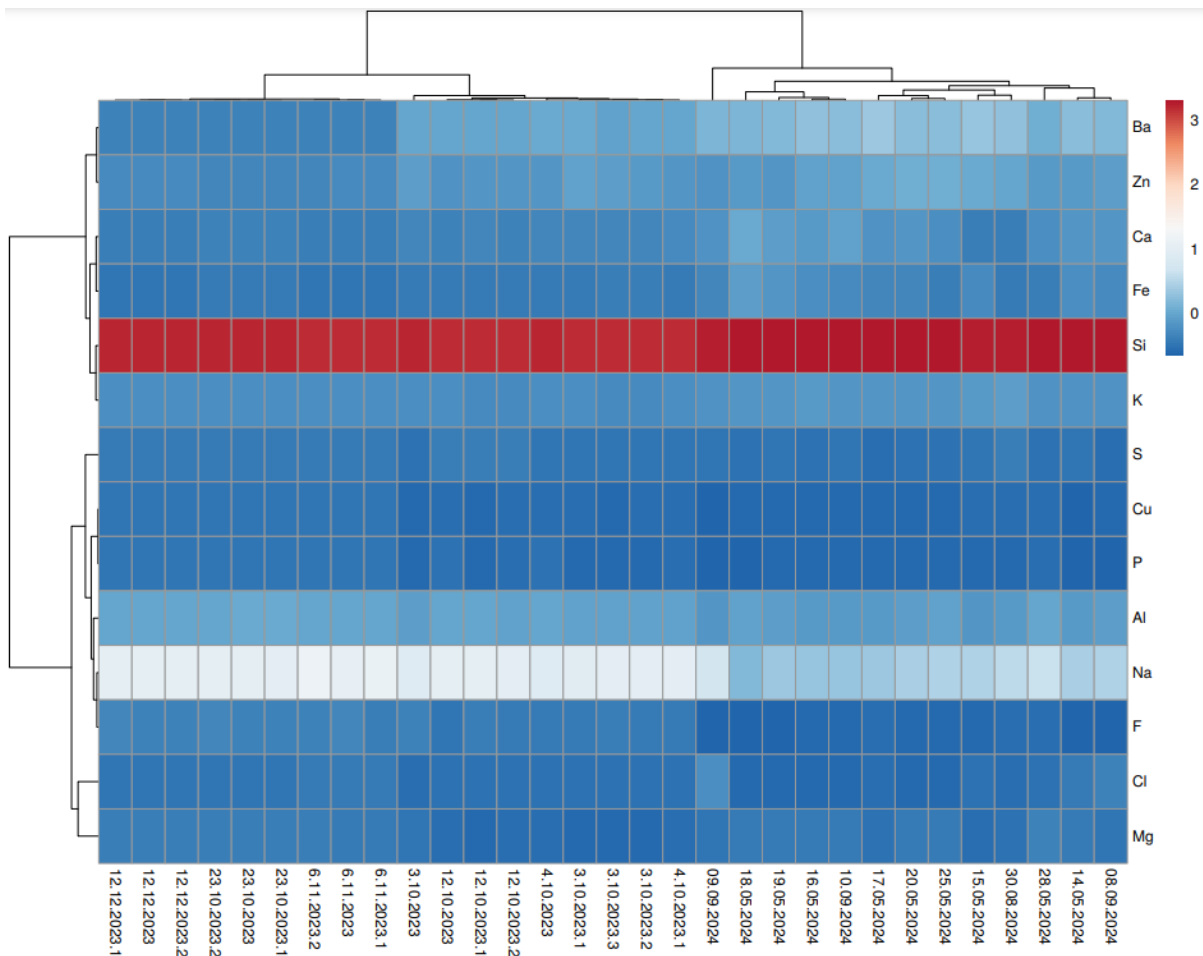
30. attēls. Jūras sāls daļiņu ķīmiskais sastāvā esošie elementi un to salīdzināmais īpatsvars



31. attēls. Resuspendētā materiāla daļiņu ķīmiskais sastāvā esošie elementi un to salīdzināmais īpatsvars

Dažādu piesārņojuma avotu t.s. "tīrā" profilēšana pierāda, ka svarīga ir ne tikai konkrētu elementu klātbūtne, bet arī šo elementu savstarpējā proporcija. Dažādu elementu identifikāciju paraugos pēc noteiktas analogijas (balstoties uz datu iekšējo struktūru) iespējams identificēt izmantojot dažādas statistiskās analīzes metodes, piemēram, klāsteranalīzi (skat. 32. attēlu).



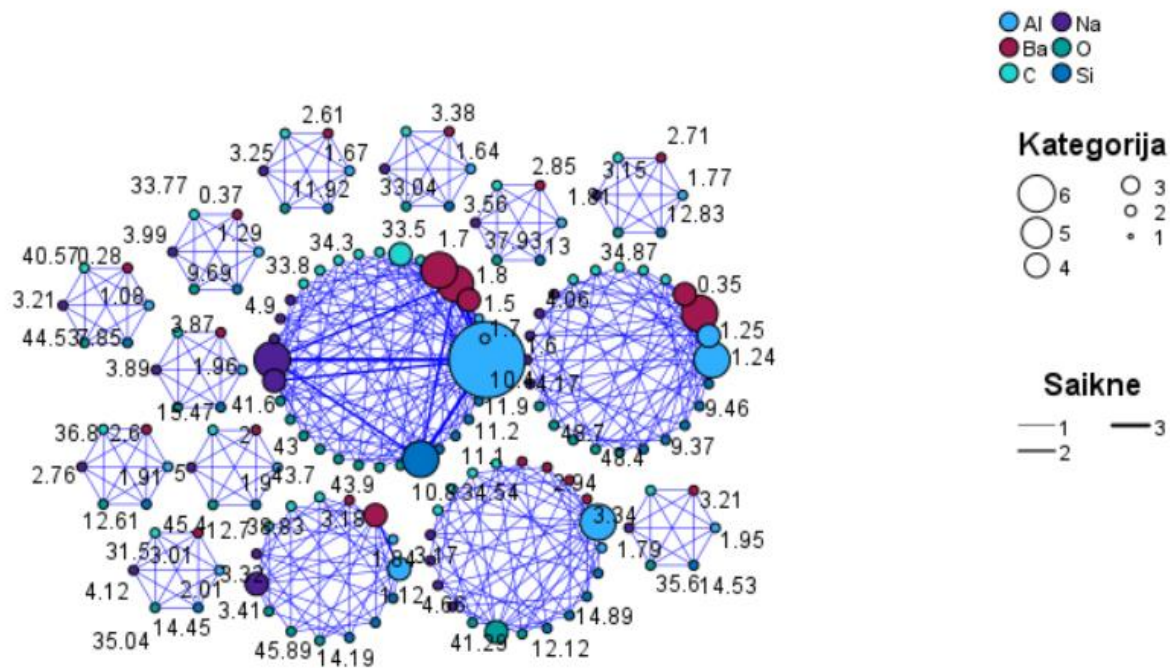


32. attēls. Elementu grupu identifikācija izmantojot klāsternanalīzi

Klāsternanalīzē izslēgtas oglekļa un skābekļa vērtības, bet pamatojoties uz to iespējams apgalvot, ka:

- Neatkarīgi no sezonas, visos gadījumos vērojams silīcija klātbūtne;
- Domināti veidojas trīs elementu grupas:
  - o Magnijs un hlors;
  - o Sērs, varš, fosfors, alumīnijs, nātrijs un fluors;
  - o Bārijs, cinks, kalcijs, dzelzs, silīcijs un kālijs;
- Arī abas sezonas uzskatāmas par atšķirīgām.

Papildus, dažādu ķīmisko elementu analogai klātbūtnes identifikācijai izmantota savstarpējo saistību kartēšanas metode. Ar šīs metodes palīdzību iespējams arī identificēt iespējami ciešākās sakarības starp dažādiem elementiem balstoties uz iekšējo mainības struktūru. Šādas analīzes vizuālais piemērs dots 33. attēlā.



33. attēls. Ķīmisko elementu savstarpējās saistības analīzes rezultātu vizualizācija

Iegūtie iekšējās struktūras analīžu rezultāti šajā piemērā (33. attēlā) liecina minerālu klātbūtni, kuros būtu atrodami šādi elementi – Al, Na, Ba, Si. Analogi, šādas analīzes veiktas arī citu elementu grupām.

## KOPSAVILKUMS - REZULTĀTI

Salīdzinot iegūtos rezultātus (ķīmiskos elementu sadalījumu, morfoloģiskos rezultātus) un cieto daļiņu teorētiskos profilus analizētajos filtru paraugos, iespējams secināt:

- (1) Izteikti dominē minerālas izcelsmes daļiņas, un sezonā bez apkures (vasaras periodā) augstākās cieto daļiņu koncentrācijas ir saistāmas ar paaugstināto minerāldaļiņu koncentrāciju.
- (2) «Ceļu putekļu» minerālā frakcija (~40 – 50 %) sastāv galvenokārt no šādiem oksīdiem - SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, un karbonātiem - CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, arī kvarca un dolomīta daļiņām.
- (3) Sezonā ar apkuri identificētas arī sfēriskās daļiņas, kas liecina par ātrās oksidācijas avotu klātbūtni (pēc būtības tā ir oglekli saturošas degvielas sadedzināšana), salīdzinoši mazāka klātbūtne ir jūras sāls daļiņām. Par vērā ņemamām arī uzskatāma t.s. minerālo avotu klātbūtne.
- (4) Sezonā bez apkures morfoloģiski dominē neregulāras formas daļiņas ar abrazīvu ietekmi, arī daļiņu aglomerāti.
- (5) Jāatzīmē, ka oglekļa kvēpu klātbūtni iespējams identificēt tikai izpētot un analizējot iegūtos attēlus, ķīmiskā analizē ir praktiski neiespējami nodalīt tieši kvēpu daļiņas, jo ogleklis sastopams dažādos minerālos, arī biogēnās daļiņās.
- (6) Ķīmisko elementu sadalījums un izteiktība cieto daļiņu paraugos liecina, ka visos paraugos, papildus kvēpu daļiņām, identificējamās arī riepu nodiluma daļiņas.
- (7) Ļoti maz konstatētas jūras sāls daļiņas un metāliskās daļiņas, netika identificētas biogēnās daļiņas.
- (8) Kvēpu daļiņas veido ap 20 -30 % no kopējā sastāva.
- (9) Neliels jūras sāls daļiņu īpatsvars - 3-4 %.

Secinājumi par nepārtrauktā monitoringa rezultātiem:

- (1) Būtiskas cieto daļiņu koncentrāciju atšķirībām dažādās dienās, svārstību diapazons var sasniegt pat 7 reizes.
- (2) Augstākās koncentrācijas novērojumu periodā konstatētas darba dienās.
- (3) Lielākās atšķirības dažādās sezonās novērojamas sestdienās.
- (4) Analīzē iekļauto dienu laikā novērots lēns vējš, nokrišņu praktiski nav bijis.
- (5) Pretēji iepriekš gaidītam – sezonā bez apkures konstatētas pat par 60 % augstākas PM<sub>10</sub> koncentrācijas.
- (6) Paaugstinātas koncentrācijas – dienās bez nokrišņiem, ar augstu temperatūru.
- (7) Lai arī statistiski būtiska ietekme ir meteoroloģiskiem parametriem, tomēr korelācija starp tiem un PM<sub>10</sub> koncentrācijām ir vāja vai ļoti vāja. Lielākā ietekme novērota atmosfēras spiedienam ( $r = 0.298$ ,  $p < 0.001$ ), gaisa temperatūrai ( $r = 0.276$ ;  $p < 0,001$ ) un relatīvajam mitrumam ( $r = 0.220$ ,  $p < 0.001$ ).



## 1. PIELIKUMS. IEKĀRTU TEHNISKĀ SPECIFIKĀCIJA

### Optical microscope Nikon 150

- Configuration: Reflected light microscope with trinocular eyepiece and chromatic aberration free infinity system.
- Objectives: Plan Fluor BD: 5x, 10x, 20x, 50x, 100x.
- Eye piece: 10x FN22.
- Light source: 50 W halogen lamp (Nikon LV-HL50W)
- Filters: NCB11 (color balancing filter), polarizer & analyzer.
- Camera: DS-Fi3, 5.9 Mpixel (2880 x 2048).
- Software: NIS Elements D.
- Sample stage:
  - sample size up to 150x150x20 mm;
  - movement range 150x150x30 mm;
  - tracking & measurement capabilities ( $\pm 1\mu\text{m}$ ).

### SEM/FIB Tescan Lyra

- A fully PC controlled SEM with Schottky field emission cathode in combination with gallium focused ion beam (FIB) column and with gas injection system (GIS):
  - Accelerating voltage 200 V to 30 kV
  - Probe current 2 pA to 200 nA
  - Resolution in high vacuum mode 1.2 nm at 30 kV, 4.5 nm at 1 kV
  - Resolution BSE: 2 nm at 30 kV
  - Maximum field of view 6 mm at WD 9 mm, 17 mm at WD 30 mm
  - Electron optics working modes:
    - resolution: high-resolution mode
    - depth: sets the column up in a mode that enhances depth of focus
    - field: optimizes the column to provide a large non-distorted field of view
  - gallium liquid metal ion source 0.5 kV to 30 kV
  - probe current 1 pA to 40 nA
- SEM-FIB angle: 55°
  - Chamber Vacuum:
    - high vacuum mode:  $< 9 \times 10^{-3}$  Pa
    - low vacuum mode: 7 – 500 Pa
- Other:
  - micromanipulator for TEM lamella preparation
  - EDX Oxford X-Max 50 mm<sup>2</sup> detector, AZtec software

## SEM Helios

### Electron optics

- Elstar extreme high-resolution field emission SEM column with:
  - Magnetic immersion objective lens
  - UC+ monochromator technology
- Integrated Fast Beam Blanker

### Electron beam resolution:

- 0.6 nm at 30 kV STEM
- 0.7 nm at 1 kV
- 1.0 nm at 500 V (ICD)

### Electron beam parameter space

- Electron beam current range: 0.8 pA to 100 nA
- Accelerating voltage range: 350 V – 30 kV

### Ion optics

#### Phoenix Ion Column with superior high-current and low-voltage performance

- Ion beam current range: 1 pA – 65 nA
- Accelerating voltage range: 500 V – 30 kV

### Ion beam resolution at coincident point

- 4.0 nm at 30 kV using preferred statistical method
- 2.5 nm at 30 kV using selective edge method

### Detectors

- Elstar in-lens SE/BSE detector (TLD-SE, TLD-BSE)
- Elstar in-column SE/BSE detector (ICD)
- Elstar in-column BSE detector (MD)
- Everhart-Thornley SE detector (ETD)
- IR camera for viewing sample/column
- High-performance in-chamber electron and ion detector (ICE) for secondary ions (SI) and electrons (SE)
- Sample navigation with in-chamber Thermo Scientific NavCam Camera
- Retractable, low-voltage, high-contrast, directional, solid-state backscatter electron detector (DBS)
- Retractable STEM 3+ detector with BF/ DF/ HAADF segments
- Integrated beam current measurement

### Analysis: EDS and EBSD

### GIS (Gas Injection System) Solutions:

- Platinum deposition
- Carbon deposition

Thermo Scientific™ EasyLift™ NanoManipulator

2. PIELIKUMS. PM<sub>10</sub> AUTOMĀTISKO MĒRĪJUMU REZULTĀTU  
APKOPOJUMS RĪGĀ, BRĪVĪBAS IELĀ 73

	PM <sub>10</sub> _Brivibas, mēnesis											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Skaitis, #	695	696	724	709	744	720	693	744	666	744	720	744
Iztrūkst, #	49	0	20	11	0	0	51	0	54	0	0	0
Vidējā	17.844	13.645	24.847	28.905	27.159	21.731	19.941	24.635	20.380	15.834	14.425	10.709
Standartnov.	3.671	1.373	17.873	18.376	14.385	4.913	4.507	8.340	3.983	3.145	2.045	2.967
Min. vērtība	6.220	2.400	0.000	0.000	4.620	5.340	5.870	7.030	5.410	9.760	5.990	1.900
Maks. vērtība	25.630	16.260	47.920	96.640	79.260	53.980	37.720	57.950	39.330	23.050	17.820	16.970

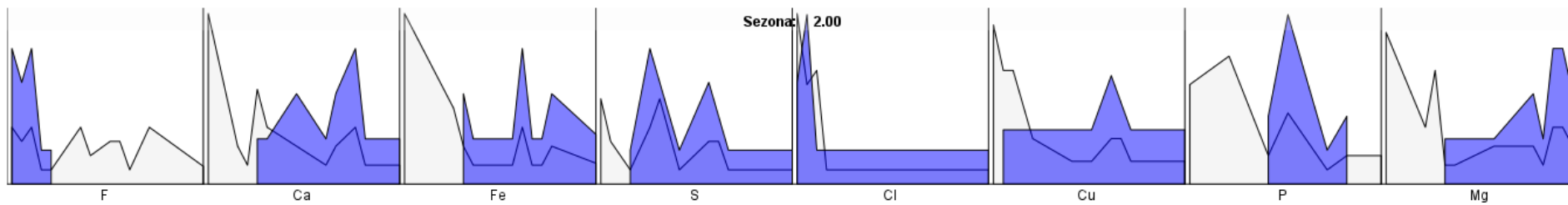
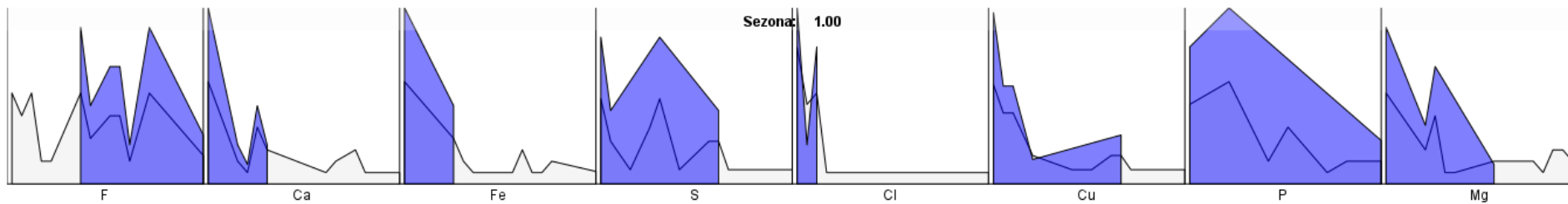
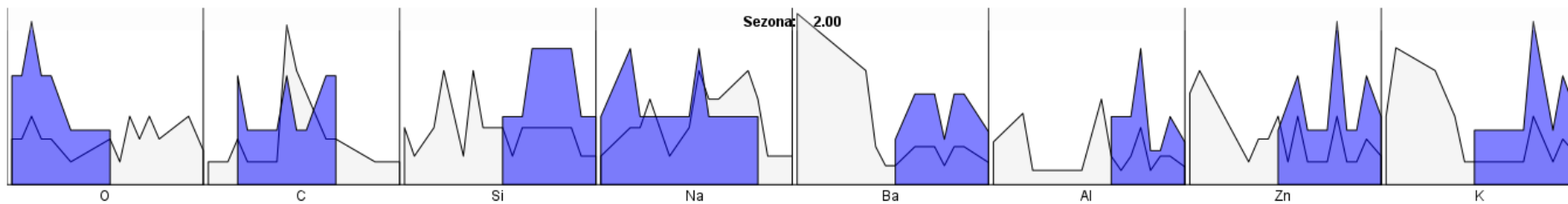
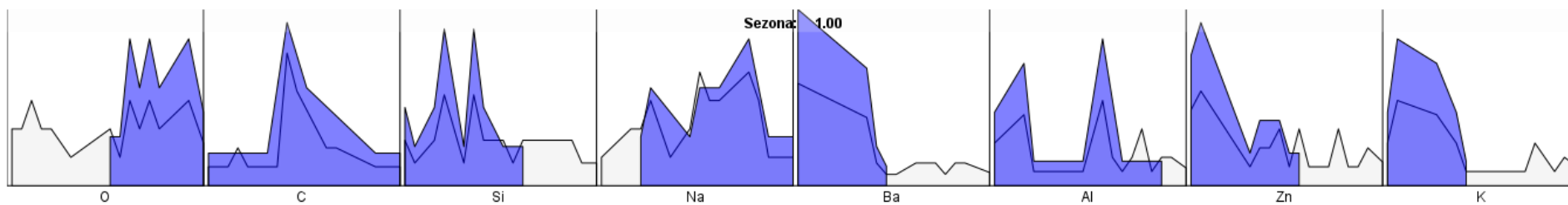
**PĒTĪJUMS PAR SMALKO DAĻIŅU SASTĀVU UN MORFOLOĢIJU IZCELSMES NOTEIKŠANAI PIE RĪGAS CENTRA  
GAISA MONITORINGA STACIJAS**

### 3. PIELIKUMS. SEM-EDX TIEŠO MĒRĪJUMU REZULTĀTI, W (%)

Datums	O	C	Si	Na	Ba	Al	Zn	K	F	Ca	Fe	S	Cl	Cu	P	Mg
3.10.2023	41.60	33.50	10.40	4.20	1.70	1.50	1.50	1.00	0.70	0.80	0.50	0.30	0.20	0.00	0.00	0.40
3.10.2023	42.40	33.50	11.10	4.60	1.80	1.60	1.60	1.00	0.50	0.80	0.50	0.30	0.20	0.10	0.00	0.00
3.10.2023	43.10	33.80	10.80	4.50	1.70	1.60	1.30	0.90	0.40	0.80	0.50	0.30	0.20	0.10	0.00	0.00
3.10.2023	43.30	33.70	10.80	4.50	1.60	1.60	1.40	0.90	0.50	0.80	0.50	0.30	0.20	0.00	0.00	0.00
4.10.2023	45.40	28.20	12.70	5.00	2.00	1.90	1.40	1.10	0.50	0.90	0.40	0.30	0.10	0.00	0.10	0.00
4.10.2023	45.20	30.00	11.90	4.90	1.80	1.70	1.30	1.00	0.40	0.90	0.40	0.30	0.10	0.00	0.00	0.00
12.10.2023	43.70	33.60	10.80	4.60	1.60	1.60	1.10	0.90	0.30	0.60	0.40	0.50	0.20	0.00	0.10	0.00
12.10.2023	43.00	34.30	10.60	4.50	1.60	1.60	1.20	0.90	0.50	0.70	0.40	0.50	0.20	0.00	0.00	0.00
12.10.2023	43.90	32.50	11.20	4.70	1.70	1.60	1.20	0.90	0.40	0.60	0.40	0.50	0.20	0.00	0.00	0.00
23.10.2023	44.53	40.57	7.85	3.21	0.28	1.08	0.37	0.50	0.25	0.25	0.09	0.07	0.03	0.01	0.02	0.19
23.10.2023	45.21	39.72	8.23	3.32	0.29	1.12	0.41	0.53	0.27	0.25	0.09	0.07	0.03	0.02	0.02	0.20
23.10.2023	45.89	38.83	8.30	3.41	0.29	1.12	0.39	0.52	0.36	0.25	0.08	0.07	0.02	0.02	0.02	0.21
6.11.2023	48.40	34.32	9.46	4.06	0.35	1.24	0.52	0.64	0.38	0.23	0.03	0.11	0.07	0.01	0.02	0.15
6.11.2023	48.11	34.87	9.37	4.04	0.34	1.24	0.50	0.61	0.26	0.21	0.04	0.11	0.09	0.03	0.02	0.15
6.11.2023	49.31	33.62	9.38	4.17	0.34	1.24	0.42	0.60	0.27	0.22	0.03	0.12	0.08	0.01	0.02	0.16
12.12.2023	48.72	33.77	9.69	3.99	0.37	1.29	0.54	0.63	0.30	0.27	0.06	0.07	0.03	0.02	0.02	0.20
12.12.2023	48.22	34.75	9.39	3.84	0.35	1.25	0.53	0.61	0.42	0.26	0.04	0.08	0.03	0.02	0.02	0.18
12.12.2023	48.70	34.42	9.34	3.88	0.34	1.25	0.49	0.59	0.36	0.26	0.05	0.07	0.02	0.01	0.02	0.19
14.05.2024	35.60	30.48	14.53	4.02	3.21	1.95	1.99	1.69	0.07	1.79	1.41	0.57	0.69	0.09	0.06	0.68
15.05.2024	33.04	35.69	14.10	3.92	3.38	1.64	2.33	1.82	0.08	0.77	1.21	0.46	0.27	0.12	0.05	0.24
16.05.2024	35.27	33.45	14.19	3.41	3.18	1.84	2.04	1.71	0.05	1.73	1.27	0.36	0.08	0.06	0.06	0.55
17.05.2024	35.66	30.47	15.47	3.89	3.87	1.96	2.49	1.84	0.15	1.59	1.19	0.26	0.12	0.09	0.06	0.40
18.05.2024	33.32	36.80	12.61	2.76	2.60	1.91	1.65	1.61	0.00	2.21	1.86	0.47	0.11	0.11	0.07	0.72
19.05.2024	34.82	35.67	12.83	3.15	2.71	1.77	1.59	1.56	0.00	1.82	1.49	0.52	0.11	0.08	0.08	0.66
20.05.2024	36.67	36.35	11.92	3.25	2.61	1.67	2.10	1.38	0.05	1.43	0.88	0.27	0.08	0.03	0.05	0.62
25.05.2024	37.93	33.84	13.00	3.56	2.85	1.81	2.28	1.45	0.07	1.15	0.71	0.27	0.06	0.01	0.04	0.55
28.05.2024	41.29	32.84	12.12	3.79	2.11	1.79	1.40	1.20	0.02	1.11	0.60	0.18	0.14	0.02	0.04	0.65
30.08.2024	36.50	30.97	14.89	4.49	3.34	1.79	2.25	1.92	0.12	0.82	0.65	0.75	0.18	0.13	0.05	0.27
08.09.2024	35.04	31.50	14.45	4.12	3.01	2.01	2.00	1.66	0.04	1.79	1.36	0.27	1.08	0.14	0.05	0.63
09.09.2024	34.61	33.20	13.43	4.66	2.79	1.75	1.64	1.62	0.01	1.51	1.11	0.58	1.50	0.07	0.05	0.60
10.09.2024	34.61	34.54	13.41	3.17	2.94	1.79	1.94	1.62	0.08	1.99	1.21	0.45	0.11	0.15	0.08	0.62



PĒTĪJUMS PAR SMALKO DAĻIŅU SASTĀVU UN MORFOLOĢIJU IZCELSMES NOTEIKŠANAI PIE RĪGAS CENTRA GAISA MONITORINGA STACIJAS



## 4. SEM-EDX ANALĪZĒS KONSTATĒTO MIKROELEMENTU RAKSTURĪGĀKĀS KORELATĪVĀS SAKARĪBAS

		Correlations														
		Si	Na	Ba	Al	Zn	K	F	Ca	Fe	S	Cl	Cu	P	Mg	
Si	Pearson Correlation	1	.062	.967**	.926**	.929**	.966**	-.579**	.804**	.825**	.698**	.429*	.658**	.570**	.542**	
	Sig. (2-tailed)		.741	<.001	<.001	<.001	<.001	<.001	<.001	<.001	<.001	.016	<.001	<.001	.002	
	N	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	
Na	Pearson Correlation	.062	1	-.026	.119	-.008	-.124	.542**	-.303	-.322	.232	.298	-.224	-.254	-.628**	
	Sig. (2-tailed)	.741		.888	.523	.964	.506	.002	.098	.077	.208	.103	.226	.168	<.001	
	N	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	
Ba	Pearson Correlation	.967**	-.026	1	.919**	.977**	.976**	-.571**	.840**	.869**	.734**	.392*	.650**	.539**	.569**	
	Sig. (2-tailed)	<.001	.888		<.001	<.001	<.001	<.001	<.001	<.001	<.001	.029	<.001	.002	<.001	
	N	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	
Al	Pearson Correlation	.926**	.119	.919**	1	.884**	.873**	-.457**	.861**	.822**	.689**	.406*	.529**	.549**	.502**	
	Sig. (2-tailed)	<.001	.523	<.001		<.001	<.001	.010	<.001	<.001	<.001	.023	.002	.001	.004	
	N	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	
Zn	Pearson Correlation	.929**	-.008	.977**	.884**	1	.938**	-.485**	.779**	.802**	.671**	.319	.608**	.446*	.516**	
	Sig. (2-tailed)	<.001	.964	<.001	<.001		<.001	.006	<.001	<.001	<.001	.080	<.001	.012	.003	
	N	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	
K	Pearson Correlation	.966**	-.124	.976**	.873**	.938**	1	-.670**	.847**	.896**	.722**	.416*	.722**	.588**	.657**	
	Sig. (2-tailed)	<.001	.506	<.001	<.001	<.001		<.001	<.001	<.001	<.001	.020	<.001	<.001	<.001	
	N	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	
F	Pearson Correlation	-.579**	.542**	-.571**	-.457**	-.485**	-.670**	1	-.638**	-.680**	-.310	-.317	-.560**	-.596**	-.793**	
	Sig. (2-tailed)	<.001	.002	<.001	.010	.006	<.001		<.001	<.001	.090	.082	.001	<.001	<.001	
	N	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	
Ca	Pearson Correlation	.804**	-.303	.840**	.861**	.779**	.847**	-.638**	1	.950**	.578**	.399*	.631**	.584**	.772**	
	Sig. (2-tailed)	<.001	.098	<.001	<.001	<.001	<.001	<.001		<.001	<.001	.026	<.001	<.001	<.001	
	N	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	
Fe	Pearson Correlation	.825**	-.322	.869**	.822**	.802**	.896**	-.680**	.950**	1	.639**	.423*	.712**	.582**	.744**	
	Sig. (2-tailed)	<.001	.077	<.001	<.001	<.001	<.001	<.001	<.001		<.001	.018	<.001	<.001	<.001	
	N	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	
S	Pearson Correlation	.698**	.232	.734**	.689**	.671**	.722**	-.310	.578**	.639**	1	.416*	.479**	.411*	.245	
	Sig. (2-tailed)	<.001	.208	<.001	<.001	<.001	<.001	.090	<.001	<.001		.020	.006	.021	.185	
	N	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	
Cl	Pearson Correlation	.429*	.298	.392*	.406*	.319	.416*	-.317	.399*	.423*	.416*	1	.370*	.154	.349	
	Sig. (2-tailed)	.016	.103	.029	.023	.080	.020	.082	.026	.018	.020		.040	.409	.054	
	N	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	
Cu	Pearson Correlation	.658**	-.224	.650**	.529**	.608**	.722**	-.560**	.631**	.712**	.479**	.370*	1	.376*	.480**	
	Sig. (2-tailed)	<.001	.226	<.001	.002	<.001	<.001	.001	<.001	<.001	<.001	.006	.040		.037	
	N	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	
P	Pearson Correlation	.570**	-.254	.539**	.549**	.446*	.588**	-.596**	.584**	.582**	.411*	.154	.376*	1	.499**	
	Sig. (2-tailed)	<.001	.168	.002	.001	.012	<.001	<.001	<.001	<.001	<.001	.021	.409	.037		
	N	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	
Mg	Pearson Correlation	.542**	-.628**	.569**	.502**	.516**	.657**	-.793**	.772**	.744**	.245	.349	.480**	.499**	1	
	Sig. (2-tailed)	.002	<.001	<.001	.004	.003	<.001	<.001	<.001	<.001	.185	.054	.006	.004		
	N	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	

\*\* . Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

\* . Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).